



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

TEIJO ROKKONEN
KIERRÄTETTYJEN POLYOLEFIINIEN REOLOGINEN MUOKKAUS

Kandidaatintyö

Tarkastajat: Ville Mylläri, Ilari Jönkkäri

TIIVISTELMÄ

TEIJO ROKKONEN: Kierrätettyjen polyolefiinien reologinen muokkaus

Tampereen teknillinen yliopisto

Kandidaatintyö, 41 sivua, 0 liitesivua

Maaliskuu 2015

Materiaalitekniikan tekniikan kandidaatin tutkinto-ohjelma

Pääaine: Materiaalitekniikka

Tarkastajat: Ville Mylläri, Ilari Jönkkäri

Avainsanat: polyolefiini, polyeteeni, PE, polypropeeni, PP, reologia, viskositeetti, sulaindeksi, kierrätys

Tässä työssä on kerätty tutkimustuloksia, kuinka kierrätetyn polyeteenin (PE) ja polypropeenin (PP) viskositeettiä voidaan muokata. Työssä on tutkittu peroksidin, säteilyn, ultraäänen sekä neutraalisen polymeerin seostamisen vaikutusta viskositeetin. Lisäksi on tutkittu prosessoinnin ja kiinteän tilan leikkausjauhamisen (S^3P) mahdollisuuksia viskositeetin kontrolloinnissa. Myös kierrätyksen eli uudelleenprosessoinnin vaikutusta polyeteenin ja polypropeenin viskositeettiin on tarkasteltu. Työssä havaittiin, että useimmilla muokkaustavoilla polyeteenin viskositeetti nousee ja polypropeenin laskee. Polyeteenin viskositeetin laskemiseksi ja polypropeenin viskositeetin nostamiseksi löydettiin kuitenkin muutamia tapoja.

SISÄLLYSLUETTELO

1.	JOHDANTO	1
2.	TAUSTATEORIA	3
2.1	Polymeerit	3
2.2	Polyolefiinit.....	5
2.3	Reologia	6
2.4	Yleisimmät prosessointitavat lyhyesti.....	10
2.5	Viskositeetin merkitys prosessoinnissa	11
3.	KIERRÄTYKSEN VAIKUTUS PE:N JA PP:N REOLOGIAAN.....	12
4.	PE:N JA PP:N REOLOGIAN MUOKKAAMINEN.....	15
4.1	Viskositeetin kontrollointi prosessoinnilla.....	15
4.2	Viskositeetin muokkaaminen peroksiedeilla	16
4.3	Kierrätetyn ja neitseellisen materiaalin sekoittaminen.....	19
4.4	Viskositeetin muokkaaminen ultraäänellä	23
4.5	Viskositeetin muokkaaminen säteilyllä.....	27
4.6	Kiinteän tilan leikkausjauhaaminen	29
5.	JOHTOPÄÄTÖKSET.....	32
	LÄHTEET.....	33

KUVALUETTELO

Kuva 1.	<i>Polymeerien moolimassajakauma. Katkoviiva kuvaa suurta polydispersiteettiä ja pientä keskimääräistä moolimassaa. Yhtenäinen viiva kuvaa pientä polydispersiteettiä ja suurta keskimääräistä moolimassaa.</i>	4
Kuva 2.	<i>Yksinkertaistettu esitys polymeerien lämpötilakäyttäytymisestä. Yhtenäinen viiva kuvaa amorfista ja katkoviiva osittaiskiteistä polymeeriä. Lasinsiirtymä- ja sulasmislämpötilat on myös merkitty kuvaan.</i>	4
Kuva 3.	<i>Polyeteenin polymerisaatio polyeteenistä.</i>	5
Kuva 4.	<i>Polypropeenin polymerisaatio propeenista.</i>	6
Kuva 5.	<i>PP:n taktisuudet. Vasemmalla isotaktinen, keskellä syndiotaktinen ja oikealla ataktinen.</i>	6
Kuva 6.	<i>Erilaiset viskositeettikäyttäytymiset.</i>	7
Kuva 7.	<i>Tyypillinen polymeerien viskositeettikäyttäytyminen.</i>	8
Kuva 8.	<i>Yksinkertaistetut kuvat viskositeetin mittausrakenteista. Oikealla kapillaarireometri, keskellä rotaatioreometri ja vasemmalla sulaindeksilaitte.</i>	9
Kuva 9.	<i>Yksinkertaistettu malli ekstuuderista.</i>	10
Kuva 10.	<i>LDPE:n kompleksinen viskositeetti kulmataajuuden funktiona eri prosessointi määrittämiselle [17].</i>	13
Kuva 11.	<i>LDPE:n kompleksinen viskositeetti eroteltu tarkemmin kertojen mukaan. Kuvassa (a) mittaukset on tehty kulmataajuudella 0,628 rad/s ja kuvassa (b) kulmataajuudella 291,6 rad/s. [17]</i>	13
Kuva 12.	<i>PP:n kompleksinen viskositeetti esitettynä kulmataajuuden funktiona. Kuvassa (a) mittauslämpötila on 240 °C ja kuvassa (b) mittauslämpötila on 270 °C. [11].</i>	14
Kuva 13.	<i>Viskositeetin muutos prosessoinnin aikana [26].</i>	15
Kuva 14.	<i>PID-säätimen avulla suoritettu prosessointi [26].</i>	16
Kuva 15.	<i>Peroksidipitoisuuden vaikutus PP:n moolimassajakaumaan. Peroksidi pitoisuudet: (○) Neitseellinen PP, (◇) 0,01 %; (△) 0,06 %; (●) 0,15 %; (◆) 0,35 %; (▲) 0,5 %. [5].</i>	17
Kuva 16.	<i>Peroksidipitoisuuden vaikutus PP:n kompleksiseen viskositeettiin. Mittaus suoritettu lämpötilassa 215 °C. Peroksidi pitoisuudet: (×) Neitseellinen PP, (+) 0,01 %; (○) 0,02 %; (◇) 0,06 %; (△) 0,06 %; (□) 0,1 %; (●) 0,35 %; (◆) 0,5 %. [5]</i>	17
Kuva 17.	<i>Peroksidin vaikutus PP:n viskositeettiin. Mittaus suoritettu lämpötilassa 230 °C. Peroksidipitoisuudet ylhäältä alaspäin: neitseellinen, 0,02 %; 0,05 %; 0,1 %; 0,3 % ja 0,6 % [3].</i>	18

