



# Mekaanisen kierrätyksen vaikutus HDPE:n prosessoitavuuteen

Isabella Björkqvist

OPINNÄYTETYÖ  
Huhtikuu 2019

Biotuote- ja prosessitekniikka  
Prosessitekniikka

## TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu  
Biotuote- ja prosessitekniikka  
Prosessitekniikka

BJÖRKQVIST, ISABELLA:

Mekaanisen kierrätyksen vaikutus HDPE:n prosessoitavuuteen

Opinnäytetyö 84 sivua, joista liitteitä 10 sivua  
Huhtikuu 2019

---

Opinnäytetyö on tehty Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy:n Materiaalien prosessointi ja kiertotalouden ratkaisut -tutkimusryhmässä Tampereella. Työ liittyy läheisesti VTT:n vuonna 2019 toteuttamaan investointiin, jonka tarkoituksena on parantaa Tampereella sijaitsevan polymeeri-pilot-tutkimusympäristön laitekantaa. Investoinnilla pyritään lisäämään erityisesti muovin mekaanisen kierrätyksen sekä siihen liittyvien kemiallisten prosessien kehittämisen tutkimusvalmiutta.

Opinnäytetyön tavoitteena oli eri menetelmin etsiä mekaanisen kierrätyksen vaikutusta kierrätettyjen muovipullojen korkeatiheyksisen polyeteenin (HDPE) prosessoitavuuteen, joka on oleellinen tieto polyeteenin kierrätyksen tehostamisen kannalta. HDPE on yksi muoviteollisuudessa yleisimmin käytetyistä muoviladuista, ja lisäksi polyeteenin (PE) kemialliset ominaisuudet mahdollistavat mm. reaktiivisen ekstruusion avulla tehtäviä polymeeriketjujen muokkauksia. Nämä seikat tekevät HDPE:n erityisen kiinnostavaksi VTT:n uudistetun tutkimusinfraan käytön kannalta.

Tässä opinnäytetyössä mekaanisen kierrätyksen vaikutuksia tutkittiin differentiaalisella pyyhkäisykalorimetrillä, sulaindeksilaitteella sekä kapillaarireometrillä. Tutkittavat HDPE-pullot rouhittiin, pestiin, kuivattiin sekä lopuksi ekstrudoitiin ja granuloiitiin seitsemässä peräkkäisessä syklissä mekaanista kierrätysprosessia simuloiden. Näytteet analysoitiin ja tuloksia verrattiin ennen simuloitua kierrätystä otettujen näytteiden tuloksiin.

Sulaindeksin mukaan HDPE:n viskositeetti kasvaa kierrätyskertojen myötä, ja myös kapillaarireometrillä tehdyt tutkimukset vahvistivat tätä tietoa. Differentiaalisella pyyhkäisykalorimetrillä tehtyjen hapetuksen kestävyystestien mukaan HDPE voi kestää noin kymmenen kierrätyskertaa ilman stabilointiaineiden lisäämistä.

Saadut tulokset palvelevat VTT:tä uusien tutkimuslaitteiden ominaisuuksien tarkemmassa määrittelyssä sekä tulevan tutkimustyön aloittamisessa. Opinnäytetyö vahvistaa ja täydentää kirjallisuudesta saatavia tietoja VTT:n tarvitsemalla tavalla.

---

HDPE, mekaaninen kierrätys, kiertotalous, prosessoitavuus

## ABSTRACT

Tampere University of Applied Sciences  
Bioproduct and Process Engineering  
Process Engineering

BJÖRKQVIST, ISABELLA:  
The Effect of Mechanical Recycling for Processability of HDPE

Bachelor's thesis 84 pages, appendices 10 pages  
April 2019

---

This thesis was commissioned by VTT Technical Research Centre of Finland Ltd and it was related to an investment carried out in 2019 targeted to improve the equipment of the polymer-pilot research environments located in the City of Tampere in Southern Finland. The goal of the investment is to increase the readiness of research regarding the mechanical recycling of thermoplastics and improve the R&D facilities for the related chemical processes.

The purpose of this thesis was to identify the effects of mechanical recycling on the processability of High-density polyethylene (HDPE) from detergent bottles. This is an essential question when optimizing recycling of polyethylene. HDPE is one of the most common plastic used in the plastic industry. Furthermore, polyethylene has characteristic chemical features that are enabling, for example, the modifying of a polymer chain carried out with reactive extrusion. These qualities make HDPE especially interesting in the use of renewed development infrastructure.

In this thesis the effects of mechanical recycling were studied with differential scanning calorimetry, melt flow indexer and capillary rheometer. HDPE bottles under investigation were milled, washed, dried, and then extruded and granulated in seven consecutive cycles, simulating the actual mechanical recycling process. Samples were then analysed, and the results compared with the results of the non-recycled samples taken before simulation.

According to the melt flow index, the viscosity of HDPE increases with the increasing number of extrusion cycles and this was supported by measurements with capillary rheometer. Oxidation induction time indicated that HDPE can be recycled approximately ten times without adding stabilisers.

The results are helping VTT to define the more specific features to the new research equipments as well as to start the future research work. The thesis also strengthens and complements the information found from literature, benefiting VTT.

## SISÄLLYS

|   |  |    |
|---|--|----|
| 1 | JOHDANTO.....  | 7  |
| 2 | MUOVIEEN KIEROTALOUS .....                                   | 8  |
|   | 2.1 Muovien tuotanto ja muovijäte.....                       | 8  |
|   | 2.2 Euroopan muovistrategia ja muovitiekartta Suomelle ..... | 10 |
|   | 2.3 Kiertotalouden tavoite .....                             | 12 |
| 3 | MEKAANINEN KIERRÄTYS.....                                    | 13 |
|   | 3.1 Materiaalikierrätys.....                                 | 13 |
|   | 3.2 Mekaaniset työvaiheet ja sulaprosessointi .....          | 14 |
|   | 3.2.1 Rouhinta.....  | 15 |
|   | 3.2.2 Pesu ja kuivaus .....                                  | 15 |
|   | 3.2.3 Tunnistaminen ja lajittelu .....                       | 16 |
|   | 3.2.4 Ekstruusio ja uudelleengranulointi .....               | 17 |
|   | 3.3 Prosessointiin liittyvät haasteet .....                  | 19 |
| 4 | HDPE .....   | 20 |
|   | 4.1 Valmistus .....  | 20 |
|   | 4.2 Kiteisyys.....   | 21 |
|   | 4.3 Keskimääräinen moolimassa ja moolimassajakauma.....      | 23 |
|   | 4.4 Ominaisuudet.....  | 24 |
|   | 4.5 Prosessointi .....                                       | 26 |
|   | 4.6 Lisäaineet .....   | 27 |
|   | 4.7 Käyttökohteet.....                                       | 28 |
| 5 | MITTAUSMENETELMÄT.....                                       | 29 |
|   | 5.1 DSC .....  | 29 |
|   | 5.1.1 Sulamispiste .....                                     | 32 |
|   | 5.1.2 Kiteytymisaste .....                                   | 33 |
|   | 5.2 OIT.....   | 34 |
|   | 5.3 Sulaindeksi .....  | 36 |
|   | 5.4 Kapillaarireometri .....                                 | 37 |
| 6 | SIMULOITU KIERRÄTYS.....                                     | 40 |
|   | 6.1 Jakeiden muodostaminen ja esikäsittely .....             | 40 |
|   | 6.2 Rouhinta .....   | 41 |
|   | 6.3 Pesu ja kuivaus.....                                     | 43 |
|   | 6.4 Seulonta.....  | 44 |
|   | 6.5 Ekstruusio ja granulointi .....                          | 44 |
| 7 | KOEJÄRJESTELYT.....  | 46 |
|   | 7.1 DSC .....  | 46 |

|   |    |
|---|----|
| 7.2 OIT.....  | 49 |
| 7.3 Sulaindeksi .....   | 51 |
| 7.4 Kapillaarireometria .....   | 53 |
| 8 MITTAUSTULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU .....                            | 55 |
| 8.1 DSC .....   | 55 |
| 8.2 OIT.....  | 58 |
| 8.2.1 Uunivanhennus .....   | 58 |
| 8.2.2 Kierrätys .....   | 61 |
| 8.3 Sulaindeksi .....   | 63 |
| 8.4 Kapillaarireometria .....   | 67 |
| 9 JOHTOPÄÄTÖKSET .....  | 69 |
| LÄHTEET .....   | 71 |
| LIITTEET .....  | 75 |
| Liite 1. DSC-näytteiden massat.....                                     | 75 |
| Liite 2. OIT-näytteiden massat .....                                    | 76 |
| Liite 3. Kierrättämättömien jakeiden MFI-näytteiden massat .....        | 80 |
| Liite 4. Kierrätettyjen jakeiden MFI-näytteiden massat ja MFI-arvot ... | 81 |

## LYHENTEET JA TERMIT

|                 |  |
|-----------------|--|
| $C_p$           | lämpökapasiteetti, J/g°C   |
| $dq/dt$         | lämmön muutosnopeus, mW  |
| $m$             | keskiarvomassa, g  |
| $M$             | moolimassa, g/mol  |
| $M_k$           | kuormitus, kg  |
| $S$             | vertailuaika, 600 s  |
| $t$             | valumisaika, s   |
| $T$             | lämpötila, °C  |
| $T_g$           | lasinsiirtymälämpötila, °C   |
| $T_m$           | sulamislämpötila, °C   |
| $\Delta P$      | tehokompensaatio, mW   |
| $\Delta T$      | lämpötilaero, °C   |
| $\pi$ -sidos    | p-orbitaaleilla olevien elektronien pariutumisen muodostuva kaksoissidoksen toinen sidos (piisidos)  |
| $\sigma$ -sidos | hiiliatomin hybridiorbitaaleilla olevien elektronien pariutumisen muodostuva yksinkertainen sigmasidos, joka muodostaa kaksoissidoksen toisen sidoksen |
| <b>DSC</b>      | differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri (Differential Scanning Calorimetry)   |
| <b>HDPE</b>     | korkeatiheyspolyeteeni (High-density polyethylene)   |
| <b>LDPE</b>     | pieniheyspolyeteeni (Low-density polyethylene)   |
| <b>LLDPE</b>    | lineaarinen pieniheyspolyeteeni (Linear low-density polyethylene)  |
| <b>MDPE</b>     | keskitiheyspolyeteeni (Medium-density polyethylene)  |
| <b>MFI</b>      | sulaindeksi (Melt Flow Index), g/10min   |
| <b>O</b>        | muut (Others)  |
| <b>OIT</b>      | aika, jonka materiaali kestää hapetusta (Oxidation Induction Time), min  |
| <b>PET</b>      | polyteenitereftalaatti (Polyethylene terephthalate)  |
| <b>PP</b>       | polypropeeni (Polypropylene)   |
| <b>PS</b>       | polystyreeni (Polystyrene)   |
| <b>PVC</b>      | polyvinyylikloridi (Polyvinyl chloride)  |

## 1 JOHDANTO

Muovin ominaisuudet, kuten keveys, kestävyys ja muokattavuus, tekevät muovista materiaalina lähes yliveraisen ja muovimateriaalien käytön kehittyminen onkin ollut muovin teollistumisesta lähtien ainutlaatuista. Muovia on joka puolella ympärillämme – niin hyvässä kuin pahassakin.

Ominaisuudet, jotka tekevät muovista yliveraisen, tekevät siitä samalla myös ongelmallisen, sillä luontoon joutuessaan muovi joko hajoaa hyvin hitaasti tai ei lainkaan. Tämä näkyy erityisesti roskaantumisenä, josta merten kasvavat muovilautat kertovat karua totuuttaan.

Nykyistä tehokkaampi muovin kierrätys ja muovin arvoketjun osallistaminen kiertotalouteen on yksi lyhyen aikavälin tavoitteista ympäristövaikutusten ratkaisemiseksi. Tehokkaamman kierrätyksen toteuttamiseksi tarvitaan tutkimusta, tuotekehitystä sekä uutta teknologiaa.

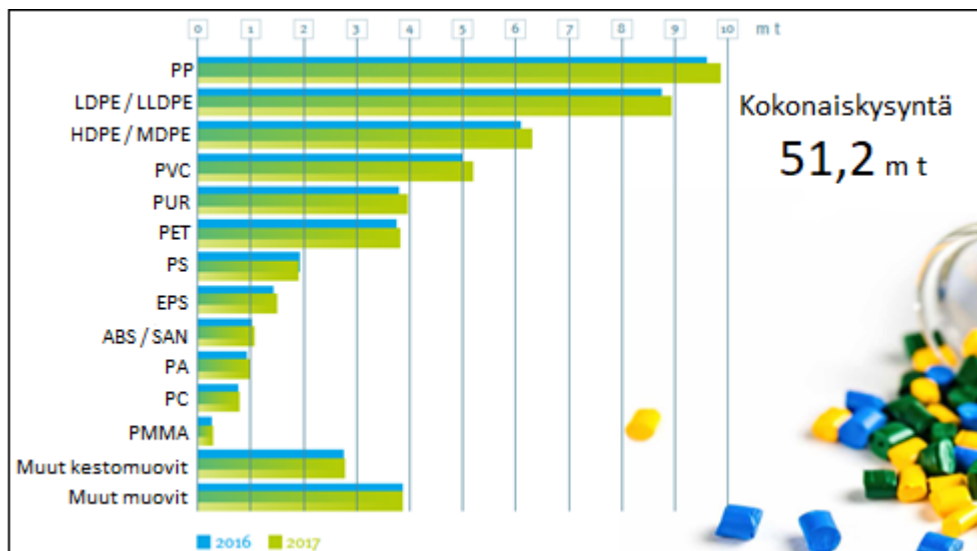
Tämän työn tarkoituksena on eri menetelmin selvittää, vahvistaako työssä saadut tutkimustulokset kirjallisuudesta löytyvää tietoutta mekaanisen kierrätyksen vaikutuksesta HDPE:n prosessoitavuuteen. Aihe on ajankohtainen ja mielenkiintoinen, sillä mekaaninen kierrätys on tällä hetkellä ensisijainen kierrätysmuoto muovijätteelle ja HDPE on yksi yleisimmin käytetyistä muovilaaduista.

Eriyisen mielenkiinnon kohteena on vuonna 2016 Journal of Applied Polymer Science -julkaisussa olleen tutkimuksen tulokset, jossa Mylläri ym. tutkivat pesuaine-epäpuhtauksien vaikutuksia kierrätettävään HDPE:hen ja sen ominaisuuksiin toistuvan prosessoinnin jälkeen. Samoin samassa julkaisussa vuonna 2009 olleen Strömbergin ja Karlssonin tutkimuksen tulokset, jossa suunniteltiin testi-protokollaa mallintamaan polyeteenien ja polypropeenien heikentymistä käyttöä ja kierrätyksen aikana.

## 2 MUOVIEEN KIERTOTALOUS

### 2.1 Muovien tuotanto ja muovijäte

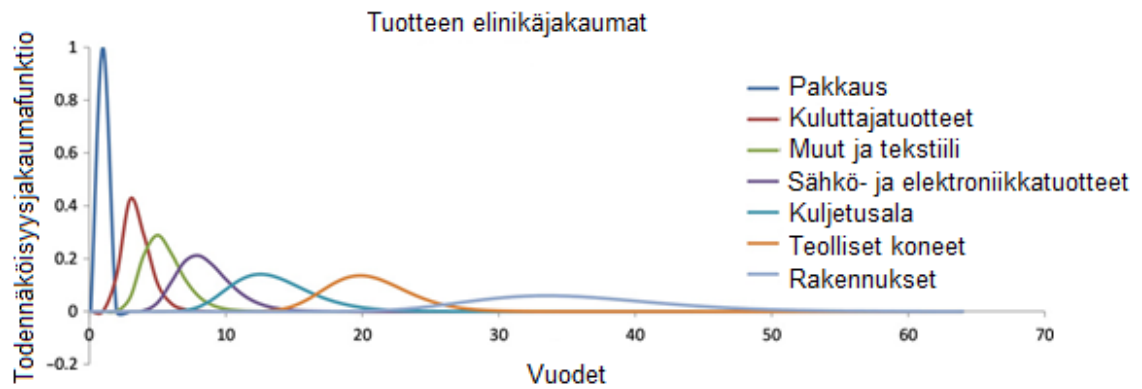
Muovia tuotettiin vuonna 2017 maailmanlaajuisesti noin 350 miljoonaa tonnia, josta Euroopan osuus oli lähes 65 miljoonaa tonnia. Kasvua tuotannossa oli edellisvuoteen verrattuna maailmanlaajuisesti noin 3,9 % ja Euroopassa 7,3 %. Kokonaiskysyntää muoville Euroopassa vuonna 2017 oli yli 51 miljoonaa tonnia, pakkaustoimialan muodostaessa tästä suurimman osuuden (39,7 %). Kuviosta 1 nähdään, että muovilaaduista kysytyimpiä olivat vuonna 2017 polypropeeni (PP) sekä erilaiset polyeteenit (LDPE, LLDPE, HDPE, MDPE), kuten edellisenäkin vuonna. (Plastics Europe 2018a, 18, 24–25.)



KUVIO 1. Kysytyimmät muovilaadut 2016 ja 2017 (Plastics Europe 2018a, 25, muokattu)

Muovituotteiden elinkaaret vaihtelevat pakkausteollisuuden muutaman päivän tai kuukauden elinkaaren omaavista tuotteista rakennusteollisuuden jopa yli 50 vuoden elinkaaren omaaviin tuotteisiin (Geyer, Jambeck & Law 2017, 1–2), jota kuvio 2 havainnollistaa. Tämän vuoksi muodostuvaa muovijättemäärää ei voida verrata saman vuoden muovien tuotantoon tai kulutukseen (Plastics Europe 2018a, 31), aiempina vuosina valmistettujen pitkäikäisten muovien päättyessä nykyisiin muovijätevirtoihin.

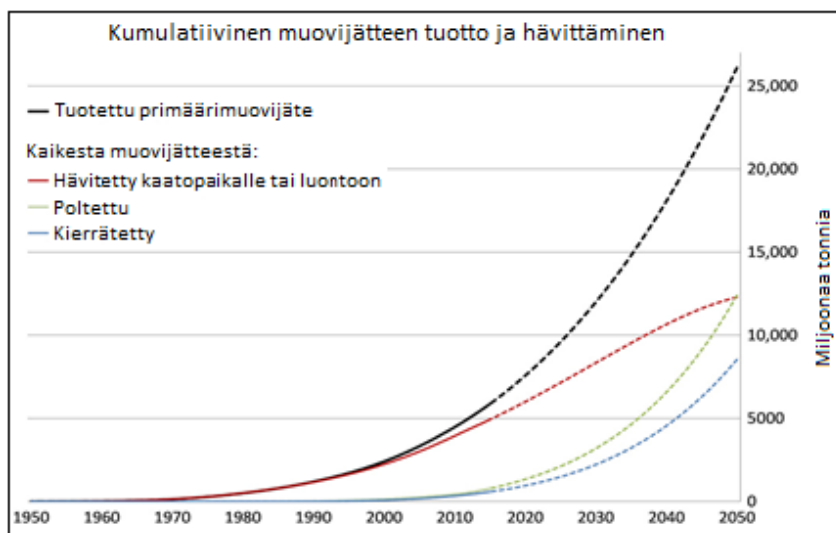




KUVIO 2. Muovin käyttöiän jakaumat (Geyer ym. 2017, 2, muokattu)

Muovituotteiden suurin markkina-alue on pakkauksissa, sovelluksissa, joiden kasvua on kiihdyttänyt maailmanlaajuinen siirtyminen uudelleenkäytettävistä pakkauksista kertakäyttöisiin pakkauksiin (Geyer ym. 2017, 1). Muovituotteista onkin arviolta noin puolet lyhytikäisiä, niin sanotusti kerran käytettäviä tuotteita, jotka päätyvät nopeasti jätteeksi (Hopewell, Dvorak & Kosior 2009, 2115.)

Mikäli muovijätteen muodostuminen noudattaa jatkossakin samaa trendiä kuin se on tehnyt 1950-luvulta lähtien, tuotetaan primäärimuovijätettä, eli neitseellisestä materiaalista valmistetuista tuotteista aiheutunutta muovijätettä, vuoteen 2050 mennessä 26 miljardia tonnia (kuvio 3). Kaikesta muovijätteestä kuvion 3 mukaan 9 miljardia tonnia tullaan kierrättämään, 12 miljardia tonnia tullaan polttamaan ja 12 miljardia tonnia päätyy kaatopaikoille tai luontoon. (Geyer ym. 2017, 3.)

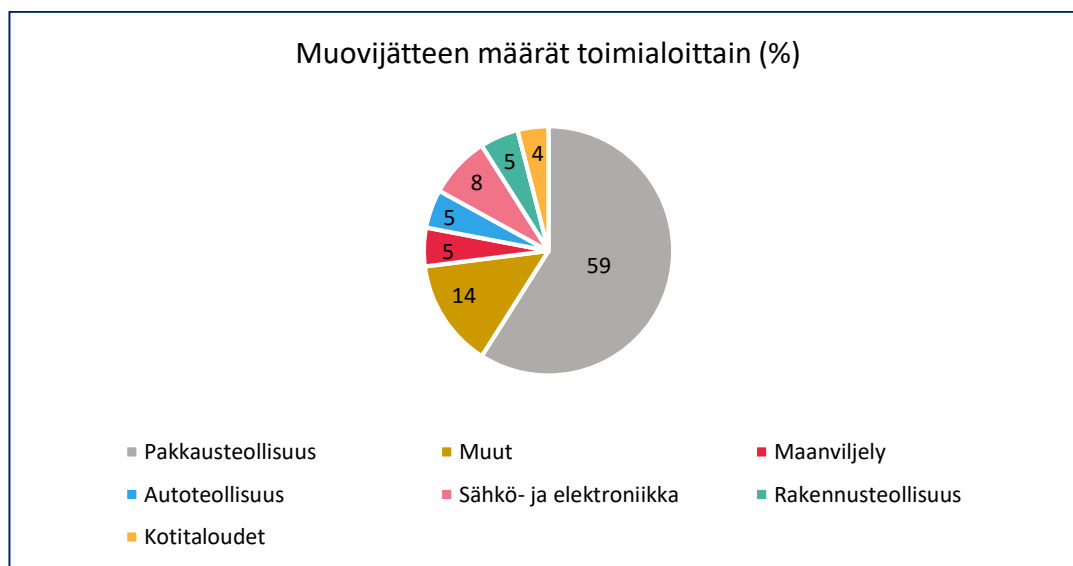


KUVIO 3. Kumulatiivinen muovijätteen tuotanto ja hävitys (Geyer ym. 2017, 3, muokattu)

Muovijätettä päätyy vuosittain miljoonia tonneja meriin. Alhainen muovin keräyksen, uudelleenkäytön ja kierrätyksen aste, tuotteiden kulumisen mikromuovipäästöt sekä usein puutteelliset jätteenhävitystoimenpiteet ovatkin johtamassa tilanteeseen, jolla on kauaskantoisia vaikutuksia. (ten Brink ym. 2018, 1.)

## 2.2 Euroopan muovistrategia ja muovitiekartta Suomelle

Euroopan komissio hyväksyi EU:n toimintasuunnitelman kiertotaloudelle joulukuussa 2015. Toimintasuunnitelma identifioi muovit kiertotalouden avaintekijöiksi ja sitoutti valmistamaan strategian osoittamaan muovien muodostaman arvoketjun haasteet sekä ottamaan huomioon muovien koko elinkaaren. Vuonna 2017 komissio vahvisti, että se keskittyisi muovien tuotantoon ja käyttöön sekä toimisi kohti tavoitetta, joka velvoittaa kaikkien muovipakkausten olevan helposti kierrätettävissä vuoteen 2030 mennessä, onhan pakkausteollisuus suurin muovijätteen tuottaja. (European Commission n.d., 5–6.) Kuvioista 4 nähdään muovijätteen määrät toimialoittain.



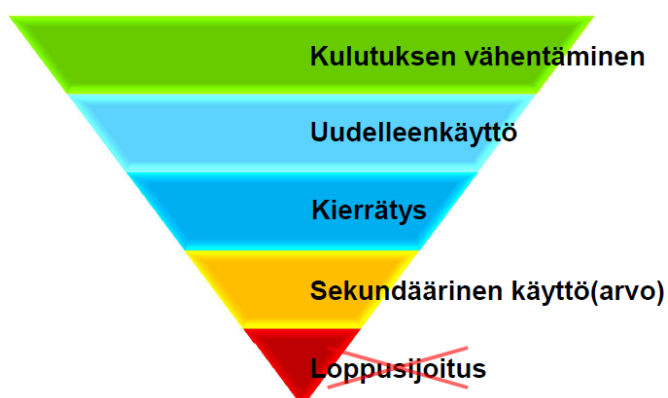
KUVIO 4. Muovijätteen määrät toimialoittain vuonna 2015 (European Commission n.d., 6, muokattu)

Tammikuussa 2018 julkaistun muovistrategian visiossa muovit ja muovia sisältävät tuotteet suunnitellaan kestävämmiksi, uudelleenkäytettäviksi ja korkealaatui-

sen kierrätyksen mahdollistaviksi. Strategia asettaa useita tavoitteita tapahtuvaksi vuoteen 2030 mennessä: muovipakkaukset ovat joko uudelleenkäytettäviä tai voidaan kierrättää kustannustehokkaasti, yli puolet Euroopassa syntyneestä muovijätteenä kierrätetään, lajittelu- ja kierrätyskapasiteetti nelinkertaistuu vuodesta 2015, johtaen 200 000 uuden työpaikan syntyyn Euroopan alueella ja kierrätysmuovista tulee arvokasta raaka-ainetta teollisuudelle. Lisäksi strategian visiossa lisääntynyt muovien kierrätys auttaa muun muassa vähentämään Euroopan riippuvuutta tuodusta fossiilisesta polttoaineesta sekä alentamaan hiilidioksidipäästöjä, mikä on linjassaan Pariisin ilmastopöytäkirjan sitoutumisen kanssa. (European Commission n.d., 9.)

Ympäristöministeriön asettama työryhmä laati muovistrategian jänjäljissä Suomelle muovitiekartan, joka luovutettiin lokakuussa 2018 ministeri Tiilikaiselle (Ympäristöministeriö 2018). Muovitiekarttaan on koottu Euroopan muovistrategian tavoin konkreettisia toimia, joilla strategian visioista saataisiin kiertotalouden todellisuutta. Lyhyellä aikavälillä odotukset kohdistuvat muovitiekartan mukaan muovien nykyistä tehokkaampaan kierrätykseen (Muovitiekartta Suomelle n.d., 8).

Muovitiekartan sanoma ”vähennä ja välttä, kierrätä ja korvaa” muistuttaa myös eurooppalaisesta jätehierarkiasta (kuvio 5). Hierarkian mukaan ensisijaisesti tulee pyrkiä kulutuksen vähentämiseen. Ennen kierrätystä tulisi tuote pyrkiä käyttämään uudelleen ilman muokkausta, joko siinä tarkoituksessa johon tuote on alun perin tarkoitettukin, tai löytämällä tuotteelle uusi käyttökohde. Viimeisenä vaihtoehtona hierarkian mukaan on jätteen hyödyntäminen energiana. Vuodesta 2016 lähtien muovipakkausten vieminen kaatopaikalle on ollut kiellettyä (Jenytin 2018).