Kuva 18.	<i>PE:n viskositeetti leikkausnopeuden funktiona eri lämpötiloissa ja eri peroksidipitoisuuksilla [13].</i>	18
Kuva 19.	<i>Kierrätetyn HDPE:n (kuvassa reHDPE) ja LLDPE:n seosten leikkausviskositeettikäyrät [22].</i>	20
Kuva 20.	<i>LDPE pitoisuuden vaikutus HDPE:n leikkausviskositeettiin. Mittaus suoritettu kapillaarireometrillä lämpötilassa 220 °C. Selitteessä olevat numerot tarkoittavat LDPE1:n pitoisuutta seoksessa. [22].</i>	20
Kuva 21.	<i>Seostuksen vaikutus kompleksiseen viskositeettiin. Mittaukset on suoritettu lämpötiloissa (a) 190 °C, (b) 220 °C ja (c) 240 °C. [22].</i>	21
Kuva 22.	<i>Kierrätetyn ja neitseellisen HDPE:n sekoittamisen vaikutus viskositeettiin. Mittaukset tehty kapillaarireometrillä lämpötiloissa (a) 210 °C ja (b) 250 °C. Perustuu lähteeseen [16].</i>	22
Kuva 23.	<i>Ultraäänikäsittelyn vaikutus PP:n viskositeettiin. Suhde 10:0 tarkoittaa suurinta ja 5:5 pienintä altistusta ultraäänelle. Mittaukset on suoritettu lämpötilassa 230 °C. [21].</i>	23
Kuva 24.	<i>AO:n, MFA:n ja ultraäänen vaikutus PP:n kompleksiseen viskositeettiin. Mittaukset on suoritettu lämpötilassa 230 °C. [21].</i>	24
Kuva 25.	<i>Ultraäänen vaikutus LLDPE:n kompleksiseen viskositeettiin. Mittaus on suoritettu lämpötilassa 190 °C. Käyrät ovat ultraäänen eri tehoja. [31].</i>	24
Kuva 26.	<i>Ultraäänikäsittelyn vaikutus LLDPE ja LDPE seosten kompleksiseen viskositeettiin. Seosten pitoisuudet (a) LLDPE 90 % / LDPE 10 % ja (b) LLDPE 70 % / LDPE 30 %. Mittaus on suoritettu lämpötilassa 190 °C. [31].</i>	25
Kuva 27.	<i>Ekstruuderin, jonka muotissa on ultraäänilähde [15].</i>	26
Kuva 28.	<i>LLDPE:n viskositeetin arvot leikkausnopeuden funktiona eri ultraäänen tehoilla [15].</i>	26
Kuva 29.	<i>Ultraäänen vaikutus LLDPE:n viskositeettiin eri lämpötiloissa leikkausnopeudella 80 1/s [15].</i>	26
Kuva 30.	<i>Ultraäänen ja ekstruuderin ruuvien pyörimisnopeuden vaikutus viskositeettiin [7].</i>	27
Kuva 31.	<i>Elektronisäteilyn vaikutus PP:n kompleksiseen viskositeettiin. Kuvassa numerot tarkoittavat säteilyannoksia yksikössä kGy. Mittaus on suoritettu lämpötilassa 180 °C. [1].</i>	28
Kuva 32.	<i>Gammasäteilyn vaikutus PP:n kompleksiseen viskositeettiin. Mittaukset on suoritettu lämpötilassa 200 °C. [27].</i>	28
Kuva 33.	<i>Dynaamiset- ja kapillaarireometrimittaukset polyeteenille. Mittaukset Suoritettu lämpötilassa 190 °C. [9].</i>	29

LYHENTEET JA MERKINNÄT

AO	antioksidantti
CRPP	engl. controlled-rheology polypropylene, kontrolloidun reologian polypropeeni
DP	engl. degree of polymerization, polymeraatioaste
HDPE	engl. high density polyethylene, korkean tiheyden polyeteeni
LDPE	engl. low density polyethylene, matalan tiheyden polyeteeni
LLDPE	engl. linear low density polyethylene, lineaarinen matalan tiheyden polyeteeni
MDPE	engl. medium density polyethylene, keskitiheyden polyeteeni
MFA	engl. multi-functional agent, monifunktionaalinen aine
MFI	engl. melt flow index, sulaindeksi
PB	Polybuteeni
PE	Polyeteeni
PP	Polypropeeni
TMPTA	trimetylolipropaanitriakrylaatti
UHMWPE	engl. ultra high molecular weight polyethylene, erittäin korkean moolimassa polyeteeni
T_g	lasisiirtymälämpötila
T_m	sulamislämpötila
τ	leikkausjännitys
$\dot{\gamma}$	leikkausnopeus
ω	kulmataajuus
G'	varastomuoduli
G''	häviömoduuli
η^*	kompleksinen viskositeetti
η	(leikkaus)viskositeetti

1. JOHDANTO

Polymeeripohjaisilla tuotteilla on nykyisin suuri vaikutus elämässämme. Olisi vaikeaa kuvitella elämää ilman polymeerejä ja niiden johdannaisia. Polymeerien monipuolisuus ja valmistuksen edullisuus on aiheuttanut, että niitä hyödynnetään hyvin monissa käyttötarkoituksissa. Polymeerejä käytetään tuotteissa, joissa niiden on tarkoitus olla toiminnassa pitkään, kuten autoissa. Hyvin paljon niitä hyödynnetään myös käyttötarkoituksissa, joissa ne ovat käytössä vain lyhyen aikaa joutuen pian valmistuksen jälkeen jätteeksi. Hyvä esimerkki tästä on erilaiset pakkaukset.

Maailman polymeerien tuotanto on kasvanut paljon viimeisten vuosikymmenien aikana. Eri polymeerilaatujen yhteenlaskettu maailmanlaajuinen tuotantomäärä onkin vuosittain satoja miljoonia tonneja. Polymeerilaaduista tuotetuimpia ovat polyeteeni (PE) ja polypropeeni (PP). Siksi tässä työssä tarkastellaan erityisesti niitä.

Polymeerien suuri tuotantomäärä tarkoittaa myös suurta jätemäärää. Yleisesti on tiedossa, että polymeerit eivät tavallisesti ole biohajoavia. Niiden kierrättäminen onkin tärkeää, jotta välttyttäisiin ympäristön turhalta kuormittamiselta. Polymeerien kierrättämiseen liittyy kuitenkin ongelmia.

Polymeerien kierrättäminen voidaan jakaa karkeasti kahteen osa-alueeseen: Ennen käyttöä ja käytön jälkeen tapahtuvaan. Ennen käyttöä tapahtuvalla kierrätyksellä tarkoitetaan tehtaassa tapahtuvaa sisäistä kierrätystä. Esimerkiksi tuotannossa syntyvä ylimääräinen materiaali sekoitetaan raakamateriaalin ja käytetään uudelleen. Ennen käyttöä tapahtuva kierrätys on tyypillisesti helppoa, sillä silloin kierrätettävä materiaali tunnetaan täysin. Tiedetään esimerkiksi, mitä polymeeriä kierrätettävä materiaali on, mitä siihen on seostettu, millainen on sen prosessointihistoria sekä millainen viskositeetti sillä on. Käytön jälkeen tapahtuvalla kierrätyksellä tarkoitetaan sellaisen materiaalin kierrätystä, joka on ollut loppukäyttäjän käytössä. Tällaisen materiaalin kierrättäminen on monimutkaisempaa, sillä materiaalia ja sen ominaisuuksia ei tunneta täysin. Kierrätettävä polymeeri on usein seos eri lähteistä tulevia polymeerejä, mikä tarkoittaa, että seoksen ominaisuudet eivät välttämättä ole tasaiset. Esimerkiksi seoksen polymeerien viskositeeteissa voi olla eroja, mikä aiheuttaa ongelmia prosessoinnissa.