KUVIO 5. Eurooppalainen jätehierarkia (VTT 2016a)

## 2.3 Kiertotalouden tavoite

Muovien kiertotaloudessa huomioidaan materiaalien ja tuotteiden koko elinkaari. Fossiiliset raaka-aineet pyritään korvaamaan kestäväillä ja uusiutuvilla vaihtoehdoilla (Muovitiekartta Suomelle n.d., 6). Tuotteen suunnittelussa kiinnitetään huomiota siihen, että materiaalit ovat erotettavissa ja kierrätettävissä, sen lisäksi että suunnitellut tuotteet ovat kestäviä. Tuotannossa pyritään käyttämään uusiutuvaa energiaa. (Sitran selvityksiä 84 2014, 4.) Käyttöikänsä päätepisteessä tuotteet joko korjataan tai käytetään uudelleen. Jäte nähdään uutena materiaalina, joka sijoitetaan takaisin kiertotalouteen. (Plastics Europe 2018b, 5.) Tavoitteena on, että tuotteet pysyvät niin käytössä kuin kierrossakin mahdollisimman pitkään ja jätettä syntyy mahdollisimman vähän (Sitran selvityksiä 84 2014, 4–5).

Kuviossa 6 on esitetty Euroopan komission julkaisema virallinen toimintamalli kiertotaloudelle. Kuten kuvioista voidaan havaita, kiertotalouden toteutumiseen tarvitaan kaikkien arvoketjun osien yhteistyötä.

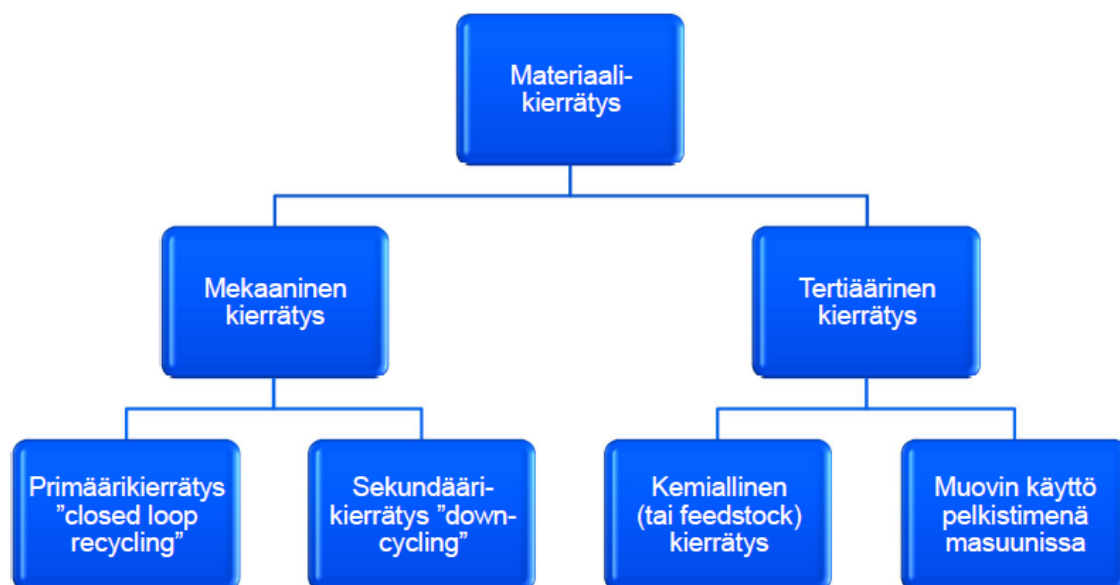


KUVIO 6. Kiertotalouden toimintamalli (Euroopan parlamentti 2018)

### 3 MEKAANINEN KIERRÄTYS

#### 3.1 Materiaalikierrätys

Muovijätteen ensisijaisena kierrätysmuotona on kierrätys materiaalina, eli mekaaninen kierrätys, joka jaetaan primääriseen- ja sekundääriseen kierrätykseen. Tertiäärinen kierrätys tarkoittaa kemiallista kierrätystä (feedstock recycling), jossa polymeeri puretaan kemiallisella reaktiolla monomeereiksi tai muiksi hyödynnettäviksi kemiallisiksi yhdisteiksi. Myös muovin käyttö pelkistimenä masuunissa luokitellaan tertiääriseksi kierrätykseksi. Muovien materiaalikierrätys on esitetty kuviossa 7.



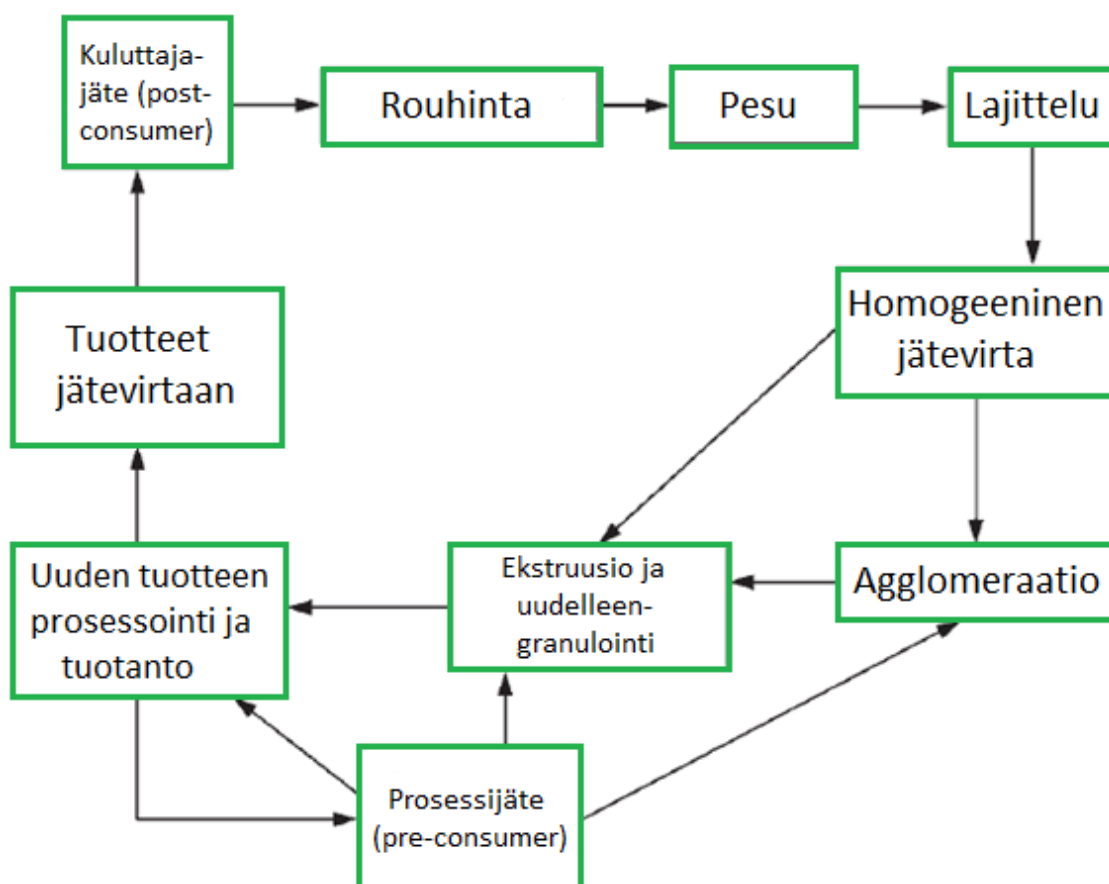
KUVIO 7. Muovien materiaalikierrätys (VTT 2016b)

Mekaanisen kierrätyksen primäärikierrätys on niin sanottua suljettua kierrätystä (closed-loop recycling), jossa muovijäte ARVI-raportin mukaan "käytetään uudelleen sellaisenaan tai alkuperäisen tarkoituksen raaka-aineena ilman arvon menetyttä" (Eskelinen, Haavisto, Salmenperä & Dahlbo 2016, 19). Primäärikierrätys kohdistuu lähinnä tuotannon sivuvirroista (pre-consumer) syntyvään teollisuuden prosessijätteeseen, joka on puhdasta ja jonka koostumus tunnetaan (Punkkinen ym. 2011, 14).

Sekundäärikierrätyksellä tarkoitetaan yleensä kuluttajilta peräisin olevan (post-consumer) jätteen avointa kierrätystä (open-loop), jota tämä opinnäytetyö käsittelee. Kuluttajilta peräisin oleva muovijäte on usein sekalaista, likaista ja jätevirrat ovat pieniä. Kuviossa 7 mainittu down-cycling-termi viittaakin sekundäärikierrätyksestä saatavan raaka-aineen johtavan laadultaan ja käytöltään vähäarvoisempiin tuotteisiin (Myllymaa ym. 2008, 13).

### 3.2 Mekaaniset työvaiheet ja sulaprosessointi

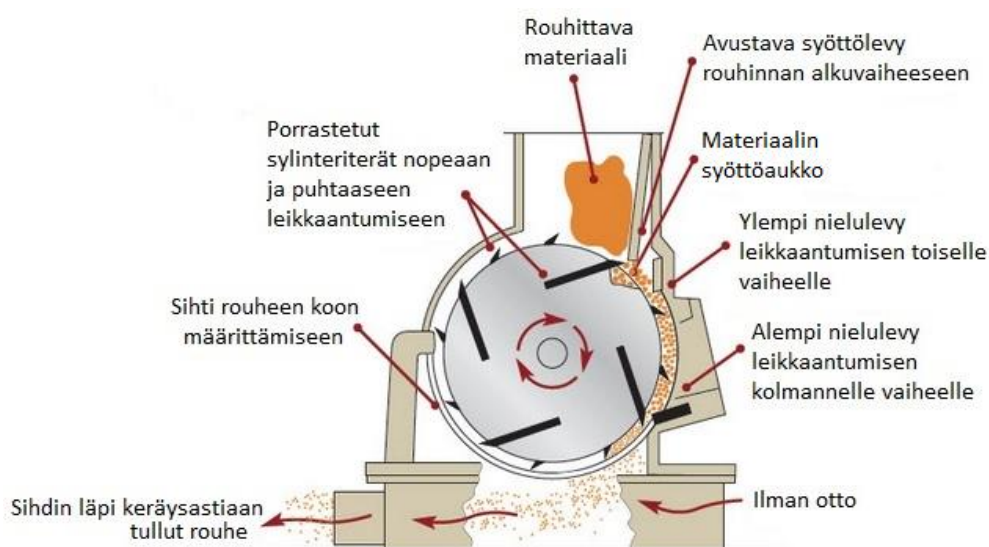
Kuviossa 8 on esitetty mekaanisen kierrätysprosessin vaiheet vaihtoehtoisesti niin primääri- kuin sekundäärikierrätyksellekin. Mekaaninen käsittely (rouhinta, pesu ja lajittelu) homogenisoi ja muokkaa materiaalia sulaprosessointia (ekstruusio ja uudelleengranulointi sekä uuden tuotteen prosessointi) varten (Goodship 2007, 54). Tässä työssä keskitytään mekaanisen kierrätysprosessin vaiheista mekaaniseen käsittelyyn sekä sulaprosessoinnista ekstruusioon ja uudelleengranulointiin.



KUVIO 8. Mekaanisen kierrätysprosessin vaiheet (Goodship 2007, 54, muokattu)

### 3.2.1 Rouhinta

Materiaalin koon pienentäminen on usein välttämätöntä jatkoprosesointia varten. Koon pienentäminen on kaksivaiheinen prosessi. Ensimmäisessä vaiheessa tuotetaan silppureilla noin 25–50 mm:n kokoisia paloja, jotka voidaan toisessa vaiheessa rouhia. Rouhimiseen käytetään yleisimmin yksinkertaista rouhinta, jossa on roottori, sylinteriteriä, jotka pyörivät sylinterin mukana, jauhinkammio sekä sihti. Materiaali leikkaantuu pieneksi rouheeksi sylinteriterien ja niin sanottujen nielulevyjen välissä. Sihdin reikien koko määrittää rouheen koon, tyypillisesti reiät ovat kooltaan noin 5 mm x 5 mm. (Goodship 2007, 55.) Kuviossa 9 on tyypillisen rouhimen havainnekuva.



KUVIO 9. Rouhimen havainnekuva (Jordan Reduction Solutions 2019, muokattu)

Rouhimisessa kitkan vaikutuksesta syntyvä lämpö on tärkeää siirtää pois teriltä, jotta rouhittavan muovin lämpötila ei nouse liian korkeaksi. Tähän voidaan käyttää huippuimuria, joka myös auttaa siirtämään rouhittua materiaalia jauhinkammioista sihdin läpi keräysastiaan (Goodship 2007, 55).

### 3.2.2 Pesu ja kuivaus

Materiaali tulee pestä lian ja muiden muovijätteessä olevien jäännösten poistamiseksi (Goodship 2007, 55). Pesuun voidaan käyttää kuumaa tai kylmää vettä, joka yleensä on liikkeessä, ja jossa voi olla pesuainetta tai emästä (Villanueva &

Eder 2014, 52). Pesu kasvattaa muovien puhtautta ja joissakin tapauksissa parantaa muiden prosessien, kuten lajittelun, tehokkuutta. Perusperiaatteena on, että lian täytyy muodostaa voimakkaampi sidos pesuaineeseen kuin muoviin, jotta se irtoaa. Pesu irrottaa myös etikettejä ja vesiliukoisia liimajäänteitä. (Goodship 2007, 55.)

Pesu voi tapahtua rouhinnan jälkeen, mutta myös muussa vaiheessa kierrätysprosessia. Prosessi saattaa sisältää myös pesua edesauttavia toimintoja, esimerkiksi merkärouhintana tehtävä materiaalin pienennys. Pesu ei kuitenkaan aina ole tarpeen ja joissakin tapauksissa se voidaan myös jättää väliin. (Viljanueva & Eder 2014, 52.)

Pesun jälkeen materiaali täytyy kuivata. Kuivaamiseen käytetyt menetelmät voidaan jakaa termisiin ja mekaanisiin kuivausmenetelmiin. Mekaanisena menetelmänä voidaan käyttää esimerkiksi liukuhihnaa ja painovoiman vaikutusta, jonka johdosta neste valuu hihnalla materiaalista pois. Termiset menetelmät puolestaan käyttävät kuumaa ilmaa rouheen kuivattamiseen. (Goodship 2007, 55.)

### **3.2.3 Tunnistaminen ja lajittelu**








Muovijätteen lajittelussa muovin seasta poistetaan muut materiaalit, kuten metallit. Tämän lisäksi muovilaadut erotetaan toisistaan. Muovien materiaalimerkit ovat pakkausteollisuuden tuotteissa pakollisia ja niiden perusteella muovilaadut voidaan erottaa toisistaan manuaalisesti. Koneellinen muovilaatujen erottelu perustuu muovien erilaisiin ominaisuuksiin. Manuaalisessa erottelussa teknologian tarve on vähäinen, mutta työvoimaa tarvitaan paljon, mikä nostaa paitsi menetelmän hintaa, altistaa myös virheille. Koneellinen erottelu perustuu muun muassa muovien alkuainekoostumukseen, tiheyteen sekä optisiin- sähköisiin- ja kemiallisiin ominaisuuksiin. (Goodship 2007, 56–58.)

Taulukossa 1 on esitetty muovien materiaalimerkit, jotka kertovat mistä muovista tuote on valmistettu. Materiaalimerkin 7 omaavat muovit ovat joko yhdistelmämuoveja tai muita kuin merkeillä 1–6 esiintyviä muoveja. Materiaalimerkki ei ta-



kaa keräykseen jätetyn kuluttajamuovin päättymistä kierrätykseen, mutta hyötykäyttöön kerätyt muovit kuitenkin päätyvät. Suomessa muovipakkausten keräykseen kelpaavat kaikki muut laadut paitsi numerolla kolme merkitty PVC. (Suomen Uusiomuovi Oy n.d.)

TAULUKKO 1. Muovien materiaalimerkit (Suomen Uusiomuovi Oy n.d., muokattu)

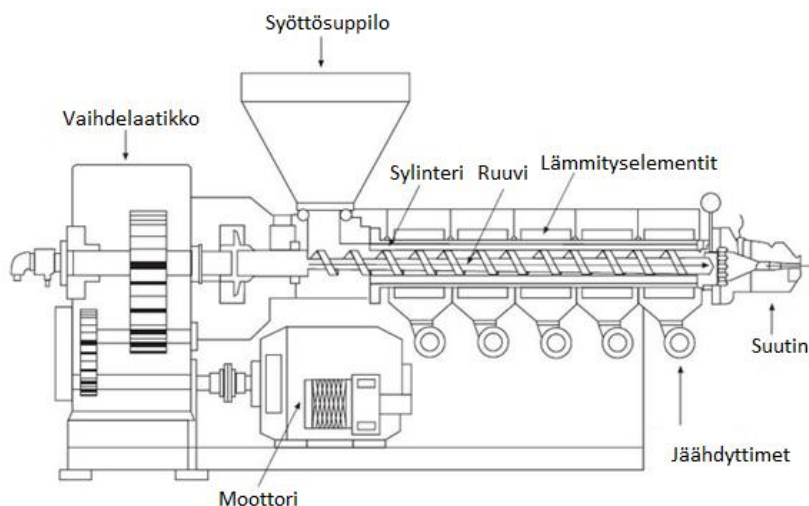
| Materiaali              | Materiaalimerkki  |
|-------------------------|---|
| Polyeteenitereftalaatti |  1<br>PET    |
| Korkeatiheyspolyeteeni  |  2<br>HDPE   |
| Polyvinyylikloridi      |  3<br>PVC   |
| Pientiheyspolyeteeni    |  4<br>LDPE |
| Polypropeeni            |  5<br>PP   |
| Polystyreeni            |  6<br>PS   |
| Muut                    |  7<br>0    |

### 3.2.4 Ekstruusio ja uudelleengranulointi

Ekstruusiossa eli suulakepuristuksessa rouhitusta materiaalista valmistetaan jatkuva polymeerirata. Materiaali syötetään syöttösuppiloon, josta se siirtyy sylinteriin, jossa pyörivä ruuvi tiivistää, sulattaa, homogenisoi ja kuljettaa materiaalia, puristaen muovisulan lopulta ulos suuttimesta. Ruuveja voi olla sylinterissä yksi tai kaksi. (Seppälä 1997, 242.) Kaksiruuvikoneilla on mahdollista saada aikaan

parempi sekoitus kuin yksiruuvikoneilla, minkä johdosta kaksiruuvikoneiden käyttö on yleistä.

Kuviossa 10 on esitetty yksiruuviekstruuderin rakenne. Sylinteriä ympäröivillä lämmityselementeillä voidaan säätää haluttu lämpötilaprofiili (Seppälä 1997, 243).



KUVIO 10. Yksiruuviekstruuderin rakenne (Azo Materials 2017, muokattu)

Eniten käytettyjä granulointitekniikoita ovat nauhagranulointi ja vedenalainen granulointi. Nauhagranuloinnissa muovisula vedetään ekstruuderin suulakkeelta nauhaksi, joka vesialtaassa tapahtuvan jäähtymisen ja jähmettymisen jälkeen leikataan granulaateiksi. Vedenalaisessa granuloinnissa ekstruuderin suutin on kokonaan veden alla, jolloin muovisula jähmettyy ja jäähtyy heti veteen joutuessaan ja suuttimeen liitetyt leikkurit granuloivat muovisulan välittömästi. (Free 2006, 42.)

Nauhagranuloinnissa muovinauha kuivataan ennen granulointia, vedenalaisessa granuloinnissa kuivaus tapahtuu granuloinnin jälkeen. Ennen pakkausta granulaatit vielä seulotaan vääränkokoisten granulaattien poistamiseksi. (Free 2006, 42.)

### 3.3 Prosessointiin liittyvät haasteet

Prosessointia varten kierrätettävän muovin tulisi olla homogeenista, vain yhtä muovilaatua sisältävää muovia, johtuen muovilaatujen erilaisista sulamispisteistä. Tämä näkyy erityisesti ekstruusiossa: mikäli ekstrudoitava muovi sisältää useita muovilaatuja, voi tämä johtaa siihen, että ekstruusiolämpötilassa osa polymeereistä ei vielä edes sula, kun osa alkaa jo hajota. Ekstruusiotä hankaloittaa lisäksi eri muovien sekoittumattomuus toisiinsa sulatilassa. (Hiljanen 2014, 27.)

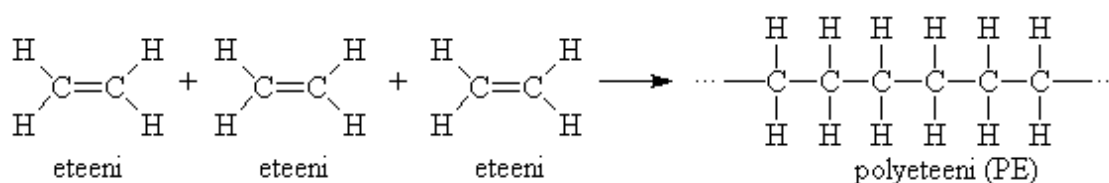
Oman haasteensa prosessoinnille aiheuttaa kierrätysmuovin epäpuhtaudet, jotka voivat olla esimerkiksi likaa, liimajäänteitä, painovärejä tai etikettejä. Nämä voivat aiheuttaa prosessilaitteiden likaantumista tai jopa rikkoutumista, johtaen mahdollisiin tuotannon viiveisiin ja seisokkeihin, kun laitteita puhdistetaan tai korjataan. (Hiljanen 2014, 28.)

## 4 HDPE

### 4.1 Valmistus

Nykypäivän muovit ovat synteettisiä polymeerejä, makromolekyylejä, jotka koostuvat vähintään tuhannesta toistuvasta yksiköstä, monomeerista. Homopolymeerit sisältävät ainoastaan yhdenlaisia monomeereja, kopolymeerit puolestaan useita erilaisia. Monomeerit ovat liittyneet toisiinsa joko additio- tai kondensatiopolymerisaation tuloksena. (Bruder 2016; Science History Institute 2019.)

Polyeteeniä valmistetaan additiopolymerisaatiolla eteenimonomeereista. Eteeni, molekyylikaavaltaan  $C_2H_4$ , on pieni tyydyttymätön kaasumolekyyli, joka sisältää hiiliatomien välillä kaksoissidoksen, joista toinen on  $\pi$ -sidos ja toinen  $\sigma$ -sidos. Heikompana ja reaktiivisempänä sidoksena  $\pi$ -sidos katkeaa additioreaktiossa, jolloin eteenimolekyylit voivat liittyä toisiinsa lujin kovalenttisin  $\sigma$ -sidoksin. Reaktio tarvitsee tapahtuakseen katalyyttiä (Ziegler-Natta), korkeaa painetta ja lämpötilaa. (Opetushallitus n.d.; Peda.net n.d.; Peda.net 2016, 1.) Kuviossa 11 on esitetty eteenin polymeroitumisreaktio kiinteäksi polyeteeniksi.



KUVIO 11. Eteenin polymeroitumisreaktio (Opetushallitus n.d.)

Polymerointiolosuhteita muuttamalla voidaan vaikuttaa syntyvän polymeerin ominaisuuksiin. Näin saadaan tuotettua useita erilaisia polyeteenilaatuja, jotka jaotellaan tiheyden mukaan kolmeen pääryhmään: pientiheyspolyeteeniksi (LDPE), keskitiheyspolyeteeniksi (MDPE) ja korkeatiheyspolyeteeniksi (HDPE). (Seppälä 1997, 129.) Taulukosta 2 nähdään näiden pääryhmien polyeteenilaadut tiheyksiin. Polyeteenilaatujen tiheyksien arvot vaihtelevat lähteestä riippuen ja jopa saman lähteen sisällä, joten raja polyeteenien tiheyksien välillä on eräänlainen veteen piirretty viiva.

TAULUKKO 2. Polyeteenilaatujen pääryhmät (Seppälä 1997, 129, muokattu)

| Polyeteenilaatu              | Tiheys (g/cm <sup>3</sup> ) |
|------------------------------|-----------------------------|
| Pientiheyspolyeteeni, LDPE   | 0,910–0,925                 |
| Keskitiheyspolyeteeni, MDPE  | 0,926–0,940                 |
| Korkeatiheyspolyeteeni, HDPE | 0,941–0,965                 |

HDPE:tä saadaan valmistettua laskemalla eteenin additioreaktion paine alle 200 barin ja HDPE:tä kutsutaankin myös matalapainepolyeteeniksi korkeatiheyspolyeteenin rinnalla. Valmistusprosessien päämenetelmiä HDPE:lle on neljä, joista jokaisessa on erilaiset reaktio-olosuhteet ja myös reaktioiden katalyytit vaihtelevat. Eri menetelmillä saadaan eroa lähinnä HDPE-molekyylin haarautuneisuuteen, joka vaikuttaa sekä HDPE:n tiheyteen, että kiteisyyteen. (Seppälä 1997, 130–131.)

## 4.2 Kiteisyys

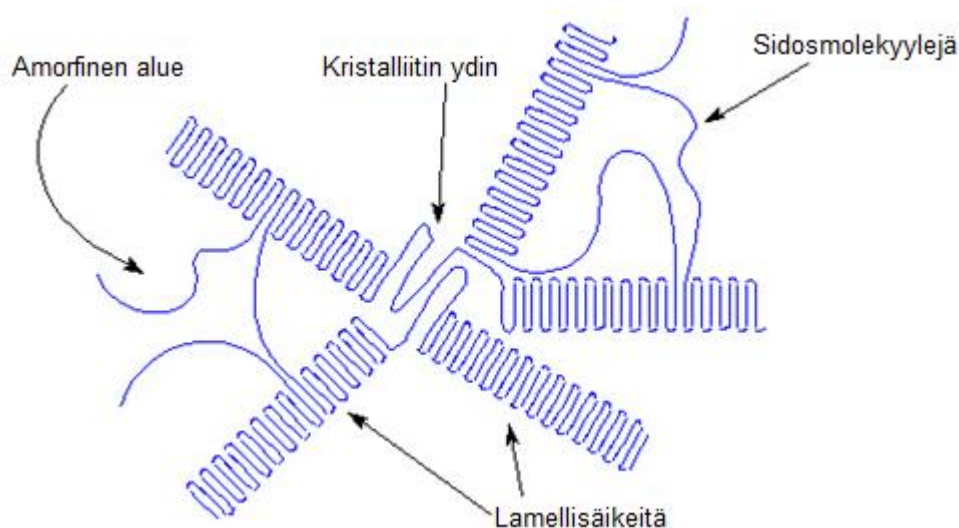
Molekyyliketjun haarautuneisuuden vaikutus polymeerin ominaisuuksiin riippuu haarojen lukumäärästä ja pituudesta. LDPE:llä on keskimäärin yksi pitkä haara molekyyliä kohden ja rungon tuhatta hiiliatomia kohden 20–50 lyhyttä haaraa, jonka johdosta LDPE:n kiteisyysaste on 50–60 % ja tiheys alhainen. HDPE-molekyyleillä puolestaan ei ole pitkiä haaroja ja rungon tuhatta hiiliatomiakin kohden korkeintaan 20 lyhyttä haaraa, nostaten HDPE:n kiteisyysasteen 60 %:sta jopa 90 %:iin ja vastaavasti myös tiheyden. (Seppälä 1997, 129–131.) Kuviosta 12 nähdään HDPE:n lähes lineaarinen rakenne verrattuna LDPE:n haaroittuneeseen rakenteeseen.



KUVIO 12. LDPE:n ja HDPE:n haaroittuneisuus (Polymer Properties Database 2015a, muokattu)

Polymeerin kiteisyysaste kertoo osuuden, joka polymeeristä on järjestäytynyt ainakin osittain säännölliseksi tilavuusmuodostelmaksi eli kristallitiksi. Loppuosuus on epäjärjestyksessä olevaa amorfista ainesta, jota esiintyy kristalliittien muodostamien lamellisäikeiden välissä. (Seppälä 1997, 39.)

Kuviossa 13 esiintyvää kokonaisuutta kutsutaan sferuliitiksi, jossa lamellisäikeiksi järjestäytyneet kristalliitit orientoituvat sferuliitin säteen suuntaisesti (Seppälä 1997, 41). Sferuliittejä voi olla muutaman gramman painoisessa polymeerinäytteessä monia miljardeja (Polymer Science Learning Center 2019a). Sferuliittien koko ja määrä vaikuttavat osaltaan niitä sisältävän polymeerin ominaisuuksiin (Seppälä 1997, 42).



KUVIO 13. Sferuliitti (Polymer Science Learning Center 2019a, muokattu)

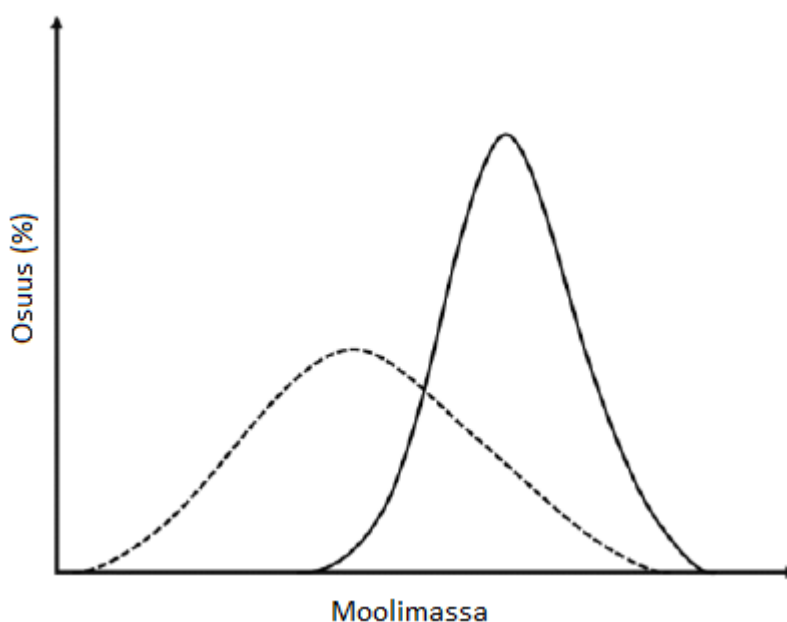
Kuten kuviossa 13 voidaan havaita, yksittäinen polymeeri voi olla osittain sekä kristalliitin lamellissa, että amorfisessa tilassa. Jotkut ketjut puolestaan alkavat lamellista, käyvät amorfisessa tilassa ja päättyvät toiseen lamelliin. Näitä ketjuja kutsutaan sidosmolekyyleiksi ja ne vahvistavat kiinteää polymeeriä, antaen sille paremmat mekaaniset ominaisuudet. (Polymer Science Learning Center 2019a.)

Polymeerien kiteytymiseen vaikuttaa paitsi polymeerien haaroittuneisuus, myös polymeeriketjun rakenne ja sivuryhmät (Seppälä 1997, 43). Lämpötilan kohotessa kiteisyys laskee ja polyeteenistä tulee amorfista sulamispisteessään (Kolev n.d., 3).

Yksikään polymeeri ei ole käytännössä kokonaan kiteytynyt (kiteisyysaste ei ole 100 %, eli puhutaan osakiteisistä polymeereistä, kuten HDPE), mikä on muoveja valmistettaessa hyvä asia. Kiteisyys tekee materiaalista vahvan, mutta myös hauraan. Amorfinen aines antaa polymeerille sitkeyttä, eli kykyä taivuttaa muovia ilman että se rikkoontuu, sekä kykyä absorboida törmäysenergiaa ja nämä molemmat ominaisuudet ovat hyviä olla olemassa. (Polymer Science Learning Center 2019a.) Täysin amorfisilla muoveilla ei ole ollenkaan kiteisyyden tapaista järjestystä (Seppälä 1997, 44).

### 4.3 Keskimääräinen moolimassa ja moolimassajakauma

Polymerisaatiossa kaikista polymeerimolekyyleistä ei synny samankokoisia, vaan niiden koot voivat vaihdella hyvinkin laajalla alueella, aiheuttaen myös laajaa vaihtelua moolimassoihin eli moolimassajakauman. Tästä syystä myös polymeerien moolimassat ilmaistaan keskimääräisinä moolimassoina. Moolimassajakauman mitta on usein painokeskimääräisen- ja lukukeskimääräisen moolimassan suhde (polydispersiteetti), joka vaihtelee tavallisesti välillä 1,5–10. (Seppälä 1997, 29, 31, 33.) Polymeerien moolimassajakauma on esitetty kuviossa 14.



KUVIO 14. Polymeerien moolimassajakauma (Rokkonen 2015, 4, muokattu)

Kuviossa 14 katkoviivalla on esitetty suuren polydispersiteetin ja pienen keskimääräisen moolimassan omaava polymeeri ja yhtenäisellä viivalla pienen polydispersiteetin ja suuren keskimääräisen moolimassan omaava polymeeri (Rokkonen 2015, 4). Monissa tarkoituksissa kapean moolimassajakauman omaavien polymeerien käyttö on suotuisaa (Seppälä 1997, 31).

#### 4.4 Ominaisuudet

Kuten muidenkin polyeteenien, myös HDPE:n ominaisuudet riippuvat lähinnä molekyyliketjun lyhyiden ja pitkien haarojen määrästä sekä keskimääräisestä moolimassasta (molekyylien suuruudesta) ja moolimassajakaumasta (Seppälä 1997, 131). Myös polyeteenin valmistusmenetelmä sekä tiheys vaikuttavat ominaisuuksiin (Kolev n.d., 3).

Lyhyistä molekyyliketjuista muodostuvilla polyeteeneillä on matalamman moolimassan johdosta alhaisempi sulaviskositeetti ja suurempi sulaindeksi kuin korkeamman moolimassan omaavilla pitkäketjuisilla polyeteeneillä. Alhaisemman sulaviskositeetin vuoksi ne ovat juoksevampia, mikä voi ruiskuvaluprosessin näkökulmasta olla hyvä asia. Alhaisempi polyeteenin moolimassa voi kuitenkin johtaa heikompiin mekaanisiin ominaisuuksiin, mikä näkyy esimerkiksi alhaisempana iskulujuutena, sitkeytenä, kimmoisuutena, kovuutena tai kylmän- ja säröilynkestona. (Kolev n.d., 4.) Sulaindeksi on yksi taulukkoon 3 kootuista polyeteenin fysikaalisia ominaisuuksia kuvaavista suureista.

TAULUKKO 3. Polyeteenien fysikaalisia ominaisuuksia (Kolev n.d., 4, muokattu)

| Ominaisuus                          | PE          |
|-------------------------------------|-------------|
| Tiheys (g/cm <sup>3</sup> )         | 0,910–0,965 |
| Veden absorptio (%)                 | 0,01–1,5    |
| Kosteuden imeytyminen (%)           | 0,01–0,05   |
| Jännityskorroosion kesto aika (h)   | 3–3000      |
| Lineaarinen muottikutistuma (cm/cm) | 0,003–0,02  |
| Sulaindeksi (g/10min)               | 0,1–90      |



Taulukkoon 4 on koottu polyeteenien tyypillisiä mekaanisia ominaisuuksia. Mekaanisia ominaisuuksia heikentävät polymeerien pienet molekyylit (Seppälä 1997, 131).

TAULUKKO 4. Polyeteenien tyypillisiä mekaanisia ominaisuuksia (Kolev n.d., 5)

| Ominaisuus                         | PE        |
|------------------------------------|-----------|
| Kovuus, Rockwell R                 | 60–65     |
| Kovuus, Shore D                    | 55–69     |
| Vetomurtolujuus (MPa)              | 10–50     |
| Vetolujuus (MPa)                   | 2,4–31,7  |
| Murtovenymä (%)                    | 10–1500   |
| Myötövenymä (%)                    | 6,9–15    |
| Vetokerroin (GPa)                  | 0,18–1,6  |
| Taivutuskerroin (GPa)              | 0,179–1,7 |
| Taivutuslujuus (MPa)               | 14–25     |
| Puristuslujuus (MPa)               | 4–25      |
| Iskulujuus; Izod, lovettu (J/cm)   | 0,21–8,01 |
| Iskulujuus; Charpy, lovettu (J/cm) | 0,38–11   |
| Virumiskerroin (1 h) (MPa)         | 400–570   |
| Virumiskerroin (1000 h) (MPa)      | 270–400   |

Polyeteenien tärkeimmät termiset ominaisuudet on esitetty taulukossa 5. Prosessin kannalta huomionarvoinen ominaisuus on erityisesti polyeteenin sulamispiste, joka vaihtelee taulukon mukaan 110–135 °C:een välillä. Verrattaessa polyeteeniä muihin polymeereihin, on polyeteeni termisesti varsin stabiili materiaali (Kolev n.d., 5).

TAULUKKO 5. Polyeteenien tärkeimmät termiset ominaisuudet (Kolev n.d., 6)

| Ominaisuus  | PE         |
|---|------------|
| Lineaarinen lämpölaajenemiskerroin ( $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ ) | 22–200     |
| Lämpökapasiteetti ( $\text{J}/\text{g}^\circ\text{C}$ )                     | 2,2        |
| Lämmönjohtavuus ( $\text{W}/\text{mK}$ )                                    | 0,29–0,5   |
| Ylin käyttölämpötila ( $^\circ\text{C}$ )                                   | 41–120     |
| Alin käyttölämpötila ( $^\circ\text{C}$ )                                   | -200...-60 |
| Sulamispiste ( $^\circ\text{C}$ )   | 110–135    |
| Taipumislämpötila 0,46 Mpa ( $^\circ\text{C}$ )                             | 60–104     |
| Taipumislämpötila 1,8 Mpa ( $^\circ\text{C}$ )                              | 41–93      |
| Vicat-pehmenemispiste ( $^\circ\text{C}$ )                                  | 67–131     |
| Haurastumislämpötila ( $^\circ\text{C}$ )                                   | -118...-68 |
| Happi-indeksi (%)   | 17–20      |

Yhteistä eri polyeteenityypeille on pinnan vahamainen tuntu, palamisen ylläpitäminen sekä hyvä kemikaalien kesto voimakkaita happoja lukuun ottamatta. Polyeteenit eivät huoneenlämpötilassa liukene liuottimiin ja ne kestävät hyvin suolaliuoksia sekä laimeita happoja ja emäksiä. Lisäksi polyeteeneillä on hyvät sähköeristysominaisuudet. (Seppälä 1997, 132.)

#### 4.5 Prosessointi

Tyypillisimpiä prosessointitapoja polyeteeneille ovat ekstruusio ja ruiskuvalu. Polyeteenilaadun sopiva prosessointitapa määräytyy virtausominaisuuksien, kuten viskositeetin perusteella, sillä esimerkiksi ruiskuvalussa vaaditaan matalaa viskositeettia materiaalin hyvään virtaukseen muotin onkaloihin ja ekstruusiossa viskositeetin taas tulee olla riittävän suuri, jotta tuote pitää muotonsa muotista poistuttuaan. (Rokkonen 2015, 10–11.)

Ruiskuvalussa granulaatti- tai jauhemuotoinen muovimateriaali syötetään syötösuppiloon, josta se siirtyy ruuville, aivan kuten ekstruusiossakin. Suuttimesta muovisula kuitenkin virtaa suljettuun muottiin, jossa massa jäähtyy ja saa pysyvän muotonsa. Valun valmistuttua muotti avataan ja kappale poistetaan. Tämän

jälkeen muotti sulkeutuu ja sykli voi alkaa alusta. (Seppälä 1997, 258.) Ruiskuvalu on siis syklinen prosessi siinä missä ekstruusio on jatkuvatoiminen prosessi.

#### 4.6 Lisäaineet

Prosessoinnin yhteydessä polymeereihin lisätään lähes poikkeuksetta erilaisia lisäaineita helpottamaan muovituotteiden valmistusta, lisäämään tuotteiden käyttöikää sekä antamaan tuotteille haluttuja ominaisuuksia. Lisäaineita ovat muun muassa stabilisaattorit, pehmittimet, liukuaineet, antistaattiset aineet, palonestoaineet, värit ja pigmentit, täyteaineet sekä lujitekuidut. (Seppälä 1997, 86–91.) Tässä työssä käsitellään lisäaineista vain stabilisaattoreita, niiden kuuluessa oleellisimpina tähän työhön.

Stabilaattorit hidastavat muovien mekaanisia ominaisuuksia heikentäviä reaktioita joko muovin prosessoinnin tai muovituotteen käytön aikana. Stabilaattoreihin kuuluvat polymeroitumisen estoaineet, lämpövanhenemisen estoaineet, hapettumisen estoaineet, otsonoitumisen estoaineet sekä UV-säteilyn vaikutuksen estoaineet (Seppälä 1997, 86–87).

Polymeroitumisen estoaineita käytetään monomeereissa, joita joudutaan varastoimaan pitkiä aikoja ja lämpövanhenemisen estoaineita polymeereissä, jotka pyrkivät hajoamaan kuumennuksen johdosta. Estoaineiden määrät ovat pieniä, polymeroitumisen estoaineilla alle 0,01 % ja lämpövanhenemisen estoaineilla korkeintaan muutamia prosentteja. (Seppälä 1997, 86–87.)

Hapettumisen estoaineita kutsutaan myös antioksidanteiksi ja ne ovat hyvin yleisesti käytettyjä stabilisaattoreita muoveissa. Niiden tarkoitus on estää hapen aiheuttama polymeerimolekyylien hajoaminen, joka kiihtyy korkean lämpötilan ja UV-säteilyn vaikutuksesta. (Seppälä 1997, 87.)

Otsonoitumisen estoaineita (antiotsonantteja) käytetään tyydyttymättömillä polymeereillä estämään otsonin liittyminen kaksoissidoksiin. UV-säteilyn vaikutuksen estoaineita puolestaan käytetään nimensä mukaisesti estämään auringonvalon

haitalliset vaikutukset. Myös mahdolliset polymeeriin lisätyt pigmentit ja täyteaineet estävät UV-säteilyn vaikutuksia heijastaen ja suodattaen säteilyä. (Seppälä 1997, 87.)

#### **4.7 Käyttökohteet**

HDPE:n yleisiä käyttökohteita ovat erilaiset tuotteet ja pakkaukset, kuten pesuainepullot, roskapöntöt, maitokannut, muovipullot, lelut ja muovipussit. Myös muun muassa letkut, putket, kalvot, säkit ja koneenosat ovat tyypillisiä sovellutuksia HDPE:lle. (Kolev n.d., 8; Seppälä 1997, 134; A&C Plastics Inc. 2019.)

HDPE:tä käytetään erityisesti silloin, kun tarvitaan suurta mekaanista ja termistä kestävyyttä sekä kemikaalien kestoja. Tällaisia kohteita ovat esimerkiksi teollisuuden kemikaaliliuossäiliöt sekä öljy- ja bensiinisäiliöt. (Seppälä 1997, 134.)

## 5 MITTAUSMENETELMÄT

### 5.1 DSC

Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetria eli DSC on luultavasti eniten käytetty termisten analyysien mittaustekniikka, johtuen sen laajasta applikaatioiden määrästä sekä kyvystä mitata lähes kaikkia kiinteiden aineiden, ja joskus myös nesteiden, faasimuutoksia. DSC-laitetta on helppo käyttää ja mittaukset ovat nopeita tehdä. DSC mittaa energiavirtauksia, päämittauskohteenaan lämpövirta. DSC-mittauksia käytetään materiaalien laadunvarmistukseen, tuotekehitykseen sekä tutkimukseen. (Gabbot & Mann 2016, 67, 102.)

Energia virtaa materiaaliin ja materiaalista yleensä lämpötilamuutosten seurauksena ja tätä DSC-tekniikka hyödyntää – DSC-laite jäähdyttää tai lämmittää materiaalia kontrolloidusti, mitaten samalla energiavirtauksia, jotka paljastavat materiaalissa seurattavalla lämpötila-alueella tapahtuvat lämpöön liittyvät muutokset. Ilmeisimmät havaitut muutokset ovat materiaalin sulaminen ja uudelleenkiertyminen. Pienempiä, paljon herkempiä tapahtumiakin kuitenkin havaitaan, kuten lasinsiirtymälämpötila,  $T_g$ . Sopivia metodeja käyttäen myös materiaalin lämpökapasiteetti,  $C_p$ , voidaan havaita. (Gabbot & Mann 2016, 67–68.)

DSC-laitteistoja on kahdenlaisia, niin sanottu lämpövuo-DSC (Heat Flux DSC) ja tehokompensaatio-DSC (Power Compensation DSC). Ne eroavat paitsi uunien lukumäärässä (lämpövuo-DSC:llä yksi ja tehokompensaatio-DSC:llä kaksi), hie-man myös toimintaperiaatteeltaan. (Gabbot & Mann 2016, 73–75.)

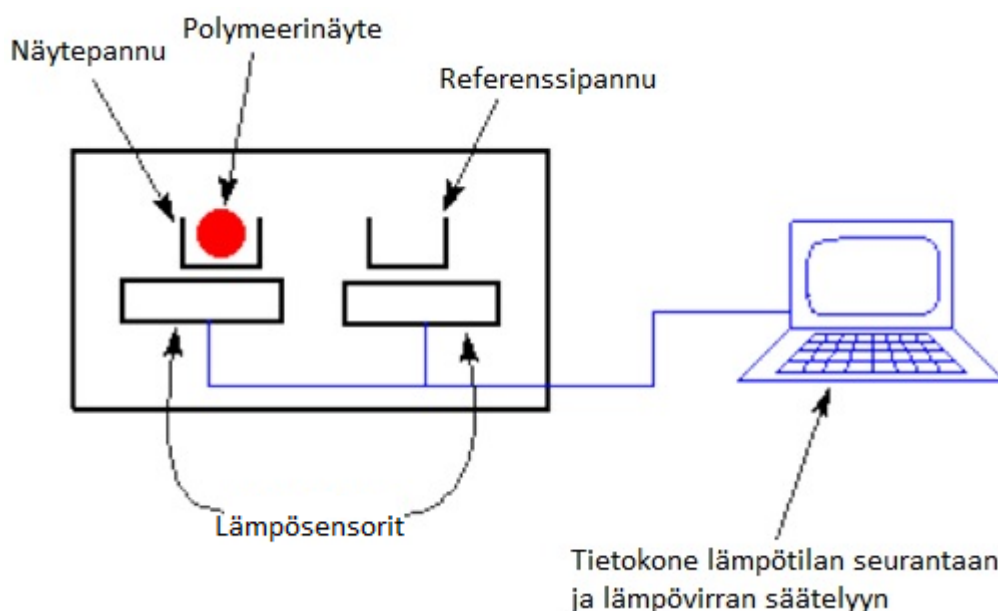
Lämpövuo-DSC:ssä uunin sisällä on kaksi lämpötilasensoria, joista toisen päälle asetetaan näytepannu ja toisen päälle tyhjä pannu referenssiksi. Kun uunia lämmitetään, näytteen ja referenssin lämpötilat nousevat aluksi samalla nopeudella, eikä niiden välillä ole lämpötilaeroa. Jos näytteessä esiintyy muutoksia, esimerkiksi endoterminen muutos, joka sitoo energiaa, se jää lämpötilassaan referenssin jälkeen ja laitteisto mittaa negatiivisen lämpötilaeron. Lämpövirta on verrannollinen lämpötilaeroon:

$$\frac{dq}{dt} \sim \Delta T$$

jossa  $dq/dt$  on lämmön muutosnopeus eli tarvittava teho, joka on suoraan verrannollinen havaittuun lämpötilaeroon  $\Delta T$ . (Gabbot & Mann 2016, 74.)

Tehokompensaatio-DSC:ssä on oma uuni näytepannulle ja referenssipannulle. Yhtä suuren näytteen ja referenssin lämpötilan muutosnopeuden ylläpitämiseksi vaaditaan tehokompensaatiota, jota mitataan, ja joka havaitaan signaalien välisenä erona ( $\Delta P$ ). Tehokompensaation ollessa suora näytteessä esiintyvien energiamuutosten mitta, on lämpövirtokuvaaja suoraan verrannollinen tehokompensaatiokuvaajaan. (Gabbot & Mann 2016, 75.)

Kuviossa 15 on esitetty hyvin yksinkertaistettu havainnekuva lämpövuo-DSC:stä. Kuten kuviosta nähdään, DSC on yleensä yhteydessä tietokoneeseen, joka reaaliaikaisesti piirtää lämpövirran kuvaajaa suhteessa lämpötilaan tai aikaan.



KUVIO 15. Lämpövuo-DSC yksinkertaistettuna (Polymer Science Learning Center 2019b, muokattu)

Sekä lämpövuo- että tehokompensaatio-DSC-laitteistossa on myös jäähdytysyksikkö, jolla saadaan aikaan kontrolloitu jäähdytys ja sen aikana tapahtuva mitaus. Jäähdytysyksiköillä päästäänkin usein alle  $-100\text{ °C}$ :een, mutta paljon tämän

alapuolelle pääsemiseksi käytetään nestemäisen typen kylmätekniikkaa. Korkeimmat käytetyt lämpötilat DSC:llä ovat normaalisti 450 °C:een ja 700 °C:een välillä, joka riittää orgaanisille materiaaleille, mutta DSC:llä on mahdollista päästä jopa 2000 °C:een lämpötilaan epäorgaanisten materiaalien analysoimiseksi. (Gabbot & Mann 2016, 76.)

Laitteistot käyttävät kuivaa kaasuvirtausta kontrolloimaan ja vakauttamaan näytteen ympäristöä, sekä poistamaan kosteutta eli estämään kondensoitumista alhaisissa lämpötiloissa. Yleisin käytetty kaasu on typpi, sillä se ehkäisee näytteiden hapettumista ja on edullista hinnaltaan. Muita mahdollisia käytettäviä kaasuja ovat ilma ja happi tietyissä lämpötilarajoissa, argon sekä helium. Vetyä ja ammoniakkia voidaan käyttää, mikäli pelkistävä atmosfääri on tarpeen. (Gabbot & Mann 2016, 91–92.)

Näyte punnitaan ja suljetaan pannuun, joka yleensä on alumiinia. Näytteen tulee muodostaa hyvä kontakti pannun kanssa, jotta muutokset havaitaan ilman häiriöitä, eikä näyte romahtaisi ja aiheuttaisi harhaanjohtavia piikkejä kuvaajaan. Huonosti suljetuissa pannuissa lämmön siirtyminen voi olla hidasta, mikä leventää kuvaajia huonontaan mittauservojen resoluutiota. Polymeerigranulaatteja ja komposiitteja mitattaessa näytteen pohjan tulee olla tasainen, jotta kontaktipinta pannun pohjaan on mahdollisimman hyvä. Pannun sulkemisen jälkeen on tarkastettava, että pannun pohja on tasainen ja että pannun ulkopinnoilla ei näy kontaminaatioita. (Gabbot & Mann 2016, 87, 89.)

Laitteistojen vaatima näyte koko on noin 1–20 mg, mutta näytteet voivat materiaalin tiheydestä ja pannun koosta riippuen olla suurempiakin. Isommat näyte koot kasvattavat herkkyyttä, mutta vähentävät resoluutiota ja saattavat myös romahduttaa näytteen pehmetessä ja sulaessa. Yksi yleisimmistä virheistä on liian täysinäinen pannu, joka kasvattaa laitteiston kontaminaation riskiä, näytteen vuotessa pannusta mittauksen aikana. (Gabbot & Mann 2016, 76, 89.)

Mittauksen alkulämpötilan tulee olla riittävästi alle näytteen ensimmäisen muutoslämpötilan, jotta muutokselle on tarpeeksi aikaa ja jotta kuvaajalle muodostuisi mahdollisimman hyvä pohjaviiva. Loppulämpötilan puolestaan tulee olla riittävän korkea, jotta näyte käy läpi faasimuutoksensa. Lämpötila ei saa kuitenkaan olla

niin korkea, että ilmaantuisi näytteen hajoamista, joka yleensä havaitaan pohjaviivan muutoksena. (Gabbot & Mann 2016, 90.)

Yleisin lämpötilan nostonopeus DSC:llä on 10–20 °C:tta minuutissa. Yleisesti voidaan sanoa, että mitä nopeampi lämpötilan nostonopeus on, sitä korkeampi herkkyys saavutetaan. Tällöin kuitenkin kuvaajan resoluutio kärsii. Myös kineettiset vaikutukset tulee ottaa huomioon. Liian nopea lämpötilan nostonopeus ei välttämättä anna aikaa joidenkin tapahtumien esiintymiselle ja se voi jopa estää joitakin reaktioita tapahtumasta kokonaan. (Gabbot & Mann 2016, 90.)

Lämmitys- ja jäähtyissyklien lukumäärä vaihtelee materiaalin ja tutkimuskohteen mukaan. Yleensä syklejä on vähintään kaksi. Ensimmäinen lämmitys- ja jäähtyissykli tuhoaa näytteen lämpöhistorian, jolloin toisella lämmitys- ja jäähtyissyklillä saadaan osoitettua polymeerin todelliset ominaisuudet eikä polymeerin työstöhistorian ominaisuuksia. Useammilla sykleillä voidaan varmistaa, että tarkkailluissa tapahtumissa ei havaita muutoksia toiseen sykliin nähden. (Gabbot & Mann 2016, 95–96.)

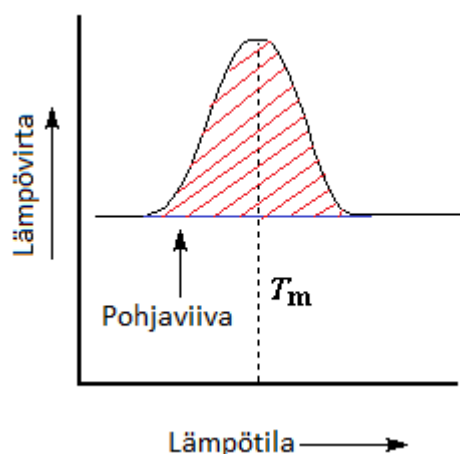
### 5.1.1 Sulamispiste

Sulamminen on endoterminen reaktio, jossa lämpöä sitoutuu eli lämpöä virtaa näytteeseen. DSC:n muodostama sulamista kuvaava piikki voi piirtyä joko ylös- tai alaspäin, riippuen kumpaan suuntaan ohjelmistosta endotermitiset reaktiot valitaan piirtyviksi. Sulamislämpötila määritetään yleisesti toisen syklin lämmityksestä, jolloin polymeerin lämpöhistoria on nollaantunut.

Sulamispisteelle muodostuu käytännössä kahdentyyppisiä profiileja. Toiset ovat teräviä, kapeita piikkejä jotka kertovat yksittäisten kristalliittien sulamisesta, ja toiset ovat leveitä, matalia piikkejä, jotka kertovat laajempien sferuliittirakenteiden sulamisesta. Puhtaat aineet, kuten metallit, ilmentävät yksittäisiä kristallitteja sisältäviä materiaaleja ja niitä käytetäänkin usein analysoinnin sijaan DSC:n kalibroimiseen. Polymeerit, rasvat ja vahat puolestaan ovat tyypillisiä laajoja sferuliittirakenteita sisältäviä materiaaleja. (Gabbot & Mann 2016, 79–81.)



Kuviossa 16 on esitetty esimerkki sulamispistekuvaajasta. Sulamspiikki alkaa muodostua, kun näyte saavuttaa sulamispisteensä, jolloin heikoimmat kristalliittirakenteet alkavat hajota ja sulaa. Piikkimaksimi saavutetaan, kun vahvimmatkin rakenteet ovat sulaneet. Näytteen lämpötila pysyy vakiona sulamisen ajan. Piikin palatessa pohjaviivaan näyte on saavuttanut jälleen uunin lämpötilan. Piikkimaksimi ei ole sulamispiste puhtaille aineille, mutta sitä voidaan pitää sulamispisteenä laajoja kristalliittirakenteita sisältäville materiaaleille, kuten polymeereille. (Gabbot & Mann 2016, 69, 81.)