Viskositeetti onkin yksi tärkeimmistä polymeerin ominaisuuksista prosessoinnissa. Prosessoinnin kannalta on tärkeää, että polymeerin viskositeetti on sopiva ja tasainen koko prosessoinnin ajan. Jotta kierrätettävästä polymeeristä olisi mahdollista tuottaa uusia ja laadukkaita tuotteita, on viskositeetti pystyttävä muokkaamaan oikeanlaiseksi. Tässä työssä tutustutaan erilaisiin tapoihin, joilla PE:n ja PP:n viskositeettiä voidaan muokata.

Työn alku käsittelee yleistä teoriaa polymeereistä, niiden prosessoinnista sekä polymeerien reologiasta. Sen jälkeen käsitellään uudelleenprosessoinnin vaikutusta PE:n ja PP:n viskositeettiin. Lopuksi tarkastellaan, miten erilaiset käsittelytavat muokkaavat PE:n ja PP:n viskositeettiä.

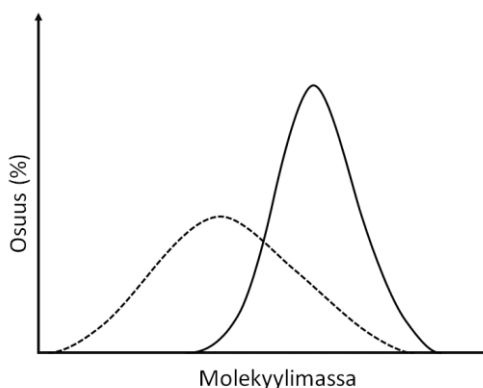
2. TAUSTATEORIA

2.1 Polymeerit

Polymeerit ovat erittäin suuria ketjumaisia molekyyliä, joiden runko tyypillisesti koostuu toisiinsa kovalenttisesti sitoutuneista hiiliatomeista. Polymeerimolekyyliissä on tuhansia tai jopa miljoonia atomeja, joten niiden moolimassat voivat olla yli miljoonia grammoja moolia kohti. Polymeerejä kutsutaankin kokonsa vuoksi makromolekyyliiksi. Polymeerimateriaalissa on lukuisia polymeeriketjuja ja ne muodostavat monimutkaisia verkostoja sitoutumalla toisiinsa. Tavallisesti ketjut ovat sitoutuneet toisiinsa heikkojen molekyylien välisten voimien avulla. Tällaisesta sitoutumisesta voidaan käyttää nimitystä fysikaalinen ristosilloittuminen. Mikäli ketjut olisivat sitoutuneet toisiinsa kovalenttisten sidosten avulla, puhuttaisiin kemiallisesta ristosilloittumisesta. [6, s. 532–611]

Polymeerien valmistusprosessia kutsutaan polymerisaatioksi ja polymeerit valmistetaan pienimolekyyllisistä yhdisteistä, joita kutsutaan monomeereiksi. Jotta monomeeri on mahdollista polymeroida, on siinä oltava vähintään yksi kaksoissidos tai vähintään kaksi funktionaalista ryhmää. Koska polymeerit ovat muodostuneet usean saman molekyylin yhteen liittyessä, on polymeereissä rakenneyksikkö, joka toistuu koko polymeerimolekyylin rakenteessa. Tämän toistuvan yksikön nimi on meeri. Meerien lukumäärää polymeerimolekyyllissä kuvaa polymeerin polymeraatioaste (DP, engl. degree of polymerization). [6, s. 532–611]

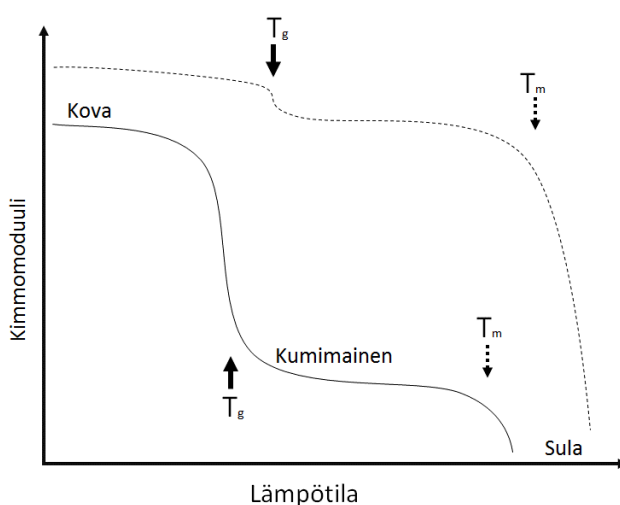
Polymerisaatiossa osa polymeerimolekyyleistä voi kasvaa isommiksi kuin muut molekyylit ja vastaavasti osa molekyyleistä voi jäädä hyvinkin pieniksi. Tästä johtuu, että polymeereillä ei ole selkeää yksittäistä moolimassaa, vaan niillä on aina moolimassajakauma. Moolimassajakauma tarkoittaa siis, että polymeerimateriaalissa on polymeeriketjuja, joilla on erilainen polymeraatioaste. Polymeerien moolimassaa ja polymeraatioastetta ei voida kuvata tarkalla arvolla, joten käytössä on keskimääräistä moolimassaa ja polymeraatioastetta kuvaavia lukuja. Polymeerin moolimassajakauman laajuutta kuvataan polydispersiteetillä. Moolimassajakauma on havainnollistettu kuvassa 1. [6, s. 532–611]



Kuva 1. Polymeerien moolimassajakauma. Katkoviiva kuvaa suurta polydispersiteettiä ja pientä keskimääräistä moolimassaa. Yhtenäinen viiva kuvaa pientä polydispersiteettiä ja suurta keskimääräistä moolimassaa.

Polymeerit voivat olla rakenteeltaan joko amorfisia tai kiteisiä. Mikään polymeeri ei kuitenkaan käytännössä ole täysin kiteinen, joten puhuttaessa kiteisestä polymeeristä tarkoitetaan osakiteistä polymeeriä. Osittaiskiteisyys tarkoittaa, että polymeerissä on kiteisten alueiden lisäksi amorfisia alueita.