KUVIO 16. Esimerkki sulamispistekuvaajasta (Polymer Science Learning Center 2019b, muokattu)

Kuviossa 16 punaisella raidoitettu alue on niin sanottu sulamisalue, josta määritetään sulamiseen kulunut energia eli sulamisentalpia. Sulamisentalpia ilmoitetaan yksikössä J/g. DSC:n ohjelmisto määrittää sulamisentalpian määritellyn pohjaviivan perusteella.

### 5.1.2 Kiteytymisaste

Kiteytyminen on eksotermisen reaktion, jossa lämpöä vapautuu eli lämpöä virtaa näytteestä pois. Materiaali voi kiteytyä jäähdytyksen aikana tai isotermisen jakson aikana nopean jäähdytyksen jälkeen. (Gabbot & Mann 2016, 84.) Kiteytymisentalpia eli jäähtymisen vapauttama energiamäärä voidaan määrittää jäähdytyskuvaajasta vastaavalla tavalla kuin sulamisentalpiakin.

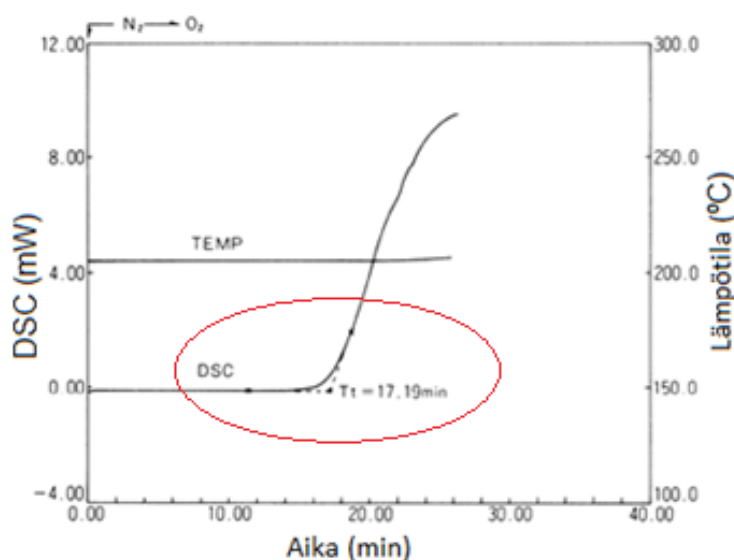
DSC:n ohjelmisto laskee kiteytymisasteen sulamiscalpian ja ohjelmistossa olevan sulamiscalpian kirjallisuusarvon suhteena. Kiteisyysasteen tarkkuus on vain kymmenien luokkaa, antaen kiteisyydelle lähinnä suuntaa-antavan tuloksen. Tämä johtuu siitä, että kiteisyysaste perustuu sulamiscalpiaan, joka määrittyy analysoijan määrittämän pohjaviivan mukaan, sekä sulamiscalpian kirjallisuusarvoon, joka ei huomioi esimerkiksi tietyn muovin eri laatuja.

## 5.2 OIT

Ilmassa oleva happi hapettaa polymeeriä heikentäen sen mekaanisia ja sähköisiä ominaisuuksia. Hapetuksen kestävyyttä voidaan testata DSC-mittauksella, joka tunnetaan yleisesti lyhenteellä OIT (Oxidation Induction Time). (Hitachi High-Tech Science Corporation n.d., 1.)

OIT-mittauksessa näytepannu ja referenssipannu lämmitetään haluttuun lämpötilaan typpi-ilmakehässä. Kun haluttu lämpötila on saavutettu, pidetään lämpötila vakiona käytettyyn metodiin kuuluva aika, jonka jälkeen typpi-ilmakehä vaihdetaan happi-ilmakehään. OIT on aika, joka kuluu kaasun vaihdosta eksotermisen piikin havaitsemiseen. (Hitachi High-Tech Science Corporation n.d., 1.) Aika kertoo, kuinka kauan näyte kestää hapetusta määritellyssä lämpötilassa, eli kuinka kauan vanhenemisen estoaineet suojelevat polymeeriä hapettumiselta.

Kuviossa 17 on esitetty OIT-mittaus polyeteenille 205 °C:een lämpötilassa. Kuviossa nähdään, että DSC-laitteen ohjelmisto määrittää OIT-arvon eksotermisestä piikistä muodostetun tangentin mukaisesti.



KUVIO 17. OIT polyeteenille 205 °C:ssa (Hitachi High-Tech Science Corporation n.d., 1, muokattu)

Kun eksoterminen piikki on saavuttanut määritellyn lämpövirran arvon, happi-ilmakehä vaihtuu takaisin typpi-ilmakehään. DSC jäähtyy tämän jälkeen takaisin alkulämpötilaan.

OIT ei ole absoluuttinen arvo, jota voitaisiin verrata kirjallisuusarvoihin. Arvojen vaihteluväli tarjoaa kuitenkin suhteellisen hyvän mittarin hapetuksen kestävyydelle verrattaessa samoja stabiilattoreita, kuten hapettumisen estoaineita eli antioksidantteja, sisältäviä näytteitä ja voi korreloida materiaalissa olevien stabiilattoreiden määrään. (Sepe 2016a.)

OIT-arvolla on käyttöä myös verrattaessa raaka-ainetta tästä prosessoituun materiaaliin. Sulaprosessointi kuluttaa väejäämättä jonkin verran materiaalin stabiilattoreita. OIT-ajan ero raaka-aineen ja prosessoidun materiaalin välillä kertoo jotakin prosessoinnin vaikutuksesta materiaalin stabiilattoreihin. (Sepe 2016a.)

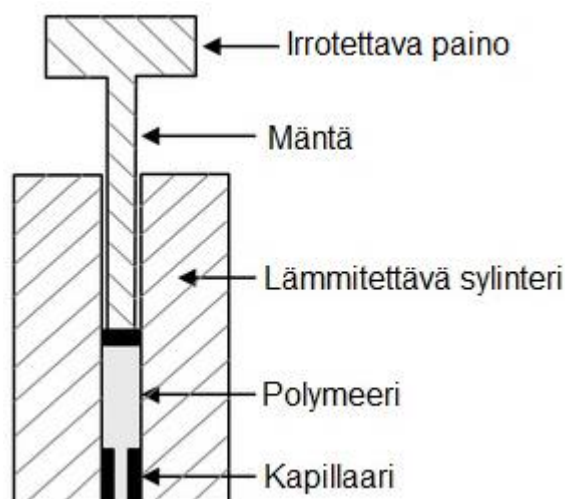
Testistandardien mukaisesti näytteet lämmitetään sulamislämpötilan yläpuolelle, joka muuttaa hapetukseen liittyvää reaktionopeutta niin että reaktiot ilmenevät paljon nopeammin kuin jos näytteet olisivat kiinteässä olomuodossa. Lisäksi hapetus tapahtuu puhtaassa hapessa, ilman sisältäessä happea noin 21 prosenttia. Vaikka kaikkia sulaprosessoinnin vaikutuksia ei voida laboratorio-olosuhteissa

toistaa, tulokset tavoittavat materiaalien käyttäytymismallin stabilaattoreiden keemian liittyen kuitenkin suhteellisen hyvin. (Sepe 2016a.)

### 5.3 Sulaindeksi

Sulaindeksilaitte on muoviteollisuuden perusanalyysilaitte, jolla mitataan sulan polymeerin virtavuutta eli sulaindeksiä, josta käytetään lyhennettä MFI (Melt Flow Index). Viskositeetin lisäksi sulaindeksi antaa tietoa polymeerin työstöominaisuuksista. Sitä käytetään usein polymeerien tasalaatuisuuden mittaamiseen. Sulaindeksiin vaikuttaa molekyylien koko (moolimassajakauma) sekä niiden haauruneisuus. (Polymer Properties Database 2015b.)

Kuviossa 18 on esitetty yksinkertainen havainnekuva sulaindeksilaitteelle. Laitte lämmitetään haluttuun lämpötilaan ja kun lämpötila on saavutettu, näytemateriaali (usein granulaattina) syötetään laitteen päältä sylinteriin. Materiaali tiivistetään hyvin ja irrotettava paino, yleisimmin massaltaan 2,16 kg, sijoitetaan männän päälle. Painon aiheuttama paine työntää lämmön sulattamaa sulamassaa vakionopeudella ulos kapillaarista, jonka halkaisija on noin 2 mm.



KUVIO 18. Sulaindeksilaitteen havainnekuva (Polymer Properties Database 2015b, muokattu)

Virtaavasta muovisulasta leikataan näytteitä tietyin väliajoin, joka määritetään sulan virtausnopeuden perusteella. Mitä nopeammin sula virtaa, sen lyhyempi näytteenottoaika tarvitaan. Näytteitä otetaan useampia, näytteet punnitaan ja lasketaan keskiarvomassa tuloksen luotettavuutta varmentamaan. Sulaindeksi saadaan yhtälöstä

$$MFI(T, M_k) = \frac{S \cdot m}{t} \quad (1)$$

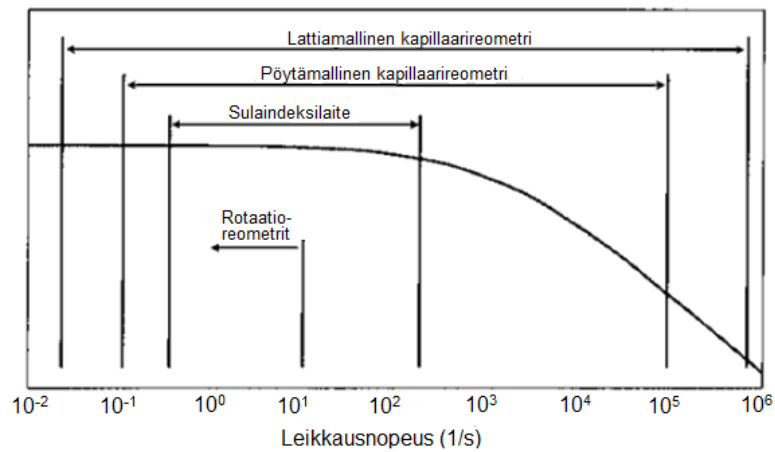
jossa  $m$  on näytteiden keskiarvomassa grammoina,  $t$  näytteen valumisaika sekunneissa,  $S$  vertailuaika (600 s),  $T$  lämpötila celsiusasteina ja  $M_k$  kuormitus kilogrammoina (VTT 2003). Yhtälö (1) kertoo kuinka monta grammaa muovia virtaa kymmenessä minuutissa kapillaarin läpi. Sulaindeksin yksikkö on siten g/10min.

Mitä matalampi sulaindeksi on, sen jäykempää ja hitaammin virtavaa polymeerimateriaali on ja sitä korkeampi on polymeerin viskositeetti. Tämä kertoo suuresta polymeerimolekyylien koosta.

Vaikka sulaindeksi on suosittu virtausominaisuuksien analyysimenetelmä, on se melko rajoittunut suure antaessaan vain yhden arvon kuvaamaan viskositeettia leikkausnopeuden funktiona (Sepe 2016b). Tämä yksittäinen viskositeettiarvo ei anna koko kuvaa materiaalin käyttäytymisestä leikkausnopeuden muuttuessa, sillä Rokkosen mukaan epänewtonilaisina nesteinä suurin osa polymeerisulista käyttäytyy leikkausohenevasti, eli sulan viskositeetti pienenee leikkausnopeuden kasvaessa (Rokkonen 2015, 7).

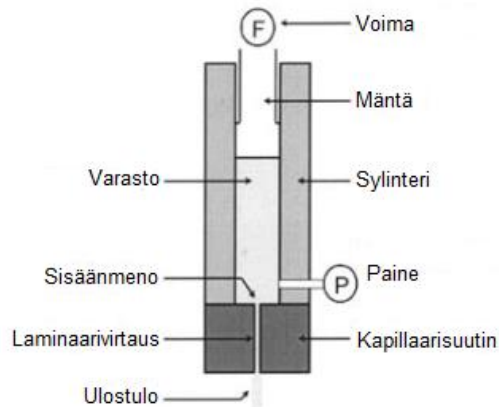
#### 5.4 Kapillaarireometri

Kapillaarireometri on sulaindeksilaitteen tavoin materiaalien reologisten ominaisuuksien (virtauksen ja muodonmuutosten) analyysilaitte, jota käytetään laadunvarmistukseen, prosessivikojen etsintään sekä prosessien virtauksen mallintamiseen. Kapillaarireometri soveltuu etenkin suuremmilla leikkausnopeuksilla, joita polymeerien prosessoinnissa esiintyy, viskositeetin määrittämiseen. (Nelson 2003, 1.) Kuviossa 19 on havainnollistettu reometrianalyysilaitteiden soveltuvuutta eri leikkausnopeuksille.



KUVIO 19. Reometrianalyytilaitteiden leikkausnopeusalueet (Nelson 2003, 13, muokattu)

Kapillaarireometrin toimintaperiaate on hyvin samankaltainen kuin sulaindeksilaitteella: sylinteriin tiivistettyä sulamassaa kuormitetaan, jolloin massa virtaa ulos kapillaarista. Kapillaarireometrissa kuorma eli paine on muuttuva, mikä aiheuttaa yleensä männän nopeuden kasvun. Näin saadaan tietoa viskositeetin arvoista eri leikkausnopeuksilla. Kuviossa 20 on kapillaarireometrin havainnekuva.

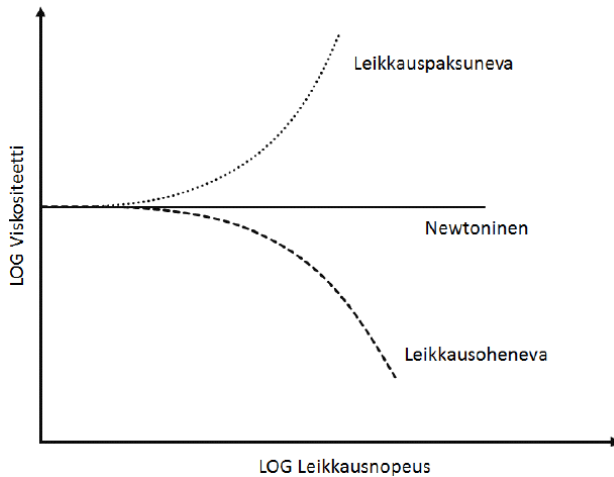


KUVIO 20. Kapillaarireometrin havainnekuva (Nelson 2003, 12, muokattu)

Kapillaarireometri on yhdistetty tietokoneeseen. Tärkeimmät monitoroidut parametrit ovat lämpötila, paine (männän voima), materiaalin virtausnopeus (laskeaan männän nopeudesta ja sylinterin halkaisijasta) sekä suuttimen geometria (Nelson 2003, 12).

Kapillaarireometrin perustuotos on viskositeettikuvaaja, jossa näytteen viskositeetti ilmaistaan leikkausnopeuden funktiona vakio­lämpötilassa (Nelson 2003,

2). Kuviosta 21 nähdään viskositeettikuvaajien käyttäytyminen epänewtonisilla leikkauspaksunevilla ja leikkausohenevilla nesteillä.



KUVIO 21. Viskositeettikäyttäytyminen (Rokkonen 2015, 7)

Viskositeetista saatua tietoa voidaan hyödyntää lämpötilan ja/tai lisäaineiden vaikutuksen tutkimiseen prosessointiin liittyen sekä optimaalisten prosessointiolosuhteiden määrittämiseen. Viskositeetti voi myös korreloida muiden, vaikeammin määritettävien ominaisuuksien, kuten moolimassajakauman kanssa. (Nelson 2003, 2.)

## 6 SIMULOITU KIERRÄTYS

### 6.1 Jakeiden muodostaminen ja esikäsittely

Tutkittavaksi saaduista pulloista valittiin sattumanvaraisesti erivärisiä HDPE-pulloja muodostamaan tutkittavia jakeita. Tutkittavia jakeita muodostui näin ollen yhteensä kymmenen ja jakeet nimettiin pullojen värien sekä pullon muodon mukaan seuraavasti: sininen, sininen XZ, ruskea, ruskea XZ, valkoinen, valkoinen XZ, viininpunainen, vihreä, vaaleanpunainen sekä väritön.

Pullot pestiin altaaseen lasketulla haalealla vedellä täyttäen pullot vedellä, ravistellen pulloja muutamaan otteeseen ja tyhjentämällä vedet pulloista, viisi kertaa toistaen. Pulloissa olleiden pesuainejäämien aiheuttaman vaahtoamisen vuoksi altaan vesi vaihdettiin noin viiden pullon pesun jälkeen, riippuen muodostuneen vaahton määrystä. Pesun jälkeen pullot asetettiin pöydälle kuivumaan ylösalaisin käsipyyhkeiden päälle vuorokauden ajaksi. Pesusta huolimatta osaan pulloista oli jäänyt huomattaviakin pesuainemääriä, jotka eivät olleet valuneet edes kuivatuksen aikana pulloista pois.

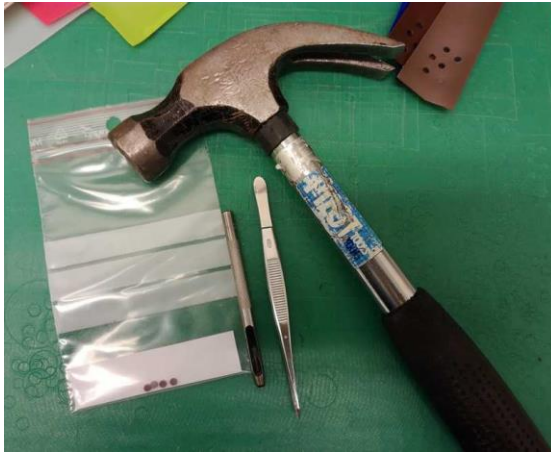
Pulloista poistettiin mattopuukolla pullon yläosa sekä pohja ja jäljelle jäänyt pullon seinämä avattiin (kuva 1, vasemmalla). Tämän jälkeen Dahlen paperileikkurilla (kuva 1, keskellä) seinämästä leikattiin ohuita, muutaman millimetrin levyisiä suikaleita (kuva 1, oikealla) neitseellisen kierrättämättömän materiaalin sulaindeksin määrittystä varten.



KUVA 1. Pullojen käsittelyä mattopuukolla ja paperileikkurilla



Pullon seinämän osasta, josta suikaleita ei saatu enää leikattua, otettiin näytteet DSC-ajoja varten. Tämä tapahtui napauttamalla suikaleen päälle asetettua 4 mm:n reikästanssia vasaralla ja irrottamalla näyte stanssista pinseteillä. Kuvassa 2 näytteet pussitettuna sekä näytteenottovälineet.



KUVA 2. DSC-näytteitä sekä näytteenottovälineet

## 6.2 Rouhinta

Rouhintaa varten tutkittaviksi saapuneista pulloista kerättiin kaikki muodostuneisiin jakeisiin kuuluvat pullot. Pullot litistettiin rouhinta varten astumalla pullon päälle ja tarvittaessa tämän jälkeen pyyhittiin pullon ulkopuoli pursottuneista pesuaineista sekä mahdollisista kengistä tulleista likatahroista. Litistys oli tarpeellinen, sillä käytetyn rouhimen, Colortronic M200L:n (kuva 3), materiaalin syöttöaukko oli niin pieni, ettei sylinterin pyörintä napannut pulloa rouhittavaksi ilman. Pullojen syöttö tapahtui rouhimeen kuuluvaa hihnaa pitkin.



KUVA 3. Colortronic M200L -rouhin

Ensimmäisenä rouhitun jakeen (väritön) rouheen seassa oli runsaasti tumman harmaata rouhetta. Tämän epäiltiin olevan peräisin laitteella aiemmin rouhitusta materiaalista, ennen rouhintaa tehdystä laitteen puhdistuksesta huolimatta. Tämän vuoksi rouhin puhdistettiin ennen seuraavan jakeen rouhintaa perusteellisesti, mutta siitä huolimatta näitä tummanharmaita rouheita seuraavienkin jakeiden rouheisiin päätyi. Syyksi paljastui lopulta viimeisten jakeiden välisen puhdistuksen esille tuoma tuntematonta materiaalia oleva kappale (kuva 4), joka oli päätynyt jonnekin laitteen onkaloon laitteen aiemmilla käyttökerroilla.



KUVA 4. Rouhimesta löytnyt kappale

Oman hankaluutensa rouhintatulokseen aiheutti pesemättömät HDPE-pullot, joista osa oli jopa puolillaan pesuainetta. Vaikka pullot yritettiin tyhjentää mahdollisimman hyvin, jäi niiden sisäpinnoille kuitenkin reilusti pesuainetta, joka aiheutti tahmaista rouhemäskiä rouhimeen. Tästä aiheutui paitsi jaehävikkiä, myös hankaluuksia laitteen puhdistamisessa, joka puolestaan johti siihen, että rouhittuihin jakeisiin joutui mukaan jonkin verran myös edellisten jakeiden rouhetta.

Saadut rouhemäärät vaihtelivat huomattavasti pullojen lukumäärän sekä mäskestä aiheutuneen vaihtelevan suuruisen hävikin mukaisesti. Pienin määrä rouhetta muodostui vaaleanpunaisesta jakeesta, jota saatiin 84 grammaa, ja eniten rouhetta muodostui värittömästä jakeesta, jota saatiin jopa yli kaksikymmenkertaisesti vaaleanpunaiseen jakeeseen nähden. Taulukosta 6 nähdään saadut rouhemäärät kullekin jakeelle, sekä osuudet lopullisista, värittömästä ja värillisestä, jakeesta.

TAULUKKO 6. Rouhemäärät jakeittain ja osuudet lopullisista jakeista

| Jae        | m (g) | Osuus (%) | Jae              | m (g) | Osuus (%) |
|------------|-------|-----------|------------------|-------|-----------|
| Sininen    | 759   | 26,4      | Valkoinen XZ     | 423   | 14,7      |
| Sininen XZ | 272   | 9,5       | Viininpu-nainen  | 198   | 6,9       |
| Ruskea     | 573   | 19,9      | Vihreä           | 153   | 5,3       |
| Ruskea XZ  | 167   | 5,8       | Vaaleanpu-nainen | 84    | 2,9       |
| Valkoinen  | 248   | 8,6       | Väritön          | 1784  | 100       |

### 6.3 Pesu ja kuivaus

Aluksi rouhitut jakeet laitettiin polyesteristä valmistettuihin Jutta Product Oy:n Pilvi-pesupusseihin ja pusseja huuhdottiin tämän jälkeen jae kerrallaan altaaseen lasketussa kädenlämpöisessä runsaassa vedessä. Osa jakeista vaahtosi voimakkaasti ja näille jakeille pesuvesi vaihdettiin muutamiakin kertoja ennen Bosch WDT65 -kuivausrumpuun viemistä. Kuivaukseen käytettiin lämmintä aikaohjelmaa, jossa kuivauslämpötila oli 70 °C. Kuivausajat vaihtelivat jakeesta riippuen neljänkymmenen ja kahdeksänkymmenen minuutin välillä.

Rouheiden tarttuvuus pesupussikankaaseen terävien särmiensä johdosta hankaloitti rouheiden poistamista pesupusseistaan johtaen myös lievään jaehävikkiin, joten muutamat jakeet päätettiin lopulta laittaa pesupussien sijasta polypropeenista valmistettuihin LK Suodatin Oy:n valmistamiin suodatinpusseihin, jotka suljettiin nippusiteillä. Suodatinpussien haasteena puolestaan oli pesupusseja paljon tiheämpi verkko, tuottaen epävarmuutta pesutulokseen.

## 6.4 Seulonta

Kuivauksen jälkeen jakeet seulottiin yksi kerrallaan. Seulonta tapahtui käsin, ottamalla pesupussista kourallinen rouhetta kämmenelle ja käymällä rouheet tarkasti läpi.

Käsin tehty seulonta vei aikaa, mutta varmisti pienimpienkin jakeisiin kuulumattomien rouheiden pois saamisen. Seuloja käyttäen lopputulos ei olisi ollut yhtä hyvä, sillä pienuutensa lisäksi poistettavat rouheet myös hukkuivat helposti seulottavan jakeen väriin, minkä vuoksi jakeen lähempi tarkastelu oli tarpeen.

## 6.5 Ekstruusio ja granulointi

Määränsä puolesta väritöntä jaetta riitti sulatyöstettäväksi sellaisenaan, mutta koska muita yhdeksää jaetta oli kutakin kovin vähän, päätettiin nämä jakeet yhdistää yhdeksi sekalaiseksi jakeeksi sekoittaen jakeita viisi minuuttia tynnyrisekoittimessa. Näin ollen sulatyöstöön päätyi kaksi jaetta, väritön ja värillinen jae, jotka olivat lopulliset analysoitavat jakeet.

Jakeet sulatyöstettiin Berstorff ZE25 44D -kaksiruuviekstruuderilla (kuva 5) 210 °C:een lämpötilassa käyttäen kevyesti sekoittavan ruuvigeometrian omaavaa ruuvia. Ruuvin L/D-suhde oli 48 ja kierrosnopeus 175 kierrosta minuutissa. Ekstruuderin tuotto oli noin 6 kg/h.



KUVA 5. Berstorff ZE25 48D -ekstruuder

Sula muovinauha ohjattiin teflon-hihnalle ja kuivajähdytettiin ilmaveitsien avulla. Ilmaveitsiä oli kolme, yksi hihnalla, yksi hihnan jälkeen ja yksi ennen granulaattoria. Kuivajähdytys mahdollisti leikattujen granulaattien syötön suoraan uudelleen ekstruuderille ilman vesijähdytyksessä syntyvän pintakosteuden poistoa. Näin voitiin nopeassa tahdissa simuloida kierrätyskertoja, joissa yksi ekstruuderiajo vastasi yhtä kierrätyskertaa.

Jakeita ekstrudoitiin yhteensä seitsemän kertaa. Analysointia varten granulaatteja otettiin talteen ensimmäisen, kolmannen, viidennen ja seitsemännen ekstrudointikerran jälkeen.

Yhdeksästä eri värisestä jakeesta muodostetusta värillisestä jakeesta tuli hyvin lähelle sininen XZ -jakeen väristä, vaikka jakeen osuus värillisessä jakeessa oli taulukon 6 mukaan vain 9,5 prosenttia. Sininen XZ -jakeen väriaine oli siis hyvin peittävä, ja se riitti hyvin pienenäkin pitoisuutena värjäämään koko värillisen jakeen tämän väriseksi. Kuvassa 6 vasemmalla puolella on värillisestä jakeesta ennen granulointia otettu näyte-erä ja oikealla puolella värillistä jakeita granulointuna.



KUVA 6. Värillistä jakeita ennen ja jälkeen granuloinnin

## 7 KOEJÄRJESTELYT

### 7.1 DSC

DSC:n koejärjestelyt pohjautuivat standardeihin SFS-EN ISO 11357-1:2016 ja SFS-EN ISO 11357-3:2018. Käytetty DSC-laite oli lämpövuoto-DSC Netzsch 204 F1 Phoenix ja mittausohjelmisto Proteus Measurements, versio 6.1.0d.

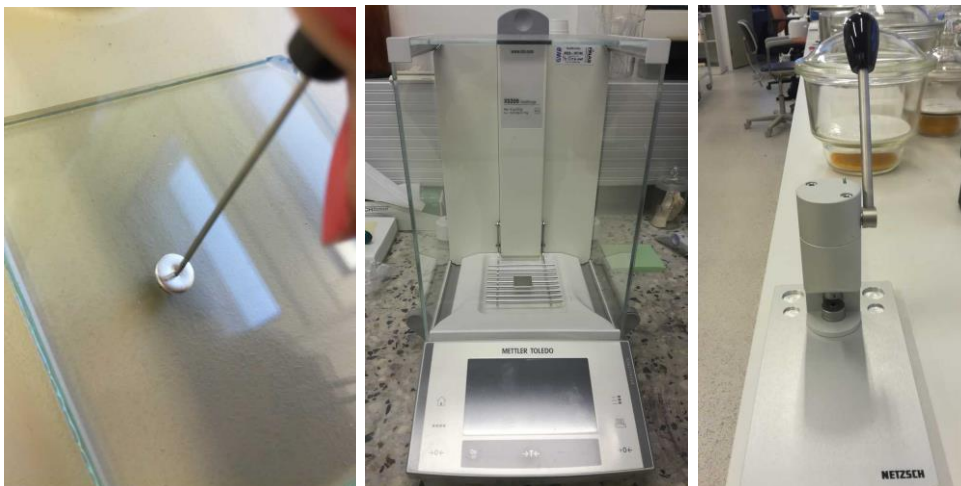
Siinä missä kierrättämättömät DSC-näytteet valmistettiin pullojen seinämistä 4 mm:n reikästanssilla, kierrätetyistä granulaateista näytteenvalmistus tapahtui Netzsch NCBS14695 -leikkureilla (kuva 7). Näin granulaateista saatiin tarpeeksi ohuita, jotta ne sopivat pannuun hyvin.



KUVA 7. Netzsch NCBS14695 -leikkurit

Käytettävät pannut olivat Netzschin alumiinipannuja. Aluksi pannun kanteen tehtiin reikä paineen tasausta varten (kuva 8, vasemmalla), jonka jälkeen pannu ja reiällinen kansi punnittiin Mettler Toledo XS205 DualRange -analyysivaa'alla (kuva 8, keskellä). Tämän jälkeen pinsetein käsiteltävä näyte lisättiin pannuun, otettiin tulos ylös ja siirrettiin pannu näytteineen sekä kansi Netzschin prässäin (kuva 8, oikealla). Prässäyksen jälkeen näyte punnittiin vielä kerran ja varmistettiin, että lukema oli sama kuin ennen prässäystä. Näytteen massa saatiin prässäyksen jälkeisen massan ja reiällisen kannen sekä pannun yhteismassan erotuksesta. DSC-näytteiden massat on esitetty liitteessä 1.



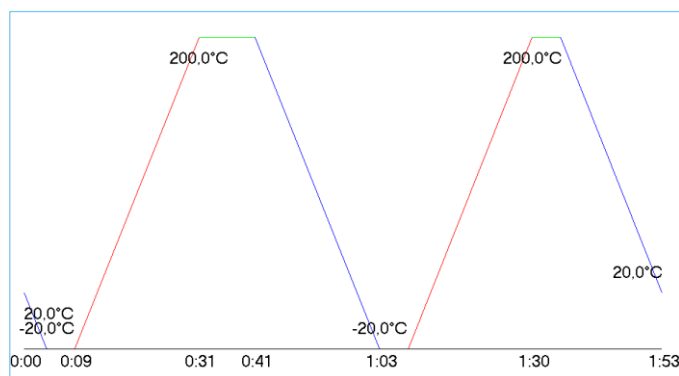


KUVA 8. Näytepannun kannen reiitystä, analyysivaaka sekä prässi

Näytteet asetettiin DSC-laitteen automaattisen näytteenasettajan näytepaikoille, joista asettaja näyte kerrallaan siirsi analysointivuorossa olevan näytteen uuniin, jossa referenssipannu oli valmiina. Ennen analysoinnin aloitusta Proteus Measurements -ohjelmistoon syötettiin kunkin näytteen massa, jonka jälkeen määritettiin näytteiden analyysiin tarvittavat parametrit (taulukko 7). Parametrien mukaisesti lämpötila nostettiin 10 °C/min nostonopeudella -20 °C:sta 200 °C:een ja jäähdytettiin takaisin -20 °C:een samalla nopeudella. Ensimmäisen syklin lämmityksen jälkeinen isotermi oli muista isotermeistä poiketen 10 minuuttia, muiden ollessa 5 minuuttia. Tämä oli puhdas vahinko parametrien määrittämisessä, jolla ei kuitenkaan ole vaikutusta tuloksiin. Syklejä ajossa oli kaksi, jotka nähdään kuvista 22.

TAULUKKO 7. DSC-parametrit

| Kaasu                         | Typpi     |
|-------------------------------|-----------|
| <b>Kaasun virtausnopeus</b>   | 50 ml/min |
| <b>Lämpötilan nostonopeus</b> | 10 °C/min |
| <b>Alkulämpötila</b>          | -20 °C    |
| <b>Loppulämpötila</b>         | 200 °C    |
| <b>Isotermi</b>               | 5 min     |



KUVIO 22. DSC-sykli

Ajon päätyttyä näytteet poistettiin DSC-laitteen (kuva 9) näytteenasettajasta. Proteus Analysis -analyysiohjelmistolla (versio 6.1.0d) piirryneisiin kuvaajiin lisättiin sulamispisteet sekä määritettiin sulamisalueen pohjaviiva sulamisentalpian arvoa varten. Lopuksi kiteisyysasteen määrittämistä varten ohjelmiston kirjastosta valittiin polyeteenin sulamisentalpian kirjallisuusarvo, joka oli 293 J/g.



Kuva 9. Netzschi 204 F1 Phoenix

Toisen syklin lämmityksestä piirryneistä kierrättämättömien värillisten jakeiden kuvaajista muodostettiin keskiarvokuvaajat (0 ja 0-rinnakkainen), jotka yhdistettiin kierrätetyn värillisen jakeen kuvaajien kanssa samaan kuvioon. Myös värittömän jakeen kierrättämättömän 0-näytteen ja 0-rinnakkaisen kuvaajat yhdistettiin samaan kuvioon värittömän jakeen kierrätettyjen näytteiden kuvaajien kanssa. Kuviot on esitetty Mittaustulokset ja niiden tarkastelu -osiossa kuviossa 24 ja 25.



## 7.2 OIT

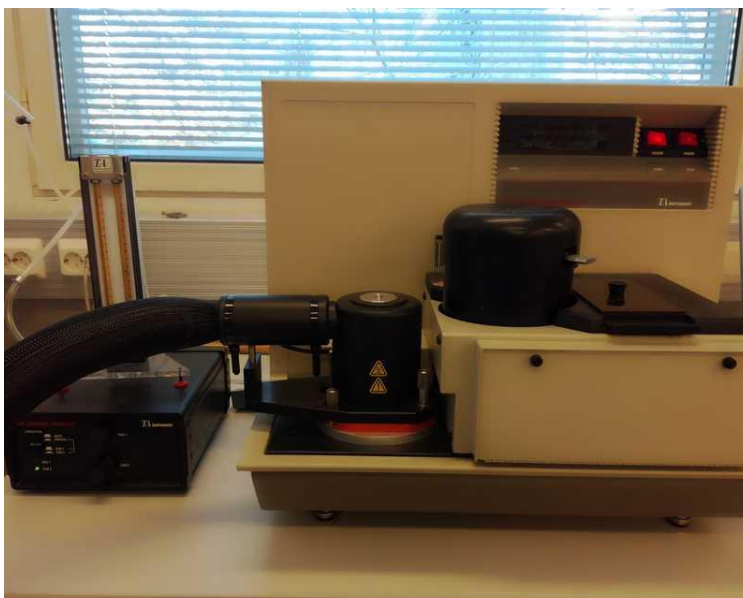
Uunivanhennus suoritettiin Termaks TS 8024 -lämpökaapissa (kuva 10, vasemmalla). Lämpökaappi asetettiin 100 °C:een ja tutkittavien jakeiden pulloista puukolla irrotetut HDPE-kappaleet aseteltiin uuniin ilmastavasti peltejä käyttäen (kuva 10, oikealla). Jakeista otettiin näytteitä kahden päivän, viikon ja kahden viikon kuluttua uunivanhennuksen aloituksesta. Tämän jälkeen uunin lämpötila nostettiin 120 °C:een ja uudet tutkittavien jakeiden seinämän palaset aseteltiin uuniin. Näytteet otettiin jälleen kahden päivän, viikon ja kahden viikon kuluttua. Jakeita käsiteltiin käsineet kädessä ja näytteitä lisäksi pinseteillä kontaminaatioiden välttämiseksi.



KUVA 10. Termaks TS 8024 -lämpökaappi ja uunivanhennukseen meneviä HDPE-kappaleita

Näytteenotto uunivanhennetuista HDPE-kappaleista suoritettiin reikästanssilla, kuten simuloidussa kierrätyksessäkin. Tällä kertaa stanssin koko oli 3 mm, sillä OIT-ajot suoritettiin TA Instrumentsin DSC-laitteella ja TA Instrumentsin pannujen koko on pienempi kuin Netzschin pannujen. Näytepannujen valmistus ja punnitus suoritettiin edellä DSC-osiossa kuvatulla tavalla. OIT-näytteiden massat on esitetty liitteessä 2.

OIT:n koejärjestelyt pohjautuivat standardeihin SFS-EN ISO 11357-1:2016 ja SFS-EN ISO 11357-6:2018. Käytetty DSC-laite oli lämpövuod-DSC TA Instruments 2920 (kuva 11) ja mittausohjelmisto Thermal Advantage, versio 1.1A.



KUVA 11. TA Instruments DSC 2920

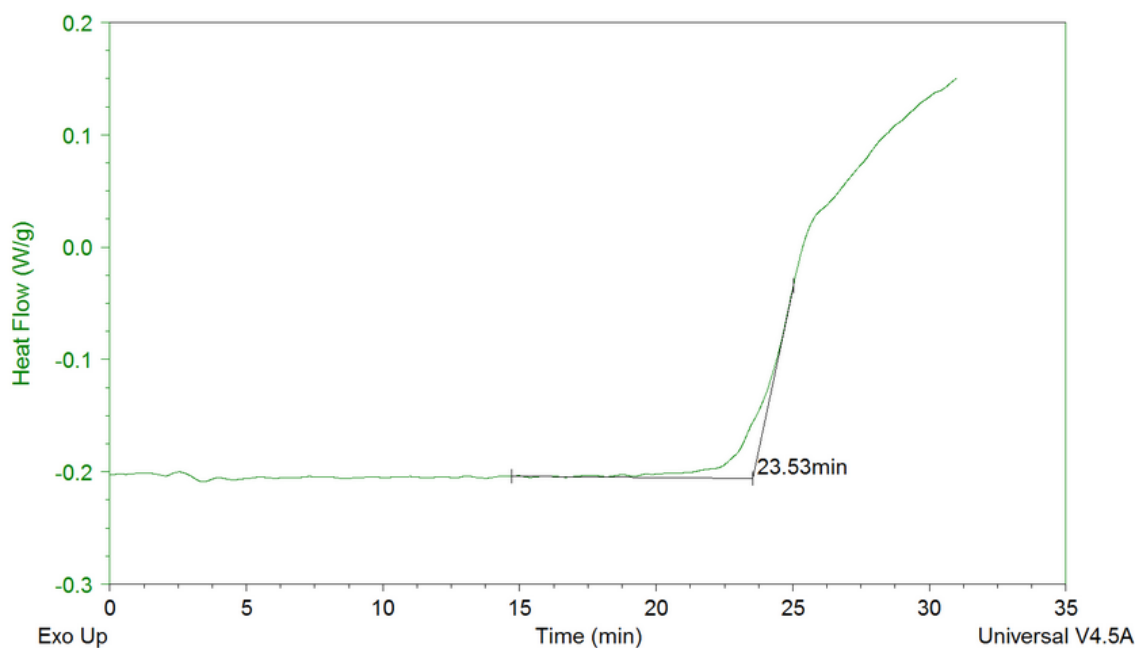
Kuvassa 11 vasemmalla näkyvään TA Instrumentsin rotametriin määritettiin typelle virtausnopeudeksi 150 ml/min ja hapelle 60 ml/min. Rotametri- ja kaasukoh-  
 taisen taulukon mukaan lukemat vastasivat typelle 33 ml/min virtausta ja hapelle  
 27 ml/min virtausta, jotka on esitetty taulukossa 8 muiden OIT-ajojen parametrien  
 kanssa.

TAULUKKO 8. Parametrit OIT-ajoille

|  |            |
|--|------------|
| <b>Kaasu 1</b>                         | Typpi      |
| <b>Virtausnopeus, kaasu 1</b>          | 33 ml/min  |
| <b>Kaasu 2</b>                         | Happi      |
| <b>Virtausnopeus, kaasu 2</b>          | 27 ml/min  |
| <b>Alkulämpötila</b>                   | noin 27 °C |
| <b>Loppulämpötila</b>                  | 180 °C     |
| <b>Lämpötilan nostonopeus</b>          | 20 °C/min  |
| <b>Isotermi</b>                        | 5 min      |
| <b>Hapetuksen katkaisun lämpövirta</b> | 0,15 W/g   |

Näyte asetettiin DSC-laitteen uuniin, jossa referenssipannu oli jo valmiina. Para-  
 metrit ja näytteen massa syötettiin Thermal Advantage -ohjelmistoon ja ajo käyn-  
 nistettiin. Universal Analysis -analyysiohjelmistosta (versio 3.5B) valittiin piirtyvä

kuvaaja muodostuvaksi happi-ilmakehään siirtymisestä alkaen, jolloin saatiin kuvion 23 kaltainen OIT-kuvaaja. Kuviossa on värittömän jakeen 1. kierrätyskerran OIT-kuvaaja.



KUVIO 23. Värittömän jakeen 1. kierrätyskerran OIT-kuvaaja

Kuvaajasta määritettiin eksotermisen piikin tangenti, jonka mukaan ohjelmisto laski näytteen OIT-arvon, joka kuviossa 23 on värittömän jakeen ensimmäiselle kierrätyskerralle 23,53 minuuttia. Saadut OIT-arvot on esitetty Mittaustulokset ja niiden tarkastelu -osiossa taulukoissa 12, 13, 14 ja 15.

### 7.3 Sulaindeksi

Sulaindeksin koejärjestelyt pohjautuivat standardiin SFS-EN ISO 1133-1:2011. Käytetty sulaindeksilaite oli Ray-Ran Polytest Model 3A Melt-Flow Indexer.

Laite asetettiin lämpiämään 190 °C:een lämpötilaan ja mäntä, sylinteri sekä kappilaarisuutin puhdistettiin kankaanpalan avulla. Puhdistuksen jälkeen mäntä ja suutin asetettiin sylinteriin, jonka jälkeen laite lämpesi haluttuun lämpötilaan ja taasaantui vielä 15 minuuttia ennen mittauksen aloitusta.

Sylinteriin syötettiin kierrättämättömien näytteiden kohdalla paperileikkurilla leikattuja suikaleita ja kierrätettyjen näytteiden kohdalla granulaatteja. Sulavaa materiaalia tiivistettiin männällä ja materiaalia lisättiin niin kauan, kunnes männän alempi merkki jäi näkyville. Männän ollessa sylinterissä materiaalia esilämmitettiin 6 minuuttia. Esilämmityksen jälkeen männän päälle asetettiin 5 kilogramman paino, sillä HDPE oli niin jäykkää, että sen virtaus ulos kapillaarista oli 190 °C:een lämpötilassa 2,16 kilogramman painolla liian hidasta. Kuvassa 12 näkyy materiaalin virtausta kapillaarista.



KUVA 12. Ray-Ran Polytest Model 3A Melt-Flow Indexer

Ensimmäistä kapillaarista virtaavaa erää ei hyväksytty näytteeksi, kuten ei myöskään erää, joissa näkyi ilmaa. Näytteenotto aloitettiin leikkaamalla saksilla sula materiaali poikki ja käynnistämällä sekuntikello samaan aikaan. Näytteitä leikattiin 60 sekunnin välein, kierrättämättömiltä materiaaleilta otettiin kuusi näytettä, kierrätetyiltä kymmenen. Kaikista kierrätetyistä materiaaleista otettiin kolme kymmenen näytteen erää, kaikki samasta täytöstä, varmistamaan tuloksen oikeellisuutta.

Näytteet punnittiin Mettler Toledo XS205 DualRange -analyysivaa'alla, jonka jälkeen laskettiin näytteiden massojen keskiarvo. Yhtälöä (1) käyttäen saatiin kierrättämättömille tutkittaville jakeille yksi sulaindeksin arvo, kierrätetyille värittömälle ja värilliselle jakeelle kolme arvoa kierrätyskertaa kohden, joista laskettiin keskiarvo kullekin kierrätyskerralle. Saadut sulaindeksit on esitetty Mittaustulokset ja niiden tarkastelu -osiossa taulukossa 16 ja 17. Kierrättämättömien jakeiden

sulaindeksinäytteiden massat on esitetty liitteessä 3, kierrätettyjen jakeiden sulaindeksinäytteiden massat sekä sulaindeksi-arvot liitteessä 4.

Sylinteri, mäntä ja kapillaarisuutin puhdistettiin jokaisen mittausvuorossa olevan jakeen välissä sekä mittausten päätteeksi. Puhdistus tehtiin kankaanpalaa käyttäen kuten ennen mittausten aloitustakin.

#### 7.4 Kapillaarireometria

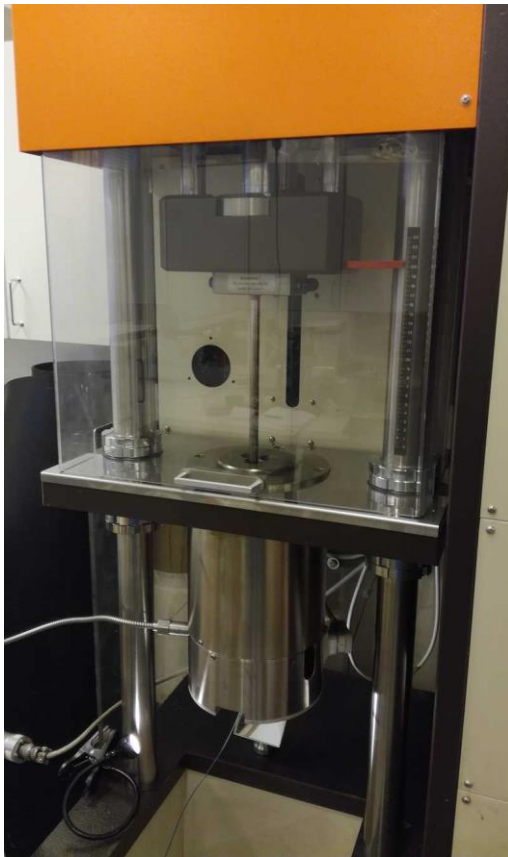
Kapillaarireometrin koejärjestelyt pohjautuivat standardiin SFS-EN ISO 11443:2005. Käytetty kapillaarireometri oli Göttfert Rheograph 6000 ja mittausohjelmisto Göttfert VRPara 4.43.

Työ aloitettiin laittamalla kapillaarireometri lämpenemään 190 °C:een. Mäntä, sylinteri (etumainen kolmesta sylinteristä), kapillaarisuutin sekä paineanturin aukko puhdistettiin kangaspalaa käyttäen ja tämän jälkeen kapillaarisuurin sekä 1000 barin paineanturi kiinnitettiin laitteeseen löysästi. Göttfert VRPara -ohjelmistoon syötettiin parametrit (taulukko 9) ja laitteen saavutettua 190 °C:een lämpötila, kapillaarisuutin sekä paineanturi kiristettiin kiinni.

TAULUKKO 9. Kapillaarireometrin parametrit

|                         |                                    |
|-------------------------|------------------------------------|
| <b>Lämpötila</b>        | 190 °C                             |
| <b>Paineanturi</b>      | 1000 bar                           |
| <b>Leikkausnopeudet</b> | 5, 10, 20, 50, 100, 200 ja 500 1/s |

Granulaatit syötettiin sylinteriin, tiivistettiin männällä ja granulaattia lisättiin tarpeen mukaan, kunnes sylinteri oli täynnä. Tämän jälkeen mäntä asetettiin paikalleen ja ajettiin materiaalin päälle. Materiaalia esilämmitettiin 6 minuuttia ennen mittauksen aloitusta. Kangaspalaa käyttäen mäntä, sylinteri, kapillaarisuutin sekä paineanturin aukko puhdistettiin mittausten välillä sekä mittausten loppuksi. Kuvassa 13 näkyy Göttfert Rheograph 6000 ja värillisen jakeen mittausta.



KUVA 13. Göttfert Reograph 6000

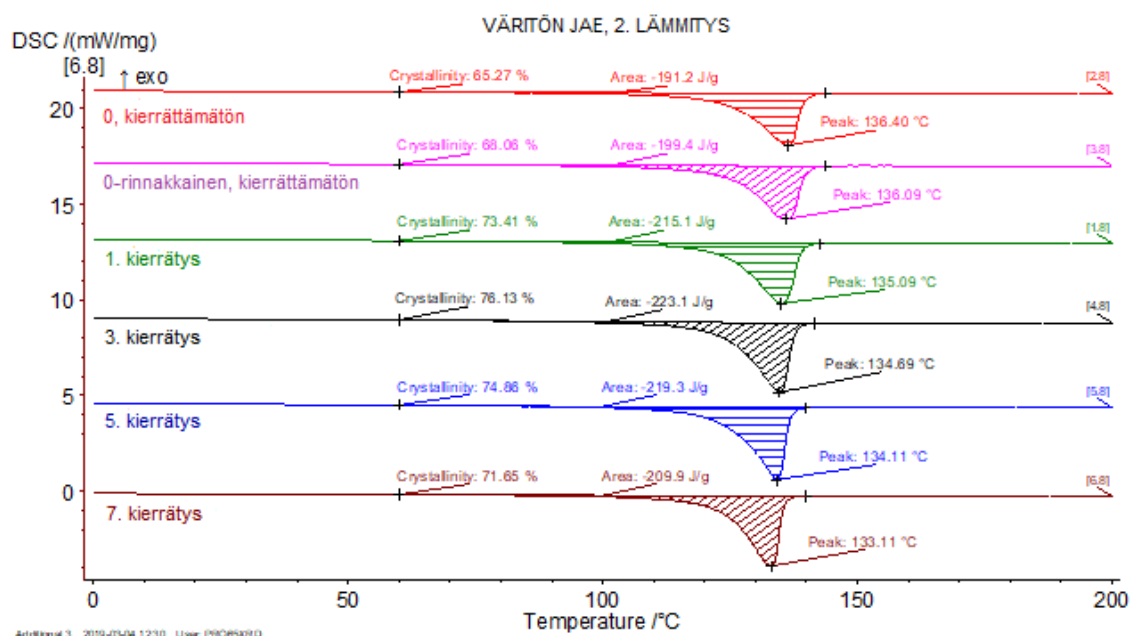
Göttfert VRPara -ohjelmiston keräämästä datasta saatiin muodostettua viskositeettikuvaaja leikkausnopeuden funktiona kullekin mittaukselle. Kuvaajat yhdistettiin samaan kuvioon, ja kuviot on esitetty Mittaustulokset ja niiden tarkastelu -osiossa (kuvio 33 värittömälle jakeelle ja kuvio 34 värilliselle jakeelle).

## 8 MITTAUSTULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

### 8.1 DSC

Tässä työssä tarkastellaan DSC-ajojen toisen lämmityksen tuloksia kiteisyysasteelle ja sulamispisteelle. Toisen lämmityksen tulokset ovat yleisesti analysoinnin kohteena, kun tuloksissa halutaan välttää materiaalin lämpöhistorian vaikutusta. Lämpöhistoria nollaantuu ensimmäisessä lämmityksessä.

Kuviosta 24 nähdään DSC-ajon tulokset värittömälle jakeelle. Ylimmät kaksi kuvaajaa ovat kierrättämättömille näytteille. Loput kuvion 24 kuvaajat ovat kierrätetyille näytteille, kierrätyskertojen lisääntyessä kuviossa alaspäin mentäessä.



KUVIO 24. Värittömän jakeen DSC-ajon tulokset

Kiteisyysasteen ja sulamispisteen arvot on koottu taulukkoon 10, josta nähdään, että kierrättämättömän 0-näytteen ja 0-rinnakkaisnäytteen sulamispisteet ovat hyvin lähellä toisiaan, eron ollessa vain 0,31 °C. Tämä osaltaan osoittaa, että tulokset ovat luotettavia ja näytepannujen täyttö ja sulkeminen on onnistunut standardin mukaisesti – kontaminaatiot on vältetty, näytteenotto ei ole vaikuttanut näytteen ominaisuuksiin ja kosketuspinta-ala on ollut riittävä.

TAULUKKO 10. Värittömän jakeen kiteisyysasteet ja sulamispisteet

| Kierrätyskerrat | Kiteisyysaste (%) | Sulamispiste (°C) |
|-----------------|-------------------|-------------------|
| 0               | 65,27             | 136,40            |
| 0-rinnakkainen  | 68,06             | 136,09            |
| 1               | 73,41             | 135,09            |
| 3               | 76,13             | 134,69            |
| 5               | 74,86             | 134,11            |
| 7               | 71,65             | 133,11            |

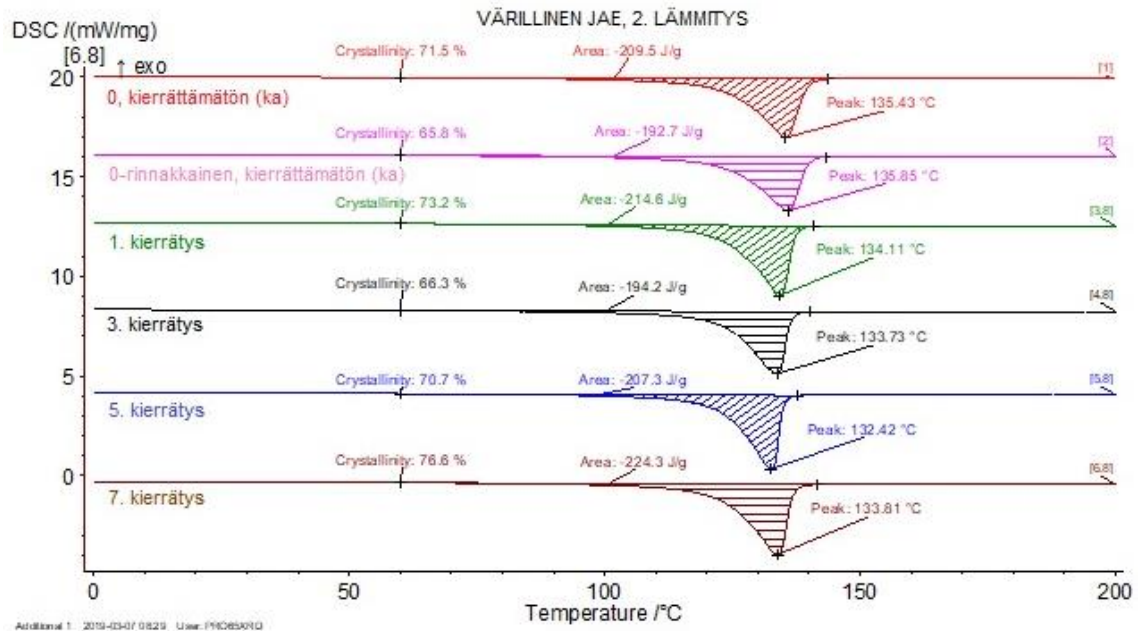
Eri näytteiden kiteisyysasteille saadut arvot ovat suhteellisen lähellä toisiaan ja menetelmän tarkkuuden rajoissa, joten yksin kiteisyysasteen muutoksesta ei voida tehdä pitkälle meneviä johtopäätöksiä. Tarkkuus huomioiden kiteisyysaste pyöristyykin taulukon 10 mukaan kaikissa muissa paitsi kolme kertaa kierrätyksessä näytteessä 70 prosenttiin. Kolme kertaa kierrätetyn näytteen poikkeama selittyy pohjaviivan määrittämisellä, sillä näytteen pohjaviivassa näkyy kuviossa 24 pieni hyppäys.