Polymeereillä on sulamispisteen (T_m) lisäksi toinen ominainen lämpötila: lasinsiirtymälämpötila (T_g). Lasinsiirtymälämpötilassa polymeerin kimmomoduuli putoaa noin tuhannesosaan 20–30 °C:n alueella. Polymeeri siis muuttuu kovasta kumimaiseksi. Lasinsiirtymälämpötila havaitaan ennen kaikkea amorfisilla polymeereillä. Myös joillakin osittaiskiteisillä polymeereillä lasinsiirtymälämpötila voidaan havaita, mutta silloinkin ominaisuus johtuu polymeerin amorfisista alueista. Kuten kuvasta 2 voidaan havaita, osittaiskiteisillä tapahtuva muutos jäykkyydessä lasinsiirtymälämpötilassa on huomattavasti pienempi kuin amorfisilla. [28, s. 355–361]



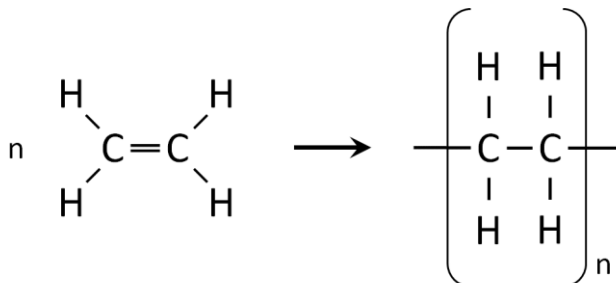
Kuva 2. Yksinkertaistettu esitys polymeerien lämpötilakäyttäytymisestä. Yhtenäinen viiva kuvaa amorfista ja katkoviiva osittaiskiteistä polymeeriä. Lasinsiirtymä- ja sulamislämpötilat on myös merkitty kuvaan.

2.2 Polyolefiinit

Polyolefiinit ovat polymeerejä, jotka on valmistettu olefiineista. Toisin sanoen polyolefiinien valmistamiseen käytetyt monomeerit ovat olefiineja. Olefiini on vanha synonyymi alkeenille. Polyolefiineja ovat esimerkiksi PE, PP sekä PB (polybuteeni).

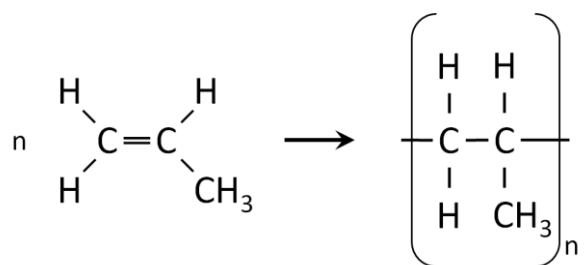
PE on kemialliselta rakenteeltaan yksinkertaisin polymeeri, ja sitä valmistetaan tavallisesti eteenistä, joka on yksinkertaisin alkeeni. PE:n yksinkertaistettu polymerisaatioreaktio on esitetty kuvassa 3. PE on osittaiskiteistä ja sen sulamislämpötila on noin 139 °C ja lasisiirtymälämpötila on noin -130 °C [28, s. 240 ja 384]. PE:n rakennetta muuttamalla voidaan sen ominaisuuksia muokata. PE laatuja tunnetaan monia, ja ne eroavat toisistaan erityisesti ketjujen haaroittuneisuuden perusteella. Esimerkkejä eri PE laaduista ovat

- LDPE (matalan tiheyden polyeteeni, engl. low density polyethylene)
- LLDPE (lineaarinen matalan tiheyden polyeteeni, engl. linear low density polyethylene)
- MDPE (keskitiheyden polyeteeni, engl. medium density polyethylene)
- HDPE (korkean tiheyden polyeteeni, engl. high density polyethylene)
- UHMWPE (erittäin korkean moolimassan polyeteeni, engl. ultra high molecular weight polyethylene).

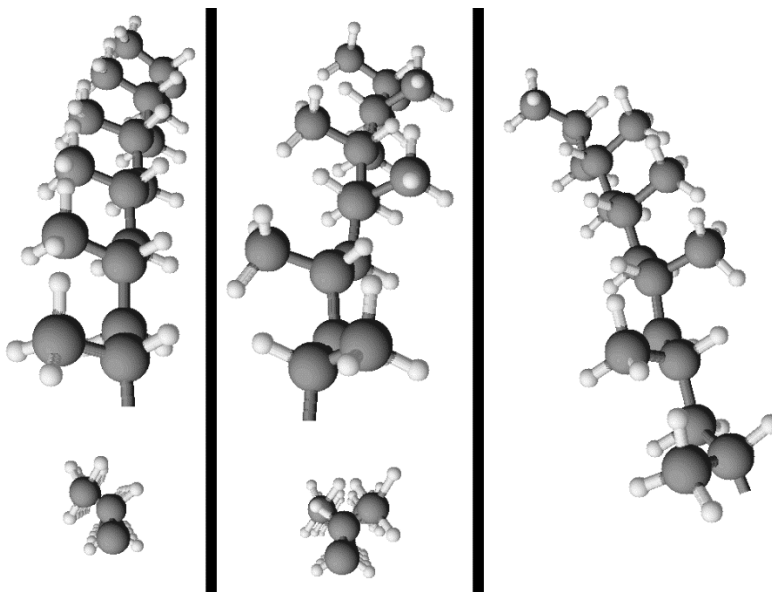


Kuva 3. Polyeteenin polymerisaatio polyeteenistä.

PP valmistetaan tyypillisesti propeenista. PP:n yksinkertaistettu polymerisaatio on havainnollistettu kuvassa 4. PP:llä esiintyy taktisuutta eli eräänlaista stereoisomeriaa. Tämä tarkoittaa, että PP ketjujen metyyliryhmillä voi olla erilainen avaruudellinen suuntautuminen. Taktisuudella on kolme eri muotoa: isotaktinen, syndiotaktinen ja ataktinen. Taktisuudet on havainnollistettu kuvassa 5. Isotaktinen tarkoittaa, että toistuvilla metyyliryhmillä on aina sama avaruudellinen suuntautuminen. Syndiotaktisessa järjestyksessä metyyliryhmät vuorottelevat rungon molemmiin puolin. Ataktisessa järjestyksessä metyyliryhmillä ei ole selkeää järjestystä. Polypropeenilla on erilaiset ominaisuudet taktisuudesta riippuen. Esimerkiksi isotaktinen ja syndiotaktinen ovat osittaiskiteisiä, mutta ataktinen polypropeenin on täysin amorfista. [28, s. 37–39] Isotaktisen PP:n sulamislämpötila on noin 171 °C ja lasisiirtymälämpötila noin -18 °C [28, s. 240 ja 405]



Kuva 4. Polypropeenin polymerisaatio propeenista.



Kuva 5. PP:n taktisuudet. Vasemmalla isotaktinen, keskellä syndiotaktinen ja oikealla ataktinen.