70 prosentin kiteisyysaste on HDPE:n arvoksi matalahko, annetun viitevälin ollessa noin 60–90 prosenttia. Mitä alhaisempi kiteisyysaste HDPE:llä on, sitä huommin sen molekyyliketjut ovat pystyneet järjestäytymään kristalliteiksi ja sen enemmän HDPE:n molekyyliketjut sisältävät lyhyitä haaroja. Tämän perusteella HDPE:n molekyyliketjujen haaroittuneisuus voisi värittömän jakeen näytteissä olla haaroittuneisuuden viitevälin, 0–20 lyhyttä haaraa tuhatta hiiliatomia kohti, keskivälin yläpuolella. Tutkittavien muovipullojen HDPE:n tiheys olisi siten taulukossa 2 esitetyn HDPE:n tiheyden viitevälin alarajalla, haarojen estäessä kristallittien tiivistä muodostumista.

Taulukosta 10 nähdään, että näytteiden sulamispiste laskee kierrätyskertojen myötä. Koska sulamispiste on riippuvainen materiaalin moolimassasta, prosessin aikana saattaa tapahtua molekyyliketjujen leikkautumista aiheuttaen HDPE:n moolimassan pientymistä, johtaen siten sulamispisteen laskuun. Sulamispiste laskee kuitenkin ensimmäisen ja seitsemännen kierrätyskerran välillä vain noin kaksi astetta, minkä perusteella ei yksin voida vetää johtopäätöksiä moolimassan muutoksesta.



Kuviossa 25 on värillisen jakeen DSC-ajon kuvaajat. Ylinnä on kierrättämättömän 0-näytteen ja 0-rinnakkaisnäytteen kuvaajat ja kuviossa alaspäin siirryttäessä lisääntyvin kierrätyskerroin kierrätettyjen näytteiden kuvaajat. Kierrättämättömien näytteiden kuvaajat ovat keskiarvokuvaajia, jotka on muodostettu tutkittavien värillisten jakeiden kuvaajista.



KUVIO 25. Värillisen jakeen DSC-ajon tulokset

Kuten värittömälläkin jakeella, myös värillisellä jakeella kiteisyysasteet pyörivät 70 prosenttiin yhtä näytettä lukuun ottamatta, mikä voidaan havaita taulukosta 11. Tällä kertaa korkeampi kiteisyysaste kuuluu seitsemän kertaa kierrätetylle näytteelle, mutta voitaneen selittää jälleen pohjaviivan määrittämisellä.

TAULUKKO 11. Värillisen jakeen kiteisyysasteet ja sulamispisteet

| Kierrätyskerrat | Kiteisyysaste (%) | Sulamispiste (°C) |
|-----------------|-------------------|-------------------|
| 0               | 71,5              | 135,43            |
| 0-rinnakkainen  | 65,8              | 135,85            |
| 1               | 73,2              | 134,11            |
| 3               | 66,3              | 133,73            |
| 5               | 70,7              | 132,42            |
| 7               | 76,6              | 133,81            |

Taulukosta 11 nähdään, että kuten värittömälläkin jakeella, myös värillisellä jakeella sulamispiste laskee kierrätyskertojen myötä. Värillisellä jakeella seitsemän kertaa kierrätetyn näytteen sulamispiste on kuitenkin noussut kolme kertaa kierrätetyn näytteen sulamispistettä korkeammaksi. Tämä antaa osviittaa siitä, että näin pienet erot sulamispisteissä eivät välttämättä ole kovin merkityksellisiä ja saattavat johtua DSC:n tarkkuudesta tai värillisen jakeen kohdalla esimerkiksi siitä, että jaetta ei sekoitettu termoplastisesti.

Sekä värittömällä että värillisellä jakeella on havaittavissa sulamspiikin kaventumista kierrätyskertojen myötä. Tämä viittaisi siihen, että kierrättäminen olisi vaikuttanut polymeereille ominaisiin laajoihin sferuliittirakenteisiin, katkoen niiden sidosemolekyylejä, jolloin rakenteet ovat alkaneet purkautua. Kristalliittien määrä ei kuitenkaan näytä pienentyneen, koska kiteisyysaste on pysynyt lähes muuttumattomana. Tästä voidaan olettaa, että kierrätyskertojen lisääntyessä sferuliittirakenteet purkautuvat ja vasta rakenteiden purkaannuttua alkavat mahdollisesti purkautua itse kristalliitit. Kristalliittien purkaantuminen näkyisi kiteisyysasteen laskuna epäjärjestyksen lisääntyessä.

Sferuliittirakenteiden purkautumisella ei tulosten perusteella vaikuta olevan vaikutusta HDPE:n prosessoitavuuteen tai kierrätettävyyteen kiteisyysasteen, ja sitä kautta myös tiheyden, sekä sulamispisteen pysyessä lähes muuttumattomana. Kristalliittien purkautumisen vaikutus näkyisi vasta useampien kierrätyskertojen myötä.

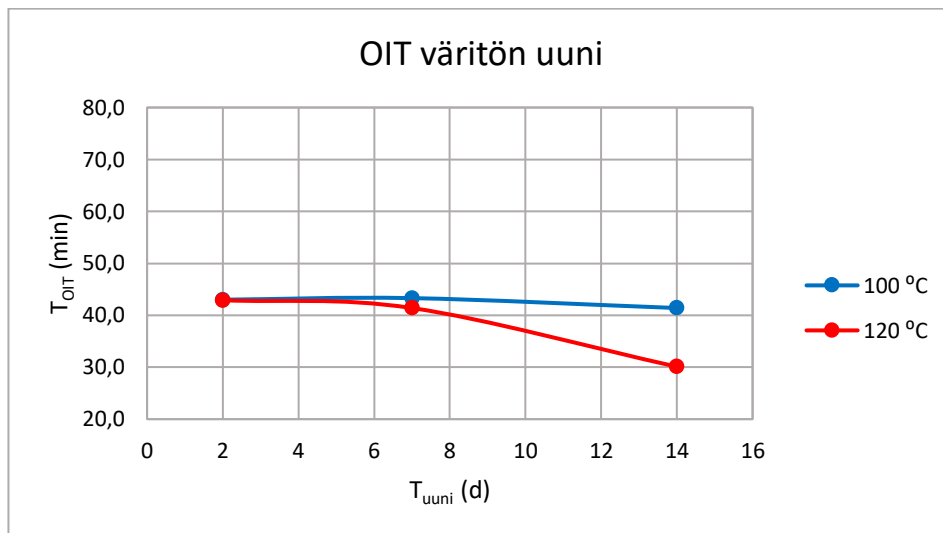
## **8.2 OIT**

### **8.2.1 Uunivanhennus**

Taulukossa 12 ja kuviossa 26 on esitetty värittömän jakeen uunivanhennettujen näytteiden OIT-arvot sekä 100 että 120 °C:ssa. Kuten taulukosta ja kuvion kuvaajista nähdään, näytteiden vanhentaminen uunissa ei 100 °C:ssa kuluttanut stabilaattoreita käytännössä lainkaan ja 120 °C:ssakin vasta viikon uunivanhennuksen jälkeen niukasti.

TAULUKKO 12. Värittömän jakeen uunivanhennuksen OIT

|                       | 100 °C                 | 120 °C                 |
|-----------------------|------------------------|------------------------|
| $t_{\text{uuni}}$ (d) | $t_{\text{OIT}}$ (min) | $t_{\text{OIT}}$ (min) |
| 2                     | 43,0                   | 42,9                   |
| 7                     | 43,3                   | 41,4                   |
| 14                    | 41,4                   | 30,1                   |

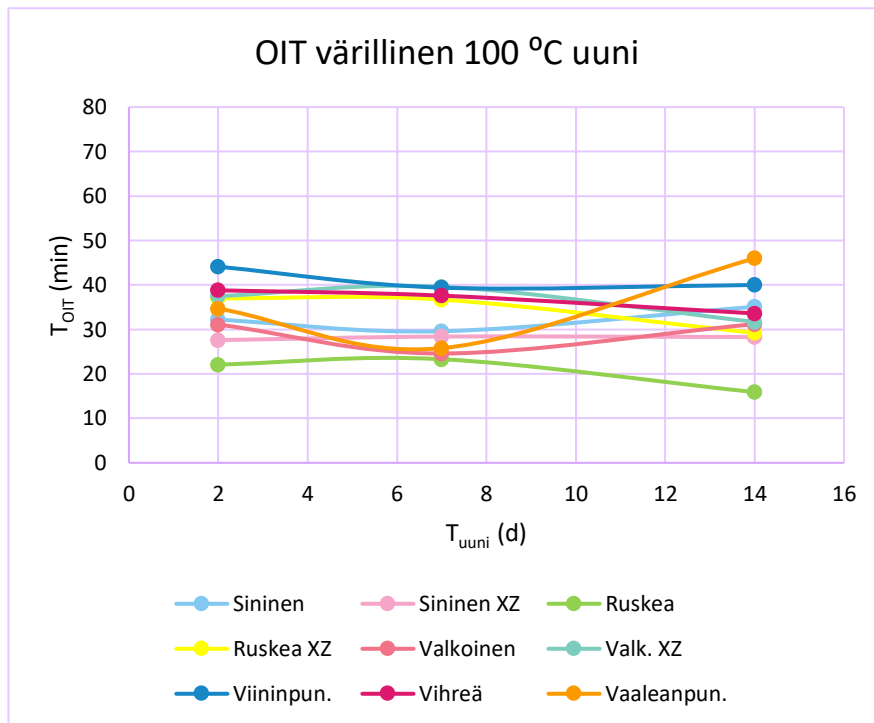


KUVIO 26. Värittömän jakeen uunivanhennuksen OIT

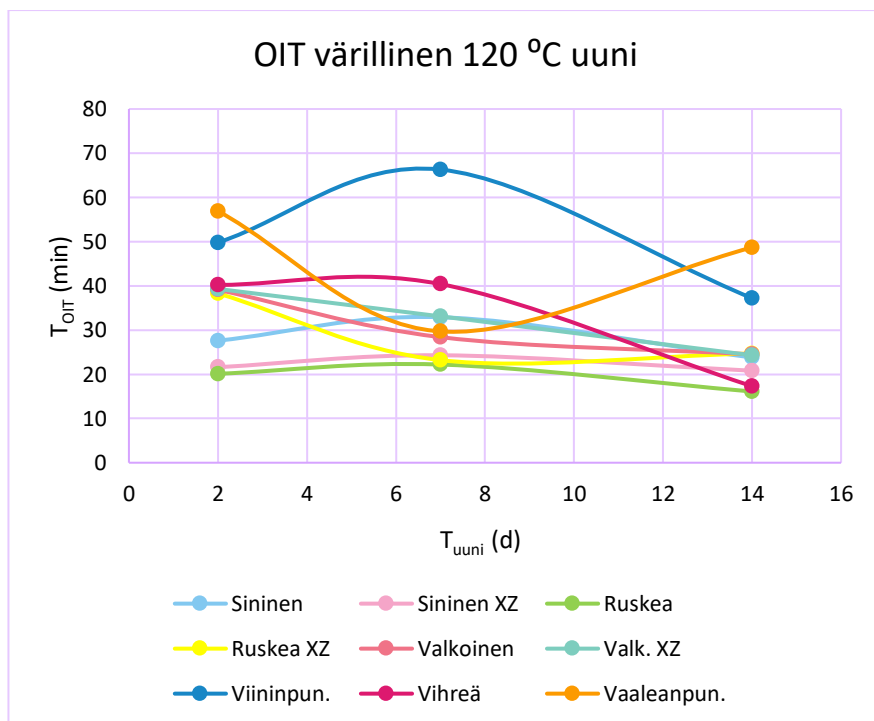
Taulukossa 13 on esitetty erikseen jokaisen tutkittavan värillisen jakeen 100 ja 120 °C:ssa uunivanhennettujen näytteiden OIT-arvot, jotka on esitetty myös kuvioissa 27 (100 °C) ja 28 (120 °C). Kuvioista voidaan havaita, että osalla väreistä on OIT-arvoissa jonkin verran vaihtelua, osalla ajat pysyvät suhteellisen vakioina.

TAULUKKO 13. OIT-ajat tutkittaville värillisille jakeille

| $t_{\text{OIT}}$ (min)      | 100 °C |      |      | 120 °C |      |      |
|-----------------------------|--------|------|------|--------|------|------|
|                             | 2      | 7    | 14   | 2      | 7    | 14   |
| Jae \ $t_{\text{uuni}}$ (d) |        |      |      |        |      |      |
| <b>Sininen</b>              | 32,2   | 29,6 | 35,1 | 27,6   | 32,9 | 23,8 |
| <b>Sininen XZ</b>           | 27,6   | 28,4 | 28,3 | 21,6   | 24,3 | 20,8 |
| <b>Ruskea</b>               | 22,1   | 23,3 | 15,9 | 20,1   | 22,2 | 16,1 |
| <b>Ruskea XZ</b>            | 37,0   | 36,7 | 29,2 | 38,3   | 23,2 | 24,7 |
| <b>Valkoinen</b>            | 31,1   | 24,6 | 31,2 | 39,1   | 28,4 | 24,5 |
| <b>Valkoinen XZ</b>         | 37,5   | 39,6 | 31,7 | 39,3   | 33,1 | 24,3 |
| <b>Viininpunainen</b>       | 44,1   | 39,4 | 40,0 | 49,8   | 66,3 | 37,2 |
| <b>Vihreä</b>               | 38,8   | 37,6 | 33,6 | 40,2   | 40,4 | 17,3 |
| <b>Vaaleanpunainen</b>      | 34,7   | 25,8 | 46,0 | 56,9   | 29,7 | 48,7 |



KUVIO 27. Värillisen jakeen uunivanhennuksen OIT 100 °C:ssa



KUVIO 28. Värillisen jakeen uunivanhennuksen OIT 120 °C:ssa

OIT-arvojen vaihtelun taustalla vaikuttanee näyteenottokohdat, joissa osassa on ollut painettua etikettiä lisäaineineen. Tämä on todennäköisesti kumuloinut stabi-laattoreiden määrää, jolloin painatuksella varustetut näytteet ovat kestäneet vanhennusta etiketittömiä näytteitä kauemmin.

Uunivanhennustestien tulokset osoittavat, että HDPE:sta valmistettujen tuotteiden pitkään käyttöikä ei vaikuta HDPE:n prosessoitavuuteen/kierrätettävyyteen. Lisäksi tulosten perusteella voidaan todeta, että näytteenottokohdalla on suuri merkitys tuloksiin ja näytteet tulisikin pyrkiä ottamaan aina niin, että tulokset ovat vertailukelpoisia keskenään.

## 8.2.2 Kierrätys

Taulukossa 14 on esitetty OIT-arvot tutkittaville kierrättämättömille jakeille. Taulukosta nähdään, että ruskea ja valkoinen jae kestivät hapetusta huonoiten ja viininpunainen ja vihreä parhaiten, eron ollessa jopa 15,1 minuuttia viininpunaisen ja ruskean jakeen välillä. Eron taustalla voi olla näytteenottokohdan vaikutus, mikäli suurimpia arvoja saaneet näytteet on otettu painetun etiketin kohdalta, mutta mahdollisesti myös itse väriaineiden ja väriaineiden pigmenttien vaikutus, sillä Tampereen teknillisen yliopiston julkaisun mukaan epäorgaaniset pigmentit kestävät orgaanisia pigmenttejä paremmin muun muassa lämpöä (Tampereen teknillinen yliopisto n.d.).

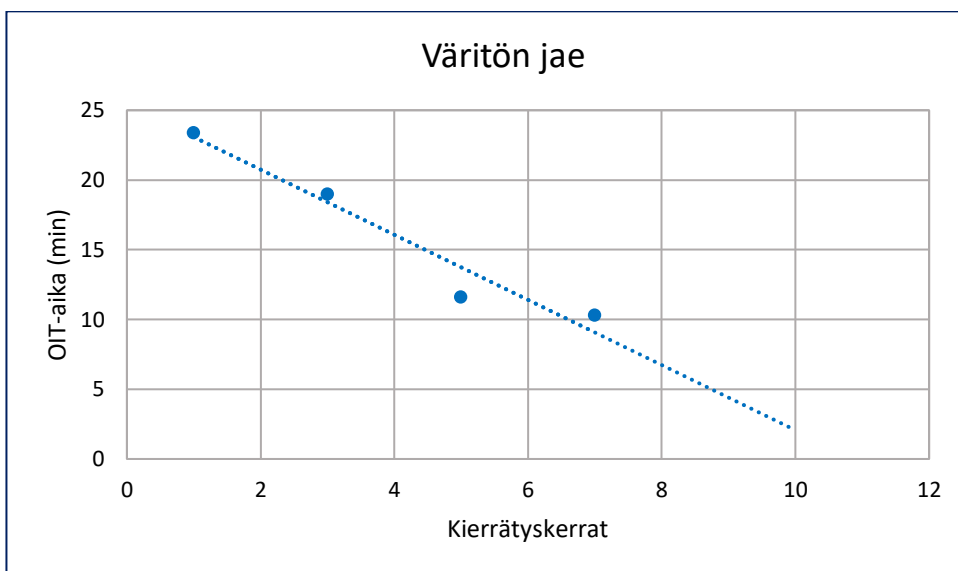
TAULUKKO 14. Kierrättämättömien tutkittavien jakeiden OIT-arvot

| <b>Jae</b> | <b>t<sub>OIT</sub> (min)</b> | <b>Jae</b>      | <b>t<sub>OIT</sub> (min)</b> |
|------------|------------------------------|-----------------|------------------------------|
| Sininen    | 28,2                         | Valkoinen XZ    | 33,6                         |
| Sininen XZ | 27,1                         | Viininpunainen  | 37,7                         |
| Ruskea     | 22,6                         | Vihreä          | 36,8                         |
| Ruskea XZ  | 30,5                         | Vaaleanpunainen | 27,6                         |
| Valkoinen  | 22,8                         | Väritön         | 28,4                         |

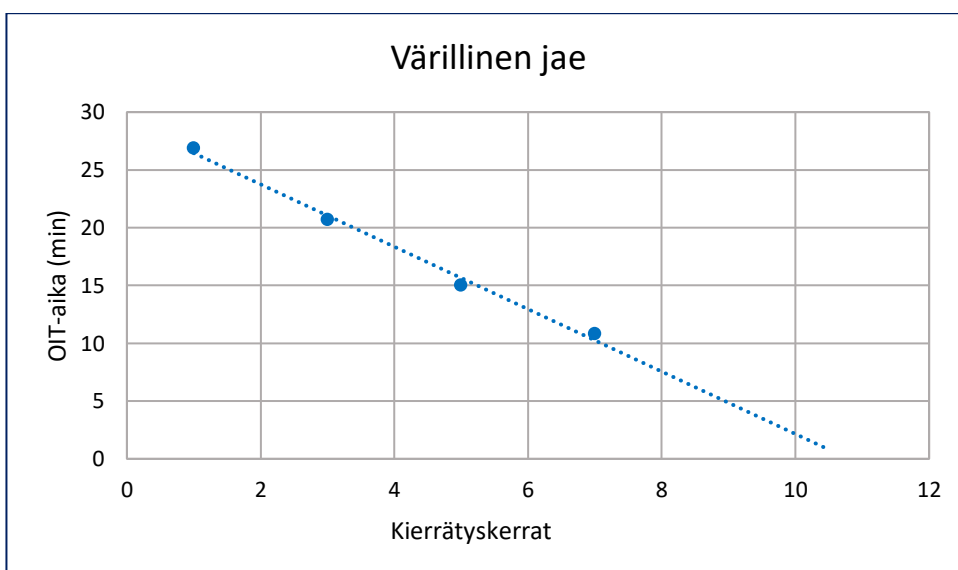
Taulukossa 15 on esitetty kierrätyskertojen mukaiset OIT-arvot värittömälle ja värilliselle jakeelle. Värillisen jakeen kierrättämätön arvo on painotettu keskiarvo, huomioiden kunkin jakeen osuuden (taulukko 6) tutkittavien värillisten jakeiden OIT-arvoista (taulukko 14). Kuviossa 29 on esitetty OIT-arvojen kuvaaja värittömälle jakeelle ja kuviossa 30 värilliselle jakeelle. Sekä taulukosta 15 että kuvioista 29 ja 30 voidaan selvästi havaita kierrätyskertojen myötä tapahtuva OIT-arvojen lasku.

TAULUKKO 15. Kierrätyskertojen mukaiset OIT-arvot värittömälle ja värilliselle jakeelle

| Kierrätyskerrat | $t_{OIT}$ (min), Väritön | $t_{OIT}$ (min), Värillinen |
|-----------------|--------------------------|-----------------------------|
| 0               | 28,4                     | 28,5                        |
| 1               | 23,5                     | 26,9                        |
| 3               | 19,0                     | 20,7                        |
| 5               | 11,6                     | 15,0                        |
| 7               | 10,3                     | 10,8                        |



KUVIO 29. Värittömän jakeen kierrätyskertojen mukaiset OIT-arvot



KUVIO 30. Värillisen jakeen kierrätyskertojen mukaiset OIT-arvot

Kuvioissa 29 ja 30 on OIT-arvojen kuvaajat ekstrapoloitu kierrätyksen kestävyden arvioimiseksi. Kuvaajista nähdään, että OIT-arvojen laskun noudattaessa samaa kaavaa kierrätyskertojen lisääntyessä, väritön jae voi kestää noin kymmenen kierrätyskertaa ilman stabilaattoreiden lisäämistä ja värillinen jae noin yksitoista kertaa. Väriaineet näyttävät tämän perusteella lisäävän hieman HDPE:n stabiilisuutta termoplastisessa prosessoinnissa.

### 8.3 Sulaindeksi

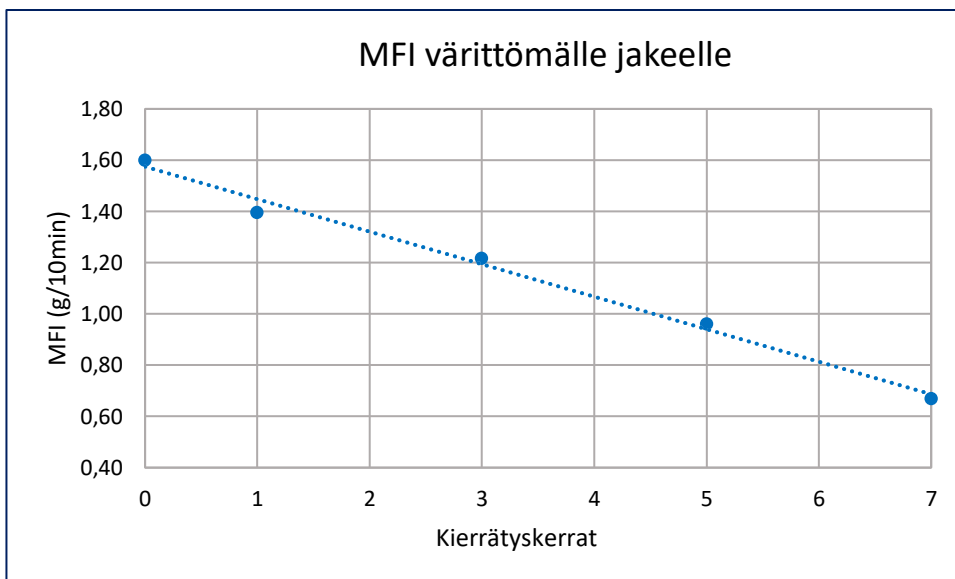
Taulukossa 16 on esitetty sulaindeksi-arvot kierrättämättömille tutkittaville jakeille. Arvoista nähdään, että matalin sulaindeksi oli värittömällä jakeella ja korkein sinisellä sekä valkoinen XZ -jakeella. Sulaindeksi-arvot ovat kuitenkin kaikilla jakeilla hyvin lähellä toisiaan ja kovin alhaisia, sulaindeksiviitevälin ollessa taulukon 3 mukaan polyeteeneille 0,1–90.

TAULUKKO 16. Tutkittavien jakeiden sulaindeksi-arvot 5 kg:n painolla lämpötilassa 190 °C

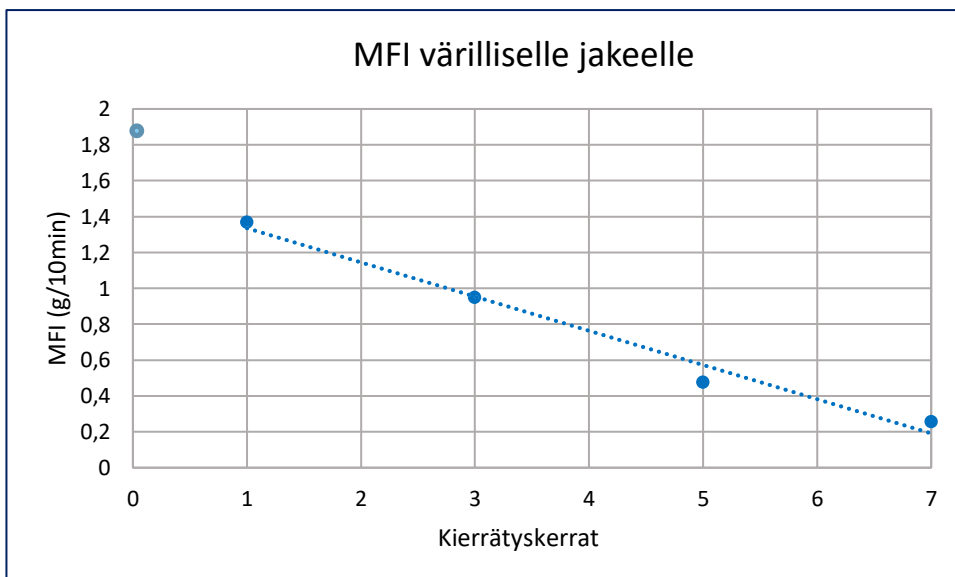
| Jae        | Sulaindeksi<br>(g/10min) | Jae             | Sulaindeksi<br>(g/10min) |
|------------|--------------------------|-----------------|--------------------------|
| Sininen    | 2,10                     | Valkoinen XZ    | 2,10                     |
| Sininen XZ | 1,72                     | Viininpunainen  | 1,95                     |
| Ruskea     | 1,79                     | Vihreä          | 1,78                     |
| Ruskea XZ  | 1,62                     | Vaaleanpunainen | 1,91                     |
| Valkoinen  | 1,99                     | Väritön         | 1,60                     |

Kuviossa 31 on esitetty kierrätyskertojen vaikutus värittömän jakeen sulaindeksiin ja kuviossa 32 vaikutus värillisen jakeen sulaindeksiin. Värillisen jakeen kierrättämättömän näytteen sulaindeksin arvo on painotettu keskiarvo tutkittavien värillisten jakeiden sulaindeksi-arvoista, ollen arvoltaan 1,93 g/10min, kun paino on 5 kg. Kuten kuvioista hyvin nähdään, sulaindeksi laski lineaarisesti niin värittömällä kuin värilliselläkin jakeella kierrätyskertojen myötä osoittaen, että mekaaninen kierrätys nostaa tutkittujen HDPE-laatujen kohdalla sulaviskositeettia. Tästä voidaan päätellä, että vaikka prosessoinnin myötä sidokset ovat katkeilleet, ei

polymeerin moolimassa kuitenkin ole alentunut, mikä olisi voinut nostaa sulajuoksevuutta. Saadun tuloksen mukaan prosessointi siis jäykisti HDPE:ta entisestään.