2.3 Reologia

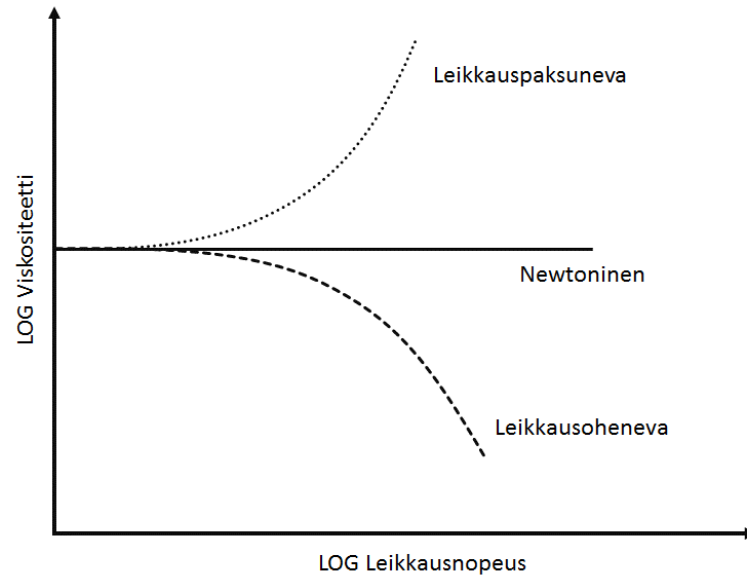
Reologia tutkii materiaalien muodonmuutosta ja virtausta. Reologia käsittelee myös kiinteitä aineita ja kaasuja, mutta tässä työssä keskitytään vain nesteiden reologisiin ominaisuuksiin, sillä PE- ja PP-polymeerit prosessoidaan sulatilassa eli nesteinä.

Nesteiden virtausominaisuutta kuvaava perussuure on viskositeetti, joka ilmaisee nesteiden kykyä vastustaa virtausta. Mitä korkeampi viskositeetti materiaalilla on, sitä jäykempää se on ja sitä enemmän se vastustaa virtausta. Matemaattisesti viskositeetti voidaan esittää seuraavasti:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}.$$

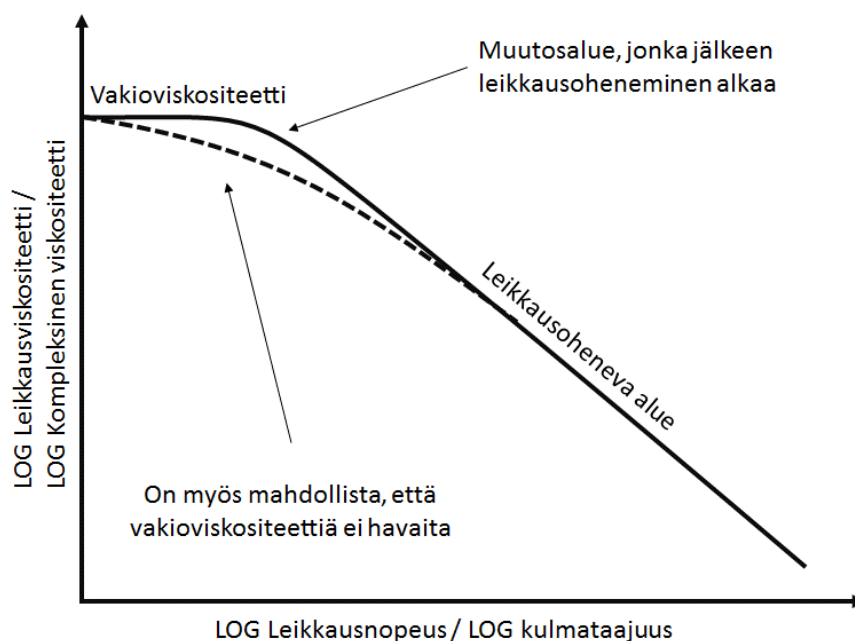
Kaavassa η on (leikkaus)viskositeetti, τ leikkausjännitys ja $\dot{\gamma}$ on leikkausnopeus (yksikkö 1/s), joka voidaan tavallaan mieltää virtausnopeutena. Viskositeetin yksikkö on pascalsekunti, $\text{Pa} \cdot \text{s}$.

Nesteet voidaan jakaa karkeasti newtonisiin ja epänewtonisiin. Newtonisilla nesteillä on vakiolämpötilassa vakioviskositeetti leikkausnopeuden funktiona eli viskositeetti ei muutu leikkausnopeuden muuttuessa. Epänewtonisilla nesteillä näin ei kuitenkaan ole vaan niiden viskositeetti muuttuu leikkausnopeuden muuttuessa. Jos leikkausnopeuden kasvaessa myös viskositeetti kasvaa, puhutaan leikkauspaksunevuudesta. Mikäli viskositeetti laskee leikkausnopeuden noustessa, puhutaan leikkausohenevuudesta. [4, s. 23–25] Kuvassa 6 on esitelty eri leikkauskäyttäytymisen muodot. Polymeerisulat ovat lähes poikkeuksetta leikkausohenevia. Tämä pätee myös PE- ja PP-suliin.



Kuva 6. Erilaiset viskositeettikäyttäytymiset.

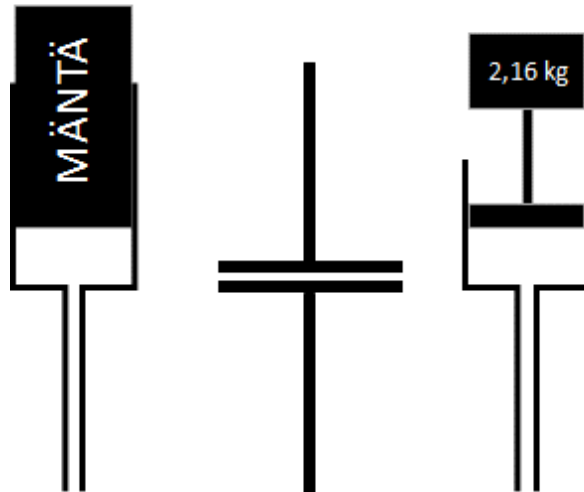
Kuvassa 7 on esitetty tyypillinen polymeerisulan viskositeettikäyrä. Alhaisilla leikkausnopeuksilla polymeerisulilla voi esiintyä vakioviskositeetin alue. Tätä viskositeetin arvoa kutsutaan nollaviskositeetiksi. Kun leikkausnopeus on kasvanut tarpeeksi suureksi, viskositeetti laskee leikkausnopeuden kasvaessa. On kuitenkin mahdollista, että vakioviskositeetin aluetta ei ole lainkaan, jolloin leikkausoheneva käyttäytyminen alkaa jo hyvin pienillä leikkausnopeuksilla. Leikkausoheneva käyttäytyminen johtuu polymeerisulilla polymeeriketjujen orientoitumisesta virtauksen suuntaiseksi. Orientoituneiden polymeeriketjujen on helpompi virrata kuin ketjujen, jotka ovat kietoutuneet toisiinsa.



Kuva 7. Tyypillinen polymeerien viskositeettikäyttäytyminen.