KUVIO 31. Kierrätyskertojen vaikutus värittömän jakeen sulaindeksiin 5 kg:n painolla lämpötilassa 190 °C



KUVIO 32. Kierrätyskertojen vaikutus värillisen jakeen sulaindeksiin 5 kg:n painolla lämpötilassa 190 °C

Taulukkoon 17 on koottu kierrätyskertojen vaikutus sulaindeksiin, josta voidaan havaita kuvioden 31 ja 32 tavoin kierrätyskertojen aiheuttama sulaindeksin lasku.



Taulukosta nähdään hyvin, että vaikutus on ollut värillisellä jakeella paljon voimakkaampi kuin värittömällä jakeella.

TAULUKKO 17. Kierrätyskertojen vaikutus värittömän ja värillisen jakeen sulaindeksiin 5 kg:n painolla lämpötilassa 190 °C

| Kierrätyskerta | MFI (g/10min), Väritön jae | MFI (g/10min), Värillinen jae |
|----------------|----------------------------|-------------------------------|
| 1              | 1,40                       | 1,37                          |
| 3              | 1,22                       | 0,95                          |
| 5              | 0,96                       | 0,58                          |
| 7              | 0,67                       | 0,26                          |

Eriaiset väri- ja täyteaineet voivat osaltaan vaikuttaa värillisellä jakeella havaittuun voimakkaampaan sulaindeksin laskuun. Pigmentit voivat sisältää kemiallisia ryhmiä, jotka voivat katalysoida tai muuten edesauttaa muodostuneiden polyeteeniradikaalien linkittymistä keskenään. Tämä on yksi mahdollinen selitys värillisellä jakeella havaittuun jyrkempään sulaindeksin laskuun verrattuna värittömään jakeeseen.

Sulaindeksin laskiessa LDPE:n moolimassa nousee Seppälän mukaan taulukon 18 mukaisesti (Seppälä 1997, 80). Taulukossa sulaindeksin pienentyminen kymmenesosaan lähtötilanteestaan nostaa moolimassaa sitä enemmän, mitä pienempi lähtösulaindeksi on ollut. Moolimassa kasvaakin jo 50 % sulaindeksin laskiessa kahdesta 0,2:een.

TAULUKKO 18. LDPE:n sulaindeksin riippuvuus moolimassasta

| MFI (g/10min) | M (g/mol) |
|---------------|-----------|
| 0,2           | 48000     |
| 2             | 32000     |
| 7             | 28000     |
| 20            | 24000     |
| 70            | 21000     |
| 200           | 19000     |

Diagrammilla on esitetty muutokset moolimassassa sulaindeksin pienentyessä. Siniset kaivat osoittavat seuraavat muutokset:

- 0,2 → 2: +50,0%
- 2 → 7: +33,3%
- 70 → 200: +26,3%

Mikäli taulukon 18 mukainen sulaindeksin riippuvuus moolimassasta pitää paikkansa myös tutkitulla HDPE:llä, olisi moolimassan kasvu ollut lähes 50 prosentin luokkaa värillisellä jakeella. Jakeen sulaindeksi tippui noin yhdeksäsosaan painotetusta värillisten jakeiden keskiarvosta (1,93 g/10min) seitsemän kertaa kierätettyyn arvoon (0,26 g/10min) nähden. Värittömälläkin jakeella sulaindeksi laski noin kuudesosaan kierrättämättömästä arvostaan, jolloin moolimassan nousun voitaisiin yllä olevan perusteella arvioida olleen värittömällä jakeella noin 30 %, kun lähtöarvo oli 1,60 g/10min, jolloin moolimassan nousu on ollut värittömällä jakeella vielä voimakkaampaa kuin värillisellä jakeella.

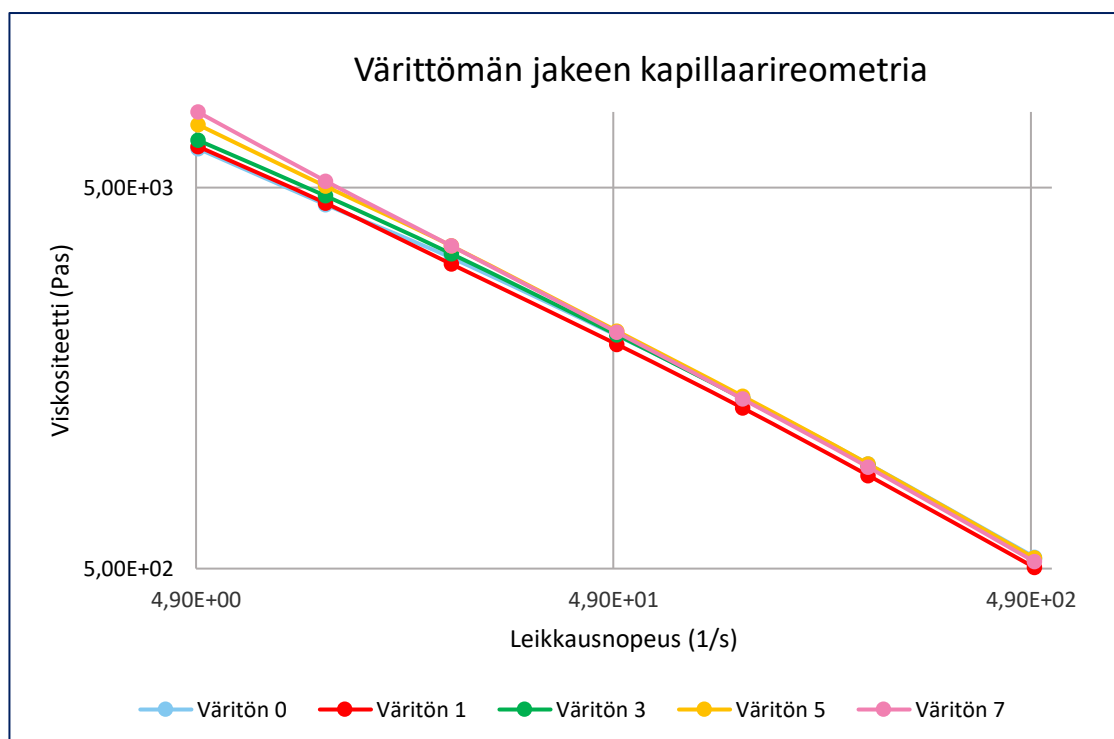
Tällaisten moolimassan nousujen tulisi näkyä muun muassa merkittävänä sulamispisteen nousuna. Saatujen tulosten mukaan sulamispiste on kuitenkin pysynyt muuttumattomana. Lisäksi tulee ottaa huomioon, että taulukon arvot ovat ohjeellisia ja pätevät ehkä vain jollekin tietylle LDPE-laadulle. Moolimassan ja sulaindeksin välinen riippuvuus on myös epälineaarinen. Näistä syistä johtuen taulukkoa 18 kannattaakin tarkastella vain suurimman ja pienimmän sulaindeksiarvon osalta, jolloin sulaindeksin laskiessa tuhannesosaan nousee moolimassa 153 %. Tällöin moolimassa nousee noin 0,15 % jokaista sulaindeksiyksikön laskua kohden. Tämä tarkoittaa saatujen sulaindeksitulosten perusteella värittömällä jakeella 0,14 %:n moolimassan kasvua ja värillisellä jakeella vastaavasti 0,25 %:n kasvua, jotka suuruudeltaan sitä luokkaa, ettei muutos olisi vielä havaittavissa sulamispisteiden arvoissa. Tällä tarkastelutavalla saadaan moolimassan kasvulle suuntaa-antava arvio, huomioiden, että tutkittujen polymeerien moolimassat eivät ole tiedossa, eikä siten voida tietää mille kohtaa ne sijoittuisivat taulukon 18 kaltaista moolimassan ja sulaindeksin korrelaatiota.

Moolimassa kasvaa molekyylikoon kasvaessa. Koska kiteisyysaste on pysynyt kierrätyksestä huolimatta lähes muuttumattomana, molekyyliketjut eivät välttämättä ole haaroittuneet, vaan kasvaneet pituudeltaan. On kuitenkin myös mahdollista, että HDPE:n suoraketjuisuus on vähentynyt. Tämä voisi aiheuttaa havaitun ilmiön, jossa sulaviskositeetti kasvaa, mutta sulamispisteessä tai kiteisyysasteessa ei tapahdu merkittävää muutosta. Ilmiön taustalla voi kaikesta huolimatta olla prosessoinnin lämpötilan ja leikkausvoimien aiheuttamat vapaat polyeteeni-radikaalit, joita molekyyliketjujen leikkautumisen myötä muodostuu. Parittoman

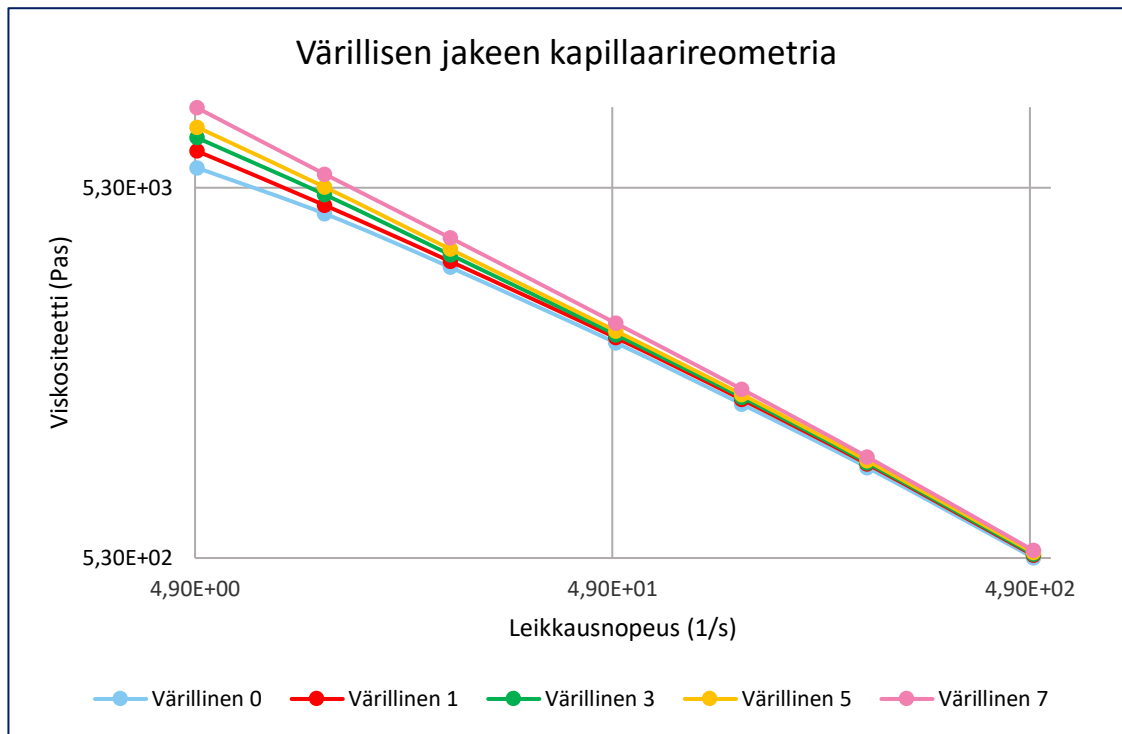
elektroninsa johdosta vapaat radikaalit ovat hyvin reaktiivisia, mikä on voinut johtaa molekyyliketjujen ristosilloittumiseen. Ristosilloittumisen kohdistuminen molekyyliketjujen päihin johtunee HDPE:n jo valmiiksi hyvin lineaarisesta rakenteesta.

#### 8.4 Kapillaarireometria

Kapillaarireometriltä saadut viskositeettikuvaajat on esitetty kuviossa 33 värittömälle jakeelle ja kuviossa 34 värilliselle jakeelle. Kuvioista nähdään selvästi, että HDPE:n viskositeetti on kasvanut jokaisen kierrätyskerran myötä, värillisellä jakeella vielä selvemmin kuin värittömällä jakeella. Näin ollen kapillaarireometrillä saadut tulokset vahvistivat sulaindeksillä saatua tulosta kierrätyskertojen aiheuttamasta moolimassan kasvusta.



KUVIO 33. Värittömän jakeen kapillaarireometria



KUVIO 34. Värillisen jakeen kapillaarireometria

Kuvioista 33 ja 34 nähdään, että mitä useammin HDPE-massa on kierrätetty, sitä suuremmiksi viskositeetti-arvot nousevat alemmilla leikkausnopeuksilla. Seitsemän kertaa kierrätetyllä näytteellä kuvaaja onkin jo käytännössä suora mittausalueena käytetyllä leikkausnopeusalueella. Alhaisilla leikkausnopeuksilla viskositeetti siis nousee nopeammin, mitä enemmän kierrätyskertoja on. Tämä ilmiö osaltaan selittää MFI-mittausten havaintoja.

Huomion arvoista on kuvion 34 värillisen jakeen viskositeettikuvaajien esimerkellinen asettuminen kuvioon. Tästä voidaan päätellä mittausten onnistuneen erinomaisesti.

## 9 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tutkimuksessa HDPE-pulloista saadun muovin sulaviskositeetti nousee simuloitujen kierrätyskertojen lukumäärän kasvaessa. Toisin sanoen sulasekoitus ekstruuderilla ilman lisäaineistusta laskee polyeteenimuovin sulajuoksevuutta kierrätyskertojen myötä. Mekaaninen kierrätys kuluttaa muovin stabilaattoreita, kuten antioksidantteja, ja tutkimusten mukaan tutkittava HDPE voi kestää noin kymmenen kierrätyskertaa ilman stabilaattoreiden lisäystä. Kierrätyksen kannalta HDPE-pullojen pitkällä käyttöiällä ei ole yhtä suurta merkitystä kuin termoplastisella prosessoinnilla. Stabilaattoreiden paikallisella jakautumisella HDPE:stä valmistetun pullon seinämiin oli suurempi vaikutus työssä stabilaattorien määrän mittana käytettyyn OIT-arvoon kuin kiihdytetyllä materiaalin vanhennuksella. Sferuliittirakenteet alkavat mahdollisesti kierrätyskertojen myötä purkautua itse kristalliittien pysyessä järjestäytyneessä muodossa. Sulamispisteessä ei havaittu merkittävää muutosta kierrätyksen edistyessä.

Tutkittavien HDPE-pullojen materiaalin havaittua sulaviskositeetin kasvua tukee Mylläriin ym. tutkimuksessakin saatu vastaavaa tulos, jonka he saivat tutkimalla sulaviskositeetin muutosta rotaatioreometrillä HDPE:n kierrätys syklien funktiona. Artikkelissaan he mainitsevat ensimmäisillä kierrätyskerroilla syyn johtuvan luultavimmin pitkien ketjujen haaroittumisesta tai ristosilloittumisesta. Molemmissa tapauksissa viskositeetin kasvu johtuu heidän mukaansa moolimassan kasvusta, joka mahdollistaa ketjujen välistä sekoittumista. (Mylläri ym. 2016, 3.) Tämä tukee osaltaan tässä työssä tehtyä pohdintaa moolimassan kasvusta.

Strömbergin ja Karlssonin tutkimuksessa saadut OIT-arvojen tulokset olivat hyvin samankaltaiset tämän työn tulosten kanssa niin prosessoinnin kuin uunivanhennuksenkin osalta. Lisäksi tässä työssä tehdyn havainnot vastaavat heidän tutkimustuloksissaan havaitsemaansa kiteisyysasteen ja sulamispisteen käyttäytymistä prosessoinnin edetessä. (Strömberg & Karlsson 2009, 1842–1843.) Tämä tukee saatujen tulosten luotettavuutta.

Saadut tulokset osoittavat, että HDPE:n mekaanisella kierrätyksellä voi olla merkittäviä vaikutuksia muovin sulajuoksevuuteen. Termoplastinen prosessointi nostaa HDPE:n sulaviskositeettia, mikä pitää kompensoida erilaisin keinoin, kun pyritään vakioimaan sulajuoksevuus prosessien ohjauksen helpottamiseksi. Työssä ei tutkittu mekaanisen kierrätyksen vaikutusta muovin mekaanisiin ominaisuuksiin, mutta oletettavasti niissä tapahtuu muutosta mahdollisen moolimasajakauman tai ketjun haaroittumisen määrittämään suuntaan. Tämän tutkiminen olisikin tälle työlle luonnollinen jatke.

## LÄHTEET

Azo Materials. 2017. An Introduction to Single Screw Extrusion. Luettu 26.3. 2019. <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=13566>

A&C Plastics Inc. 2019. Common Uses of High-Density Polyethylene. Luettu 25.3.2019. <https://www.acplasticsinc.com/informationcenter/r/common-uses-of-hdpe>

ten Brink, P., Schweitzer, J-P., Watkins, E., Janssens, C., De Smet, M., Leslie, H. & Galgani, F. 2018. Circular economy measures to keep plastics and their value in the economy, avoid waste and reduce marine litter. PDF-tiedosto. Luettu 18.1.2019. <http://www.economics-ejournal.org/economics/discussionpapers/2018-3/count>

Bruder, U. 2016. Polymeerit ja muovit. Suom. Lähteenmäki, E. Luettu 24.1.2019. <http://www.muoviyhdistys.fi/2016/07/15/osa-1-hyva-tietaa-muovista/>

Eskelinen, H., Haavisto, T., Salmenperä, H. & Dahlbo, H. 2016. Muovien kierrätyksen tilanne ja haasteet. ARVI-raportti. Helsinki: Click Innovation Oy.

Euroopan parlamentti. 2018. Mitä kiertotalous on ja miksi sillä on merkitystä? Luettu 26.3.2019. <http://www.europarl.europa.eu/news/fi/headlines/economy/20151201STO05603/mita-kiertotalous-on-ja-miksi-silla-on-merkitysta>

European Commission. N.d. A European Strategy for Plastics in a Circular Economy. PDF-tiedosto. Luettu 22.1.2019. <https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=3&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwj06pHC2sjhAhUvs4sKHZC5Bdl-QFjACegQIARAC&url=http%3A%2F%2Fec.europa.eu%2Fenvironment%2Fcircular-economy%2Fpdf%2Fplastics-strategy-brochure.pdf&usq=AOvVaw2-v5doRWhHqzyC4cYIZk5>

Free, D. 2006. Pelletizing Your Compound: What Are Your Options? Plastic Additives and Compounding 8 (1), 42–43.

Gappot, P. & Mann, T. 2016. Principles of Thermal Analysis and Calorimetry. Chapter 5: Differential Scanning Calorimetry. Edited by Gaisford, S., Kett, V. & Haines, P. 2<sup>nd</sup> Edition. Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry.

Geyer, R., Jambeck, J. R. & Law, K. L. 2017. Production, use, and fate of all plastics ever made. Science Advances 3 (7), e1700782.

Goodship, V. 2007. Introduction to Plastics Recycling. 2<sup>nd</sup> Edition. Shawbury, UK: Smithers Rapra Technology Limited.

Hiljanen, M. 2014. Kierrätysmuovien modifiointi. Materiaaliteknikan koulutusohjelma. Tampereen teknillinen yliopisto. Diplomityö.

Hitachi High-Tech Science Corporation. 1988. Oxidation Induction Time Measurements by DSC. PDF-tiedosto. Luettu 11.2.2019. [https://www.google.fi/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&ved=2ahUKEwj9KDX3cjhAhUrwqYKHRKYAy4QFjA-BegQIARAC&url=https%3A%2F%2Fwww.hitachi-hightech.com%2Ffile%2Fglobal%2Fpdf%2Fproducts%2Fscience%2Fappli%2Fana%2Fthermal%2Fapplication\\_TA\\_049e.pdf&usg=AOvVaw1VzA43sCVgf0X141Gdp\\_Z5](https://www.google.fi/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&ved=2ahUKEwj9KDX3cjhAhUrwqYKHRKYAy4QFjA-BegQIARAC&url=https%3A%2F%2Fwww.hitachi-hightech.com%2Ffile%2Fglobal%2Fpdf%2Fproducts%2Fscience%2Fappli%2Fana%2Fthermal%2Fapplication_TA_049e.pdf&usg=AOvVaw1VzA43sCVgf0X141Gdp_Z5)

Hopewell, J., Dvorak, R. & Kosior, E. 2009. Plastics recycling: challenges and opportunities. *Philosophical Transactions of The Royal Society B Biological Sciences* 364 (1526), 2115–2126.

Jenytin, L. 2018. Suomessa kannattaa kuluttajienkin lajitella muovipakkaukset. Luettu 14.1.2019. <https://www.plastics.fi/fin/ajankohtaista/?2018-7-Suomessa-kannattaa-kuluttajienkin-lajitella-muovipakkaukset&nid=366>

Jordan Reduction Solutions. 2019. Industrial Grinders / Knife Hogs. Luettu 25.3.2019. <https://www.jordanreductionsolutions.com/machines/grinders/>

Kolev, M. N.d. Polyeteeni (PE). Suom. Nykänen, S. PDF-tiedosto. Luettu 13.11.2018. [https://www.google.fi/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=3&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwiT5pfVmJ3hAhUDwqYK-HfxsADcQFjACegQIBhAC&url=http%3A%2F%2Fwww.valuatlas.fi%2Ftietomat%2Fdocs%2Fplastics\\_PE\\_FI.pdf&usg=AOvVaw2-SryKJAK8jcuS6zuJT5ta](https://www.google.fi/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=3&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwiT5pfVmJ3hAhUDwqYK-HfxsADcQFjACegQIBhAC&url=http%3A%2F%2Fwww.valuatlas.fi%2Ftietomat%2Fdocs%2Fplastics_PE_FI.pdf&usg=AOvVaw2-SryKJAK8jcuS6zuJT5ta)

Muovitiekartta Suomelle. N.d. Vähennä ja vältä, kierrätä ja korvaa. PDF-tiedosto. Luettu 28.12. 2018. <https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwjDu6TAqJ3hAhXJcJoKHdHtDiUQFjA-BegQIBhAC&url=http%3A%2F%2Fwww.ym.fi%2Fdownload%2Fno-name%2F%257BF41013FD-AE93-409F-9A78-348093129AA6%257D%2F140741&usg=AOvVaw1Y5aX59GHqc2XYc51Gz-TE>

Myllymaa, T., Moliis, K., Tohka, A., Isoaho, S., Zevenhoven, M., Ollikainen, M. & Dahlbo, H. 2008. Jätteiden kierrätyksen ja polton ympäristövaikutukset ja kustannukset – jätehuollon vaihtoehtojen tarkastelu alueellisesta näkökulmasta. Suomen ympäristö 39. Suomen ympäristökeskus (SYKE). Helsinki: Kirjapaino Oy.

Mylläri, V., Hartikainen, S., Poliakova, V., Anderson, R., Jönkkäri, I., Pasanen, P., Andersson, M. & Vuorinen, J. 2016. Detergent impurity effect on recycled HDPE: Properties after repetitive processing. *Journal of Applied Polymer Science* 133 (31), 43766.

Nelson, B. 2003. *Handbook of Plastics Analysis*. Chapter 2: Capillary Rheometry. Edited by Lobo, H. & Bonilla, J. V. New York, USA: Marcel Dekker, Inc.

Opetushallitus. N.d. Additioreaktio. Luettu 7.1.2019. <http://www02.oph.fi/etalu-kio/opiskelumodulit/kemia/kemia2/additio.html>



Peda.net. N.d. Hiilivedyt ja aromaattiset yhdisteet. Luettu 7.1.2019.  
<https://peda.net/kemi/kemin-lyseon-lukio/oppiaineet2/kemia/k1ijek/arksto-ke-1/o1k22/eke122/hk/hiilivedyt>

Peda.net. 2016. Liittymis- eli additioreaktio. PDF-tiedosto. Luettu 7.1.2019.  
[https://www.google.fi/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=8&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwjW1uil8cnhAhVNAXAIHT\\_dDg0QFjAHegQIA-xAC&url=https%3A%2F%2Fpeda.net%2Fid%2Fa2bd340ab46%3Afile%2Fdownload%2F6e6351bf17cca54fcd81ea0b596c8b67b02296a%2FReaktiot\\_ja\\_ener-gia\\_KE3\\_LUKU\\_3.2.pdf&usg=AOvVaw0QaWrSWkoTOnw4-DZHqzPv](https://www.google.fi/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=8&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwjW1uil8cnhAhVNAXAIHT_dDg0QFjAHegQIA-xAC&url=https%3A%2F%2Fpeda.net%2Fid%2Fa2bd340ab46%3Afile%2Fdownload%2F6e6351bf17cca54fcd81ea0b596c8b67b02296a%2FReaktiot_ja_ener-gia_KE3_LUKU_3.2.pdf&usg=AOvVaw0QaWrSWkoTOnw4-DZHqzPv)

Plastics Europe. 2018a. Plastics – The Facts 2018. PDF-tiedosto. Luettu 18.2.2019.  
[https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=4&ved=2ahUKEwiCz9vu8cnhAhVioYsKHfRGCycQFjA-DegQIABAD&url=https%3A%2F%2Fwww.plasticseurope.org%2Fapplication%2Ffiles%2F6315%2F4510%2F9658%2FPlastics\\_the\\_facts\\_2018\\_AF\\_web.pdf&usg=AOvVaw1t7xHOizx9qFw5yMuNs\\_en](https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=4&ved=2ahUKEwiCz9vu8cnhAhVioYsKHfRGCycQFjA-DegQIABAD&url=https%3A%2F%2Fwww.plasticseurope.org%2Fapplication%2Ffiles%2F6315%2F4510%2F9658%2FPlastics_the_facts_2018_AF_web.pdf&usg=AOvVaw1t7xHOizx9qFw5yMuNs_en)

Plastics Europe. 2018b. Plastics – The Facts 2017. PDF-tiedosto. Luettu 18.2.2019.  
[https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwiCz9vu8cnhAhVioYsKHfRGCycQFjABegQIA-xAD&url=https%3A%2F%2Fwww.plasticseurope.org%2Fapplication%2Ffiles%2F5715%2F1717%2F4180%2FPlastics\\_the\\_facts\\_2017\\_FINAL\\_for\\_website\\_one\\_page.pdf&usg=AOvVaw03NhzqmC2eobwM7YFwQUXE](https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwiCz9vu8cnhAhVioYsKHfRGCycQFjABegQIA-xAD&url=https%3A%2F%2Fwww.plasticseurope.org%2Fapplication%2Ffiles%2F5715%2F1717%2F4180%2FPlastics_the_facts_2017_FINAL_for_website_one_page.pdf&usg=AOvVaw03NhzqmC2eobwM7YFwQUXE)

Polymer Properties Database. 2015a. Branched Polymers. Luettu 11.1.2019.  
<https://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Branched%20Polymers.html>

Polymer Properties Database. 2015b. Melt Flow Index. Luettu 11.1.2019.  
<https://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Melt%20Flow.html>

Polymer Science Learning Center. 2019a. The Crux of Crystallinity. Luettu 14.2.2019. <https://pslc.ws/macrog/crystal.htm>

Polymer Science Learning Center. 2019b. Differential Scanning Calorimetry. Luettu 15.2.2019. <https://pslc.ws/macrog/dsc.htm>

Punkkinen, H., Teerioja, N., Merta, E., Moliis, K., Mroueh, U-M., Ollikainen, M. 2011. Pyrolyysin potentiaali jätemuovin käsittelymenetelmänä – ympäristökuorimitukset ja kustannusvaikutukset. VTT Working Papers 176. VTT. Espoo: VTT.

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

Science History Institute. 2019. Science of Plastics. Luettu 13.2.2019.  
<https://www.sciencehistory.org/science-of-plastics>

Sepe, M. 2016a. The Importance of Oxidative Stability in Polyolefins, Part 2. Luettu 20.2.2019. <https://www.ptonline.com/columns/the-importance-of-oxidative-stability-in-polyolefins-part-2>

Sepe, M. 2016b. Melt Flow Rate Testing – Part 2. Luettu 20.2.2019. <https://www.ptonline.com/columns/melt-flow-rate-testing-part-2>

Seppälä, J. 1997. Polymeeriteknologian perusteet. 2. painos. Helsinki: Otatieto Oy.