Moni asia vaikuttaa polymeerisulien viskositeettiin. Keskimääräinen moolimassa on suoraan verrannollinen viskositeettiin eli mitä korkeampi moolimassa, sitä korkeampi viskositeetti. Tämä johtuu siitä, että pitkät polymeerimolekyylit voivat kietoutua tiukemmin toisiinsa kuin lyhyet ketjut, mikä hankaloittaa virtaamista. [4, s. 102–103] Polydispersiteetti vaikuttaa erityisesti nollaviskositeettitasanteen kokoon. Kun polydispersiteetti on pieni, vakioviskositeettitasanne on tyypillisesti laaja. Suurella polydispersiteetillä vakioviskositeetin tasanne voi olla jopa olematon. Viskositeettiin vaikuttaa myös lämpötila ja paine [4, s. 12–14]. Lämpötilan lasku ja paineen nosto nostavat viskositeettia. Lämpötilan ja paineen vaikutus viskositeettiin on suurempi amorfisilla kuin osakiteisillä polymeereillä.

Viskositeettimittaukset suoritetaan tavallisesti joko rotaatio- tai kapillaarireometrillä. Rotaatioreometrissä kahden mittapään väliin asetetaan tutkittava materiaali. Mittapäät voivat olla esimerkiksi yhdensuuntaiset levyt (kuva 8 keskellä) tai ylempi mittapäistä voi olla kartiomainen. Mittapäitä ympäröi uuni, jonka avulla näyte sulatetaan. Leikkausviskositeettimittauksen aikana ylempi mittapää pyörii jatkuvasti samaan suuntaan, mutta sen pyörimisnopeutta muutetaan, jolloin saadaan tietoa viskositeetin arvoista eri leikkausnopeuksilla. Kapillaarireometrissä (kuva 8 vasemmalla) tutkittava materiaali puristetaan männän avulla pienen kapillaarin läpi. Sylinteriä on mahdollista lämmittää, jotta näyte saadaan sulatettua. Mittauksessa männän nopeutta muutetaan, jolloin saadaan tietoa viskositeetin arvoista eri leikkausnopeuksilla. Rotaatioreometrillä mitataan tyypillisesti viskositeetin arvoja pienemmillä leikkausnopeuksilla kuin kapillaarireometrillä.



Kuva 8. Yksinkertaistetut kuvat viskositeetin mittauslaitteista. Oikealla kapillaarireometri, keskellä rotaatioreometri ja vasemmalla sulaindeksilaite.

Rotaatioreometrillä on mahdollista suorittaa myös dynaamisia mittauksia. Siinä ylempi mittapää ei pyöri yhteen suuntaan, vaan värähtelee pienellä amplitudilla edestakaisin. Dynaamisessa mittauksessa muutetaan ylemmän mittapään värähtelyn kulmataajuutta (ω , yksikkö rad/s), jotta saadaan mittauksia monista mittauspisteistä. Dynaamisen mittauksen avulla saadaan laskennallisesti selville muun muassa varastomoduuli G' sekä häviömoduuli G'' . Varastomoduuli kuvaa materiaalin elastisia ominaisuuksia ja häviömoduuli viskooseja ominaisuuksia. Dynaamisella mittauksella saadaan selville myös kompleksinen viskositeetti η^* . Coz-Merz sääntö [10] rinnastaa leikkausviskositeetin ja kompleksisen viskositeetin seuraavasti:

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)|.$$

Yhtälö tarkoittaa, että kompleksinen viskositeetti on yhtä suuri kuin leikkausviskositeetti, kun leikkausnopeus ja kulmataajuus ovat yhtä suuret (katso kuvan 7 akselien nimet).

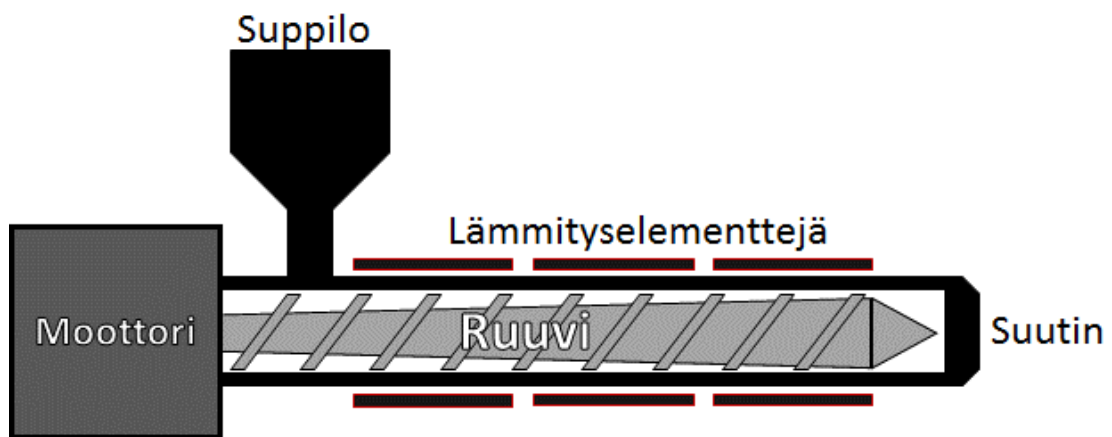
Sulaindeksilaite (kuva 8 oikealla) on rotaatio- ja kapillaarireometrin lisäksi yleisesti käytetty viskositeetin mittauslaite. Sulaindeksilaitteella mitataan kappaleen sulaindeksiä MFI (engl. melt flow index), joka myös on materiaalin virtaavuutta kuvaava suure. Sulaindeksilaite muistuttaa paljon kapillaarireometriä. Erona on, että sulaindeksilaitteessa käytetään vakiokuormaa muuttuvan kuorman sijaan työntämään materiaali kapillaarin läpi. Tyypillinen kuorma on 2,16 kg. Yhdestä sulaindeksimittauksesta ei siis saada käsitystä viskositeetin leikkausohennemiskäyttäytymisestä. Sulaindeksin yksikkö on g/10 min eli se kuvaa, kuinka paljon materiaali virtaa kapillaarin läpi aikayksikössä. Mitä pienempi materiaalin viskositeetti on, sitä suurempi on sen sulaindeksi.

2.4 Yleisimmät prosessointitavat lyhyesti

PE ja PP ovat kestämuoveja, mikä tarkoittaa, että niitä voidaan muovata kuumentamalla useita kertoja. Kestomuoveille tyypilliset prosessointitavat ovat ekstruusio ja ruiskuvalu.

Ekstruusiossa käytetään ekstruuderia, jonka tehtävä on plastisoida (sulattaa) ja homogenisoida polymeerimateriaali sekä syöttää se suuttimeen. Plastisoitava materiaali tuodaan ekstruuderin suppilon kautta, josta se siirtyy kanavaan, jossa pyörii ruuvi. Ruuveja voi olla kanavassa yksi tai kaksi. Ruuvi kuljettaa ja sekoittaa materiaalia sekä tuottaa kitkalämpöä. Ruuvikanavan ympärillä on myös lämmityselementtejä. Yksiruuvisessa ekstruuderissa suurin osa tarvittavasta lämpöenergiasta syntyy kitkan vaikutuksesta, mutta kaksiruuvisessa ekstruuderissa lämpöenergiaa on tuotettava enemmän lämmityselementeillä. Ekstruusiolla on mahdollista tuottaa pitkiä vakiopoikkileikkauksellisia tuotteista. Ekstruusio on jatkuva prosessi, jossa valmista tuotetta syntyy tauotta.

Ruiskuvalussa käytetään hieman erilaista ruuvia, mutta sen plastisoinnin periaate on sama kuin ekstruusiossa. Ruiskuvalussa sulatettu materiaali ruiskutetaan suljettuun muottiin, jossa se jäähtyy ja saa muotonsa. Toisin kuin ekstruusio, ruiskuvalu on syklinen prosessi, jossa valmis tuote syntyy jokaisen syklin päätteeksi.



Kuva 9. Yksinkertaistettu malli ekstruuderista.

2.5 Viskositeetin merkitys prosessoinnissa

Reologisista ominaisuuksista erityisesti viskositeetillä on suuri merkitys prosessoinnissa, sillä lähes kaikki prosessointi polymeereille suoritetaan sulassa tilassa. Prosessoinnissa on tärkeää, että viskositeetti on sopiva kullekin prosessointitavalle. Esimerkiksi ruiskuvalussa viskositeetin on oltava matala, jotta polymeerimateriaali virtaa hyvin muotin onkaloihin. Jos viskositeetti olisi liian suuri, saattaisi tuotteessa muodostua reikiä tai muita ei toivottuja vikoja. Vastaavasti ekstruusiassa vaaditaan ruiskuvalua korkeampaa viskositeettia, jotta valmistettu tuote pitää muotonsa poistuttuaan muotista. Mikäli viskositeetti olisi liian pieni, saattaisi ekstruusiolla valmistettava tuote painua kasaan oman painonsa alla.

Polymeerien viskositeettiin vaikuttaa lämpötila ja leikkausnopeus, joten on tärkeää, että ne otetaan huomioon prosessoinnissa. Prosessointiparametrit on siis säädettävä oikeanlaisiksi hyvän lopputuloksen saavuttamiseksi. Prosessointiparametrit ovat tyypillisesti vakioita prosessoinnin ajan ja siksi on tärkeää, että materiaalin käyttäytyminen pysyy vakiona prosessoinnin aikana. Erityisen kriittistä on, että materiaalin viskositeetti ei muuttuisi. Mikäli käytetyn materiaalin viskositeetti muuttuu prosessoinnin aika, eivät asetetut prosessointiparametrit enää toimi ja tuotteesta voi tulla vioittunut. Esimerkiksi ekstruusiolla valmistettu putki voisi olla joistakin kohdista painunut kasaan, kun taas toisiin kohtiin olisi muodostunut reikiä huonon virtaamisen vuoksi.

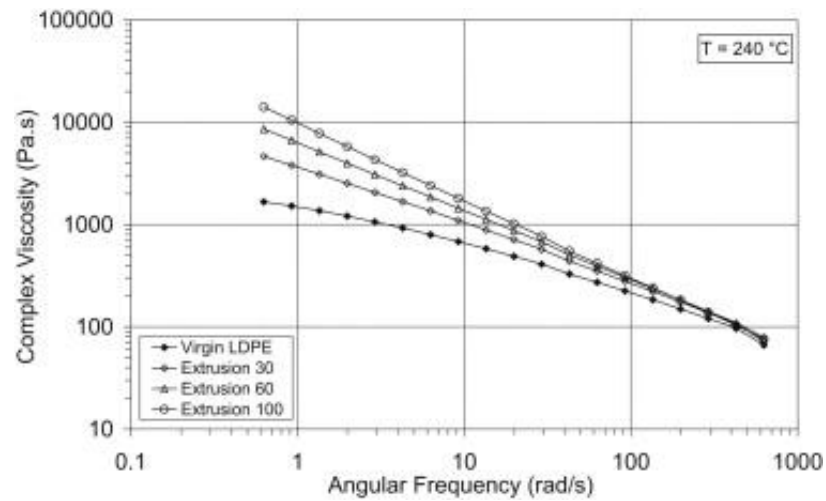
3. KIERRÄTYKSEN VAIKUTUS PE:N JA PP:N REOLOGIAAN

Polymeereille on neljä erilaista kierrätystapaa: uudelleenkäyttö, mekaaninen kierrätys, kemiallinen kierrätys sekä energiana käyttäminen [14]. Uudelleenkäyttö ei ole kovin tyypillistä muovituotteilla. Esimerkiksi Suomessa oli virvoitusjuomakäytössä paksuseinäisiä muovipulloja, joita käytettiin muutaman kerran ennen jauhamista. Nykyisin virvoitusjuomapullot jauhetaan jo yhden käyttökerran jälkeen kierrätysmuoviksi [29]. Tällaista kierrätystapaa, jossa käytetty muovituote jauhetaan ja käytetään sen jälkeen uudelleen prosessoinnissa, kutsutaankin mekaaniseksi kierrätykseksi. Kemiallinen kierrätys puolestaan on ikään kuin käänteistä polymerisaatiota, sillä siinä polymeeri muutetaan takaisin raaka-aineikseen tai vähintäänkin pienemmiksi molekyyleiksi. Koska monet polymeerit koostuvat hiilestä ja vedystä on ne myös mahdollista polttaa energiaksi.

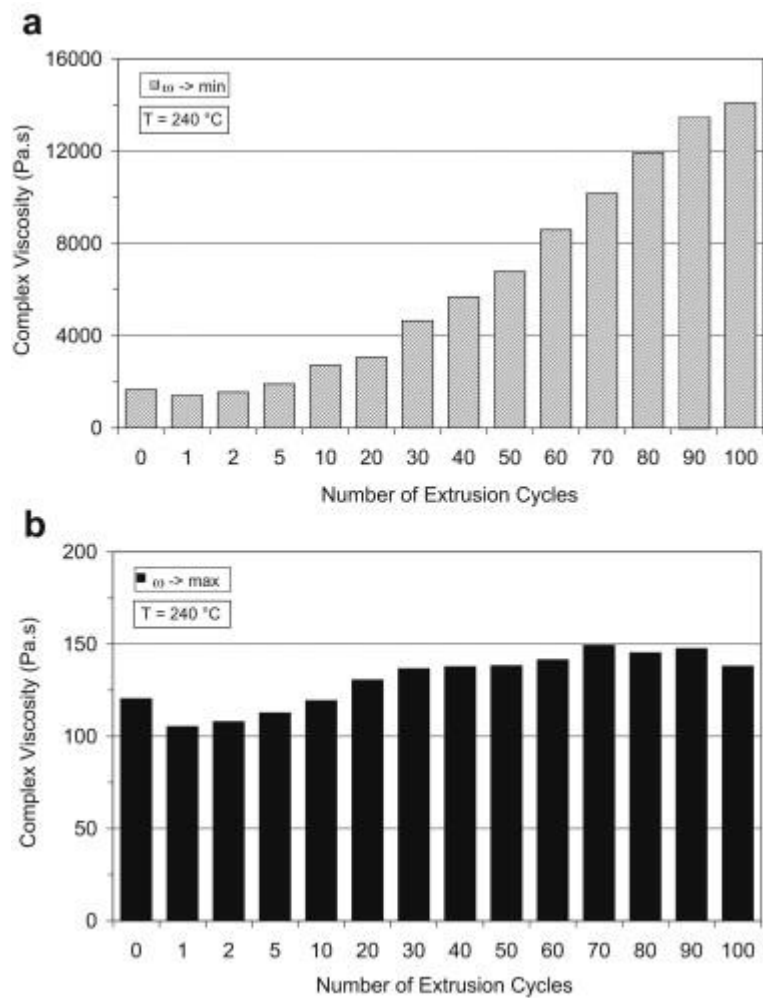
Kierrätystavoista yleisin on mekaaninen kierrätys. Mekaanisen kierrätyksen aikana polymeeri altistuu mekaaniselle jännityksille ja korotetulle lämpötilalle. Tämä voi johtaa polymeerin rakenteen muutokseen ja sitä kautta myös ominaisuuksien muutokseen. Mitent ominaisuudet muuttuvat, riippuu paljon polymeeristä, prosessoinnista sekä prosessointikertojen määrästä. Prosessointikertojen myötä esimerkiksi PP:n viskositeetti tyypillisesti laskee ja PE:n nousee. [23, s. 68].