Sitran selvityksiä 84. 2014. Kiertotalouden mahdollisuudet Suomelle. Sitra. Helsinki: Libris.

Strömberg, E. & Karlsson, S. 2009. The Design of a Test Protocol to Model the Degradation of Polyolefins During Recycling and Service Life. Journal of Applied Polymer Science 112 (3), 1835–1844.

Suomen Uusiomuovi Oy. N.d. Muovien materiaalimerkit. Luettu 1.3.2019. [http://www.uusiomuovi.fi/fin/muovi\\_kiertaa/muovien\\_kierratys/muovien\\_materiaalimerkit/](http://www.uusiomuovi.fi/fin/muovi_kiertaa/muovien_kierratys/muovien_materiaalimerkit/)

Tampereen teknillinen yliopisto. N.d. Muovit. Luettu 9.4.2019. [http://www.tut.fi/vmv/2005/vmv\\_4\\_4\\_3.php](http://www.tut.fi/vmv/2005/vmv_4_4_3.php)

Villanueva, A. & Eder, P. 2014. End-of-waste criteria for waste plastic for conversion. JRC Technical Reports. European Commission. Luxembourg: Publications Office of the European Union.

VTT. 2003. Kestomuovien sulaindeksin määrittäminen. Menetelmäohje.

VTT. 2016a. Eurooppalainen jätehierarkia. Sisäinen raportti.

VTT. 2016b. Muovien materiaalikierrätys. Sisäinen raportti.

Ympäristöministeriö. 2018. Vähennä, vältä, kierrätä ja korvaa – muovitiekartta Suomelle. Luettu 28.12.2018. [https://www.ymparisto.fi/FI/Ajankohtaista/Tiedotteet/Vahenna\\_valta\\_kierrata\\_ja\\_korvaa\\_muovit\(48210\)](https://www.ymparisto.fi/FI/Ajankohtaista/Tiedotteet/Vahenna_valta_kierrata_ja_korvaa_muovit(48210))

## LIITTEET

Liite 1. DSC-näytteiden massat

| <b>Kierrättämättömät näytteet</b> |                   |                        |                   |
|-----------------------------------|-------------------|------------------------|-------------------|
| <b>Näyte</b>                      | <b>Massa (mg)</b> | <b>Rinnakkaisnäyte</b> | <b>Massa (mg)</b> |
| Sininen                           | 12,04             | Sininen                | 12,66             |
| Sininen XZ                        | 15,42             | Sininen XZ             | 16,05             |
| Ruskea                            | 15,18             | Ruskea                 | 14,70             |
| Ruskea XZ                         | 18,51             | Ruskea XZ              | 17,23             |
| Valkoinen                         | 13,26             | Valkoinen              | 12,64             |
| Valkoinen XZ                      | 18,04             | Valkoinen XZ           | 17,58             |
| Viininpunainen                    | 12,61             | Viininpunainen         | 12,18             |
| Vihreä                            | 16,95             | Vihreä                 | 16,02             |
| Vaaleanpunainen                   | 13,80             | Vaaleanpunainen        | 14,01             |
| Väritön                           | 14,97             | Väritön                | 15,46             |
| <b>Kierrätetyt näytteet</b>       |                   |                        |                   |
| <b>Väritön jae</b>                |                   | <b>Värillinen jae</b>  |                   |
| <b>Kierrätyskerta</b>             | <b>Massa (mg)</b> | <b>Kierrätyskerta</b>  | <b>Massa (mg)</b> |
| 1                                 | 10,38             | 1                      | 8,43              |
| 3                                 | 8,24              | 3                      | 6,06              |
| 5                                 | 7,67              | 5                      | 4,88              |
| 7                                 | 5,32              | 7                      | 7,71              |

## Liite 2. OIT-näytteiden massat

## UUNIVANHENNUS

1 (4)

| <b>Väritön jae, 100 °C</b>    |                                       |  |                   |
|-------------------------------|---------------------------------------|--|-------------------|
| <b>t<sub>uuni</sub> (d)</b>   | <b>Pannu ja reiällinen kansi (mg)</b> | <b>Pannu, reiällinen kansi ja näyte (mg)</b> | <b>Näyte (mg)</b> |
| <b>2</b>                      | 20,67                                 | 26,15  | 5,48              |
| <b>7</b>                      | 20,42                                 | 26,63  | 6,21              |
| <b>14</b>                     | 20,53                                 | 26,17  | 5,64              |
| <b>Väritön jae, 120 °C</b>    |                                       |  |                   |
| <b>t<sub>uuni</sub> (d)</b>   | <b>Pannu ja reiällinen kansi (mg)</b> | <b>Pannu, reiällinen kansi ja näyte (mg)</b> | <b>Näyte (mg)</b> |
| <b>2</b>                      | 20,71                                 | 26,43  | 5,72              |
| <b>7</b>                      | 20,58                                 | 26,17  | 5,59              |
| <b>14</b>                     | 20,60                                 | 26,00  | 5,40              |
| <b>Värillinen jae, 100 °C</b> |                                       |  |                   |
| <b>2 d</b>                    | <b>Pannu ja reiällinen kansi (mg)</b> | <b>Pannu, reiällinen kansi ja näyte (mg)</b> | <b>Näyte (mg)</b> |
| <b>Jae</b>                    |                                       |  |                   |
| <b>Sininen</b>                | 20,54                                 | 24,74  | 4,20              |
| <b>Sininen XZ</b>             | 20,65                                 | 27,28  | 6,63              |
| <b>Ruskea</b>                 | 20,23                                 | 24,80  | 4,57              |
| <b>Ruskea XZ</b>              | 20,76                                 | 28,46  | 7,70              |
| <b>Valkoinen</b>              | 20,44                                 | 27,00  | 6,56              |
| <b>Valkoinen XZ</b>           | 20,23                                 | 26,72  | 6,49              |
| <b>Viininpun.</b>             | 20,48                                 | 25,48  | 5,00              |
| <b>Vihreä</b>                 | 20,72                                 | 24,76  | 4,04              |
| <b>Vaal.pun.</b>              | 20,29                                 | 26,25  | 5,96              |

2 (4)

| <b>Värillinen jae, 100 °C</b> |                                       |  |                   |
|-------------------------------|---------------------------------------|--|-------------------|
| <b>7 d</b>                    | <b>Pannu ja reiällinen kansi (mg)</b> | <b>Pannu, reiällinen kansi ja näyte (mg)</b> | <b>Näyte (mg)</b> |
| <b>Jae</b>                    |                                       |  |                   |
| <b>Sininen</b>                | 20,44                                 | 24,90  | 4,46              |
| <b>Sininen XZ</b>             | 20,34                                 | 27,79  | 7,45              |
| <b>Ruskea</b>                 | 20,27                                 | 25,42  | 5,15              |
| <b>Ruskea XZ</b>              | 20,60                                 | 26,59  | 5,99              |
| <b>Valkoinen</b>              | 20,60                                 | 26,46  | 5,86              |
| <b>Valkoinen XZ</b>           | 20,51                                 | 26,69  | 6,18              |
| <b>Viininpun.</b>             | 20,08                                 | 24,55  | 4,47              |
| <b>Vihreä</b>                 | 20,67                                 | 24,74  | 4,07              |
| <b>Vaal.pun.</b>              | 20,66                                 | 26,32  | 5,66              |
| <b>Värillinen jae, 100 °C</b> |                                       |  |                   |
| <b>14 d</b>                   | <b>Pannu ja reiällinen kansi (mg)</b> | <b>Pannu, reiällinen kansi ja näyte (mg)</b> | <b>Näyte (mg)</b> |
| <b>Jae</b>                    |                                       |  |                   |
| <b>Sininen</b>                | 20,65                                 | 25,09  | 4,44              |
| <b>Sininen XZ</b>             | 20,75                                 | 27,39  | 6,64              |
| <b>Ruskea</b>                 | 20,43                                 | 25,18  | 4,75              |
| <b>Ruskea XZ</b>              | 20,45                                 | 25,52  | 5,07              |
| <b>Valkoinen</b>              | 20,50                                 | 26,68  | 6,18              |
| <b>Valkoinen XZ</b>           | 20,50                                 | 26,79  | 6,29              |
| <b>Viininpun.</b>             | 20,63                                 | 25,88  | 5,25              |
| <b>Vihreä</b>                 | 20,74                                 | 24,78  | 4,04              |
| <b>Vaal.pun.</b>              | 20,73                                 | 26,80  | 6,07              |

3 (4)

| <b>Värillinen jae, 120 °C</b> |                                       |  |                   |
|-------------------------------|---------------------------------------|--|-------------------|
| <b>2 d</b>                    | <b>Pannu ja reiällinen kansi (mg)</b> | <b>Pannu, reiällinen kansi ja näyte (mg)</b> | <b>Näyte (mg)</b> |
| <b>Jae</b>                    |                                       |  |                   |
| <b>Sininen</b>                | 20,50                                 | 26,14  | 5,64              |
| <b>Sininen XZ</b>             | 20,34                                 | 25,84  | 5,50              |
| <b>Ruskea</b>                 | 20,64                                 | 24,90  | 4,26              |
| <b>Ruskea XZ</b>              | 20,47                                 | 25,73  | 5,26              |
| <b>Valkoinen</b>              | 20,70                                 | 25,42  | 4,72              |
| <b>Valkoinen XZ</b>           | 20,37                                 | 27,02  | 6,65              |
| <b>Viinipun.</b>              | 20,75                                 | 25,16  | 4,41              |
| <b>Vihreä</b>                 | 20,47                                 | 25,46  | 4,99              |
| <b>Vaal.pun.</b>              | 20,72                                 | 25,60  | 4,88              |
| <b>Värillinen jae, 120 °C</b> |                                       |  |                   |
| <b>7 d</b>                    | <b>Pannu ja reiällinen kansi (mg)</b> | <b>Pannu, reiällinen kansi ja näyte (mg)</b> | <b>Näyte (mg)</b> |
| <b>Jae</b>                    |                                       |  |                   |
| <b>Sininen</b>                | 20,53                                 | 26,07  | 5,54              |
| <b>Sininen XZ</b>             | 20,38                                 | 27,23  | 6,85              |
| <b>Ruskea</b>                 | 20,76                                 | 25,31  | 4,55              |
| <b>Ruskea XZ</b>              | 20,47                                 | 25,43  | 4,96              |
| <b>Valkoinen</b>              | 20,24                                 | 24,82  | 4,58              |
| <b>Valkoinen XZ</b>           | 20,73                                 | 27,19  | 6,46              |
| <b>Viinipun.</b>              | 20,74                                 | 25,46  | 4,72              |
| <b>Vihreä</b>                 | 20,49                                 | 27,04  | 6,55              |
| <b>Vaal.pun.</b>              | 20,66                                 | 24,86  | 4,20              |

4 (4)

| <b>Värillinen jae, 120 °C</b> |                                       |  |                   |
|-------------------------------|---------------------------------------|--|-------------------|
| <b>14 d</b>                   | <b>Pannu ja reiällinen kansi (mg)</b> | <b>Pannu, reiällinen kansi ja näyte (mg)</b> | <b>Näyte (mg)</b> |
| <b>Jae</b>                    |                                       |  |                   |
| <b>Sininen</b>                | 20,46                                 | 25,49  | 5,03              |
| <b>Sininen XZ</b>             | 20,39                                 | 27,68  | 7,29              |
| <b>Ruskea</b>                 | 20,53                                 | 25,12  | 4,59              |
| <b>Ruskea XZ</b>              | 20,45                                 | 27,68  | 7,23              |
| <b>Valkoinen</b>              | 20,36                                 | 25,23  | 4,87              |
| <b>Valkoinen XZ</b>           | 20,34                                 | 26,43  | 6,09              |
| <b>Viinipun.</b>              | 20,34                                 | 24,97  | 4,63              |
| <b>Vihreä</b>                 | 20,25                                 | 25,24  | 4,99              |
| <b>Vaal.pun.</b>              | 20,68                                 | 25,69  | 5,01              |

**KIERRÄTYS**

| <b>Väritön jae</b>    |                                       |  |                   |
|-----------------------|---------------------------------------|--|-------------------|
| <b>Kierrätyskerta</b> | <b>Pannu ja reiällinen kansi (mg)</b> | <b>Pannu, reiällinen kansi ja näyte (mg)</b> | <b>Näyte (mg)</b> |
| 1                     | 20,54                                 | 25,09  | 4,55              |
| 3                     | 20,26                                 | 27,83  | 7,57              |
| 5                     | 20,40                                 | 26,61  | 6,21              |
| 7                     | 20,51                                 | 24,50  | 3,99              |
| <b>Värillinen jae</b> |                                       |  |                   |
| <b>Kierrätyskerta</b> | <b>Pannu ja reiällinen kansi (mg)</b> | <b>Pannu, reiällinen kansi ja näyte (mg)</b> | <b>Näyte (mg)</b> |
| 1                     | 20,53                                 | 27,13  | 6,60              |
| 3                     | 20,56                                 | 27,96  | 7,40              |
| 5                     | 20,44                                 | 27,75  | 7,31              |
| 7                     | 20,55                                 | 27,60  | 7,05              |

## Liite 3. Kierrättämättömien jakeiden MFI-näytteiden massat

|                   |                    |                   |                   |                     |                   |
|-------------------|--------------------|-------------------|-------------------|---------------------|-------------------|
| <b>Sininen</b>    | <b>m (mg/60s)</b>  | <b>Sininen XZ</b> | <b>m (mg/60s)</b> | <b>Ruskea</b>       | <b>m (mg/60s)</b> |
| 1.                | 199,14             | 1.                | 156,67            | 1.                  | 173,96            |
| 2.                | 212,26             | 2.                | 165,72            | 2.                  | 177,85            |
| 3.                | 210,19             | 3.                | 181,41            | 3.                  | 180,28            |
| 4.                | 206,52             | 4.                | 177,27            | 4.                  | 180,12            |
| 5.                | 210,76             | 5.                | 176,56            | 5.                  | 186,08            |
| 6.                | 223,22             | 6.                | 175,76            | 6.                  | 175,14            |
| ka.               | 210,35             | ka.               | 172,23            | ka.                 | 178,91            |
| <b>Ruskea XZ</b>  | <b>m (mg/60s)</b>  | <b>Valkoinen</b>  | <b>m (mg/60s)</b> | <b>Valkoinen XZ</b> | <b>m (mg/60s)</b> |
| 1.                | 152,80             | 1.                | 199,73            | 1.                  | 203,70            |
| 2.                | 157,73             | 2.                | 193,38            | 2.                  | 203,33            |
| 3.                | 165,46             | 3.                | 206,80            | 3.                  | 214,42            |
| 4.                | 163,15             | 4.                | 197,62            | 4.                  | 212,14            |
| 5.                | 163,44             | 5.                | 197,86            | 5.                  | 209,11            |
| 6.                | 168,05             | 6.                | 199,33            | 6.                  | 215,14            |
| ka.               | 161,77             | ka.               | 199,12            | ka.                 | 209,64            |
| <b>Viininpun.</b> | <b>m (mg/60s)</b>  | <b>Vihreä</b>     | <b>m (mg/60s)</b> | <b>Vaal.pun.</b>    | <b>m (mg/60s)</b> |
| 1.                | 208,31             | 1.                | 185,18            | 1.                  | 205,45            |
| 2.                | 181,43             | 2.                | 183,83            | 2.                  | 192,38            |
| 3.                | 196,73             | 3.                | 161,50            | 3.                  | 195,66            |
| 4.                | 196,52             | 4.                | 182,63            | 4.                  | 173,76            |
| 5.                | 189,02             | 5.                | 177,29            | 5.                  | 186,05            |
| 6.                | 196,57             | 6.                | 178,30            | 6.                  | 192,11            |
| ka.               | 194,76             | ka.               | 178,12            | ka.                 | 190,90            |
| <b>Väritön</b>    | <b>m (mg/100s)</b> |                   |                   |                     |                   |
| 1.                | 262,00             |                   |                   |                     |                   |
| 2.                | 267,40             |                   |                   |                     |                   |
| 3.                | 271,02             |                   |                   |                     |                   |
| 4.                | 280,38             |                   |                   |                     |                   |
| 5.                | 244,57             |                   |                   |                     |                   |
| 6.                | 279,01             |                   |                   |                     |                   |
| ka.               | 267,40             |                   |                   |                     |                   |



## Liite 4. Kierrätettyjen jakeiden MFI-näytteiden massat ja MFI-arvot

## Väritön, 1. kierrätyskerta

1 (4)

| 1. näytteet                       | m (mg/60s)   | 2. näytteet | m (mg/60s)   | 3. näytteet | m (mg/60s)   |
|-----------------------------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|
| 1.                                | 122,46       | 1.          | 143,47       | 1.          | 167,89       |
| 2.                                | 127,86       | 2.          | 142,63       | 2.          | 158,37       |
| 3.                                | 118,88       | 3.          | 137,76       | 3.          | 159,02       |
| 4.                                | 123,91       | 4.          | 149,21       | 4.          | 159,22       |
| 5.                                | 117,92       | 5.          | 141,16       | 5.          | 160,42       |
| 6.                                | 116,38       | 6.          | 138,06       | 6.          | 154,49       |
| 7.                                | 121,13       | 7.          | 139,75       | 7.          | 146,41       |
| 8.                                | 118,81       | 8.          | 129,93       | 8.          | 152,96       |
| 9.                                | 125,71       | 9.          | 141,39       | 9.          | 153,87       |
| 10.                               | 127,12       | 10.         | 136,06       | 10.         | 152,72       |
| ka.                               | 122,02       | ka.         | 139,94       | ka.         | 156,54       |
| MFI                               | 1,22 g/10min | MFI         | 1,40 g/10min | MFI         | 1,57 g/10min |
| MFI <sub>ka.</sub> = 1,40 g/10min |              |             |              |             |              |

## Väritön, 3. kierrätyskerta

| 1. näytteet                       | m (mg/60s) | 2. näytteet | m (mg/60s) | 3. näytteet | m (mg/60s) |
|-----------------------------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|
| 1.                                | 104,57     | 1.          | 117,36     | 1.          | 134,43     |
| 2.                                | 102,00     | 2.          | 119,07     | 2.          | 140,13     |
| 3.                                | 111,40     | 3.          | 129,20     | 3.          | 146,36     |
| 4.                                | 107,11     | 4.          | 127,00     | 4.          | 131,49     |
| 5.                                | 101,12     | 5.          | 115,86     | 5.          | 128,75     |
| 6.                                | 104,71     | 6.          | 112,90     | 6.          | 152,19     |
| 7.                                | 104,97     | 7.          | 120,82     | 7.          | 151,52     |
| 8.                                | 111,12     | 8.          | 114,30     | 8.          | 129,74     |
| 9.                                | 108,39     | 9.          | 122,15     | 9.          | 137,12     |
| 10.                               | 112,39     | 10.         | 113,75     | 10.         | 140,35     |
| ka.                               | 106,78     | ka.         | 119,24     | ka.         | 139,21     |
| MFI                               | 1,07       | MFI         | 1,19       | MFI         | 1,39       |
| MFI <sub>ka.</sub> = 1,22 g/10min |            |             |            |             |            |

## Väritön jae, 5. kierrätyskerta

| 1. näytteet | m (mg/60s) | 2. näytteet | m (mg/60s) | 3. näytteet | m (mg/60s) |
|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|
| 1.          | 82,11      | 1.          | 97,62      | 1.          | 118,77     |
| 2.          | 84,24      | 2.          | 85,15      | 2.          | 114,70     |
| 3.          | 82,17      | 3.          | 96,38      | 3.          | 104,91     |
| 4.          | 84,84      | 4.          | 93,68      | 4.          | 121,77     |
| 5.          | 80,23      | 5.          | 98,12      | 5.          | 119,18     |
| 6.          | 78,65      | 6.          | 95,60      | 6.          | 109,71     |

2 (4)

|   |              |     |              |     |              |
|---|--------------|-----|--------------|-----|--------------|
| 7.                                      | 87,10        | 7.  | 80,41        | 7.  | 109,90       |
| 8.                                      | 80,84        | 8.  | 102,27       | 8.  | 106,39       |
| 9.                                      | 83,81        | 9.  | 97,22        | 9.  | 101,80       |
| 10.                                     | 63,77        | 10. | 95,21        | 10. | 119,44       |
| ka.                                     | 80,78        | ka. | 94,17        | ka. | 112,66       |
| MFI                                     | 0,81 g/10min | MFI | 0,94 g/10min | MFI | 1,13 g/10min |
| <b>MFI<sub>ka.</sub> = 0,96 g/10min</b> |              |     |              |     |              |

**Väritön jae, 7. kierrätyskerta**

| 1. näytteet                             | m (mg/60s) | 2. näytteet | m (mg/60s) | 3. näytteet | m (mg/60s) |
|---|------------|-------------|------------|-------------|------------|
| 1.                                      | 62,89      | 1.          | 69,94      | 1.          | 77,40      |
| 2.                                      | 52,63      | 2.          | 68,14      | 2.          | 77,94      |
| 3.                                      | 55,38      | 3.          | 68,55      | 3.          | 73,85      |
| 4.                                      | 42,13      | 4.          | 62,37      | 4.          | 84,15      |
| 5.                                      | 57,90      | 5.          | 55,52      | 5.          | 77,55      |
| 6.                                      | 55,13      | 6.          | 71,92      | 6.          | 80,32      |
| 7.                                      | 62,33      | 7.          | 73,71      | 7.          | 87,93      |
| 8.                                      | 65,47      | 8.          | 61,71      | 8.          | 78,06      |
| 9.                                      | 49,63      | 9.          | 62,18      | 9.          | 82,40      |
| 10.                                     | 52,33      | 10.         | 65,45      | 10.         | 74,77      |
| ka.                                     | 55,58      | ka.         | 65,95      | ka.         | 79,44      |
| MFI                                     | 0,56       | MFI         | 0,66       | MFI         | 0,79       |
| <b>MFI<sub>ka.</sub> = 0,67 g/10min</b> |            |             |            |             |            |

**Värillinen jae, 1. kierrätyskerta**

| 1. näytteet                             | m (mg/60s) | 2. näytteet | m (mg/60s) | 3. näytteet | m (mg/60s) |
|---|------------|-------------|------------|-------------|------------|
| 1.                                      | 126,98     | 1.          | 126,15     | 1.          | 142,75     |
| 2.                                      | 121,57     | 2.          | 134,37     | 2.          | 150,94     |
| 3.                                      | 125,21     | 3.          | 130,10     | 3.          | 150,52     |
| 4.                                      | 124,53     | 4.          | 138,74     | 4.          | 165,09     |
| 5.                                      | 127,00     | 5.          | 127,12     | 5.          | 156,13     |
| 6.                                      | 120,29     | 6.          | 138,26     | 6.          | 166,18     |
| 7.                                      | 122,06     | 7.          | 126,85     | 7.          | 162,37     |
| 8.                                      | 116,73     | 8.          | 119,48     | 8.          | 158,50     |
| 9.                                      | 113,79     | 9.          | 134,68     | 9.          | 165,66     |
| 10.                                     | 113,48     | 10.         | 144,95     | 10.         | 158,40     |
| ka.                                     | 121,16     | ka.         | 132,07     | ka.         | 157,65     |
| MFI                                     | 1,21       | MFI         | 1,32       | MFI         | 1,58       |
| <b>MFI<sub>ka.</sub> = 1,37 g/10min</b> |            |             |            |             |            |

## Värillinen jae, 3. kierrätyskerta

3 (4)

| 1. näytteet                       | m (mg/60s) | 2. näytteet | m (mg/60s) | 3. näytteet | m (mg/60s) |
|-----------------------------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|
| 1.                                | 72,47      | 1.          | 96,70      | 1.          | 117,51     |
| 2.                                | 89,34      | 2.          | 89,97      | 2.          | 113,11     |
| 3.                                | 80,23      | 3.          | 90,40      | 3.          | 101,92     |
| 4.                                | 83,94      | 4.          | 89,33      | 4.          | 113,91     |
| 5.                                | 89,96      | 5.          | 94,38      | 5.          | 109,53     |
| 6.                                | 77,50      | 6.          | 85,94      | 6.          | 107,77     |
| 7.                                | 81,62      | 7.          | 97,73      | 7.          | 98,13      |
| 8.                                | 82,78      | 8.          | 93,90      | 8.          | 117,90     |
| 9.                                | 89,36      | 9.          | 89,70      | 9.          | 108,11     |
| 10.                               | 80,11      | 10.         | 93,44      | 10.         | 108,57     |
| ka.                               | 82,73      | ka.         | 92,15      | ka.         | 109,65     |
| MFI                               | 0,83       | MFI         | 0,92       | MFI         | 1,10       |
| MFI <sub>ka.</sub> = 0,95 g/10min |            |             |            |             |            |

## Värillinen jae, 5. kierrätyskerta

| 1. näytteet                       | m (mg/60s) | 2. näytteet | m (mg/60s) | 3. näytteet | m (mg/60s) |
|-----------------------------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|
| 1.                                | 45,77      | 1.          | 45,25      | 1.          | 52,50      |
| 2.                                | 55,82      | 2.          | 48,69      | 2.          | 41,28      |
| 3.                                | 53,62      | 3.          | 46,29      | 3.          | 51,28      |
| 4.                                | 52,28      | 4.          | 42,60      | 4.          | 58,61      |
| 5.                                | 47,66      | 5.          | 34,23      | 5.          | 45,32      |
| 6.                                | 44,79      | 6.          | 41,80      | 6.          | 60,27      |
| 7.                                | 46,10      | 7.          | 44,71      | 7.          | 43,10      |
| 8.                                | 56,77      | 8.          | 42,58      | 8.          | 39,78      |
| 9.                                | 54,66      | 9.          | 44,50      | 9.          | 46,98      |
| 10.                               | 42,02      | 10.         | 47,60      | 10.         | 48,35      |
| ka.                               | 49,95      | ka.         | 43,83      | ka.         | 48,75      |
| MFI                               | 0,50       | MFI         | 0,44       | MFI         | 0,49       |
| MFI <sub>ka.</sub> = 0,48 g/10min |            |             |            |             |            |

## Värillinen jae, 7. kierrätyskerta

4 (4)

| 1. näytteet                       | m (mg/60s) | 2. näytteet | m (mg/60s) | 3. näytteet | m (mg/60s) |
|-----------------------------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|
| 1.                                | 25,76      | 1.          | 19,62      | 1.          | 21,57      |
| 2.                                | 17,21      | 2.          | 26,20      | 2.          | 26,44      |
| 3.                                | 25,91      | 3.          | 22,48      | 3.          | 34,25      |
| 4.                                | 26,89      | 4.          | 26,03      | 4.          | 27,06      |
| 5.                                | 35,39      | 5.          | 25,58      | 5.          | 28,60      |
| 6.                                | 20,88      | 6.          | 23,78      | 6.          | 32,35      |
| 7.                                | 27,97      | 7.          | 22,76      | 7.          | 29,03      |
| 8.                                | 25,26      | 8.          | 26,32      | 8.          | 31,09      |
| 9.                                | 17,67      | 9.          | 20,69      | 9.          | 29,99      |
| 10.                               | 22,02      | 10.         | 27,72      | 10.         | 27,45      |
| ka.                               | 24,50      | ka.         | 24,12      | ka.         | 28,78      |
| MFI                               | 0,24       | MFI         | 0,24       | MFI         | 0,29       |
| MFI <sub>ka.</sub> = 0,26 g/10min |            |             |            |             |            |