Jin et al. [17] tutkivat mekaanisen kierrätyksen eli uudelleenprosessoinnin vaikutusta LDPE:hen. LDPE prosessoitiin tutkimuksessa kaksiruuvisella ekstruuderilla sata kertaa. Kuvissa 10 ja 11 esitetyissä testin tuloksista havaitaan, että prosessointikertojen määrä nosti LDPE:n viskositeettiä. Prosessoinnin vaikutus on huomattavasti suurempi pienillä kuin suurilla kulmataajuuden arvoilla. Kuvan 11 tuloksista on myös huomattavissa, että tarvittiin monia prosessointikertoja ennen kuin viskositeetissä tapahtui merkittävää muutosta. Tämä johtuu siitä, että käytetty LDPE sisälsi stabilointiainetta, joka ehkäisi ominaisuuksien muuttumista.

Prosessoinnissa tapahtuu polymeeriketjujen katkeamista, minkä vuoksi muodostuu vapaita radikaaleja. Vapaat radikaalit ovat molekyylejä, joissa on yksi vapaa elektroni. Tästä syystä ne ovat hyvin reaktiivisia. PE:lle on tyypillistä, että vapaat radikaalit reagoivat ja muodostavat haaroittuneita ja ristosilloittuneita polymeeriketjuja. Vaikka PE:n prosessoinnissa tapahtuu paljon ketjujen katkeamista, niin sillä on kuitenkin suurempi taipumus muodostaa haaroittuneita ja ristosilloittuneita ketjuja. Tästä johtuu kuvissa 10 ja 11 havaittu viskositeetin kasvu, sillä suurten molekyyliden on vaikeampi virrata. [17]



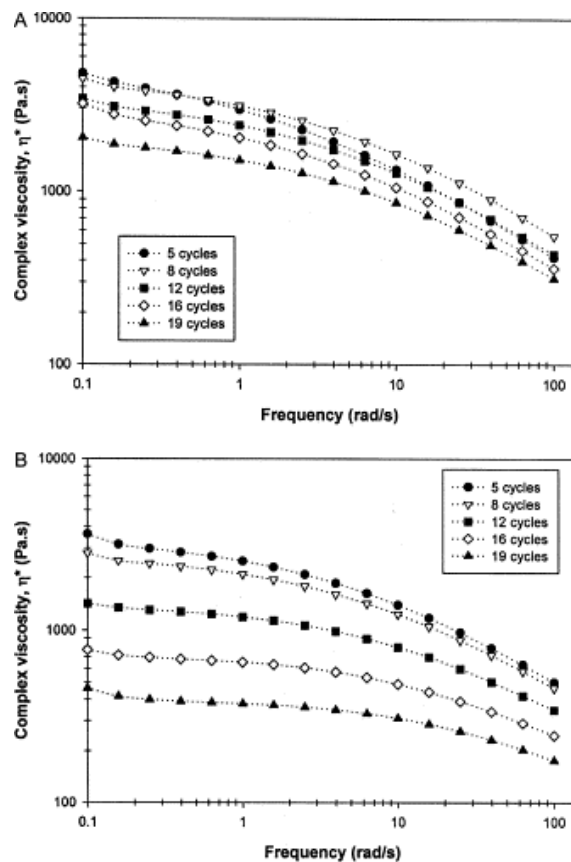
Kuva 10. LDPE:n kompleksinen viskositeetti kulmataajuuden funktiona eri prosessointi määriille [17].



Kuva 11. LDPE:n kompleksinen viskositeetti eroteltu tarkemmin kertojen mukaan. Kuvassa (a) mittaukset on tehty kulmataajuudella 0,628 rad/s ja kuvassa (b) kulmataajuudella 291,6 rad/s. [17]

Teteris päätyi tutkimuksissaan [30] samaan tulokseen, että LDPE:n sulaindeksi kasvaa prosessointikertojen myötä. Teteris tutki myös, miten toistuva prosessointi vaikuttaisi HDPE:n viskositeettiin. HDPE käyttäytyi täysin päinvastaisesti Teteriksen tutkimuksissa kuin LDPE, sillä HDPE:n sulaindeksi laski prosessointikertojen myötä. Vallitsevana mekanismina olisi siis ketjujen katkeaminen eikä haaroittuminen ja ristisilloittuminen. On kuitenkin mahdollista, että joissakin tapauksissa HDPE haaroittuu ja ristisilloittuu. Riippuen mitä katalyyttiä HDPE:n polymerisaatiossa on käytetty, niin vallitseva mekanismi voi olla joko ketjujen katkeaminen tai haaroittuminen ja ristisilloittuminen [24; 25].

PP:llä ei ole taipumusta haaroittua mekaanisen kierrätyksen eli uudelleenprosessoinnin aikana. PP:n polymeeriketjut tyypillisesti katkeilevat, mikä johtaa molekyyli­massan laskuun ja täten viskositeetin laskuun [2; 11; 30]. Da Costa et al. [11] suorittivat tutkimuksen, jossa PP:tä käsiteltiin ekstruuderilla useita kertoja. Tämän tutkimuksen tuloksia on esitetty kuvassa 12. Kuvat havainnollistavat, miten kierrättäminen vaikuttaa PP:n viskositeettiin. Viskositeetti laskee kaikilla leikkausnopeuksilla prosessointikertojen myötä. Korkeammassa lämpötilassa tehdyssä mittauksessa (kuva 12b) huomataan prosessointikertojen vaikuttavan viskositeettiin paljon voimakkaammin kuin matalassa lämpötilassa tehdyssä mittauksessa (kuva 12a).



Kuva 12. PP:n kompleksinen viskositeetti esitettynä kulmataajuuden funktiona. Kuvassa (a) mittauslämpötila on 240 °C ja kuvassa (b) mittauslämpötila on 270 °C. [11]

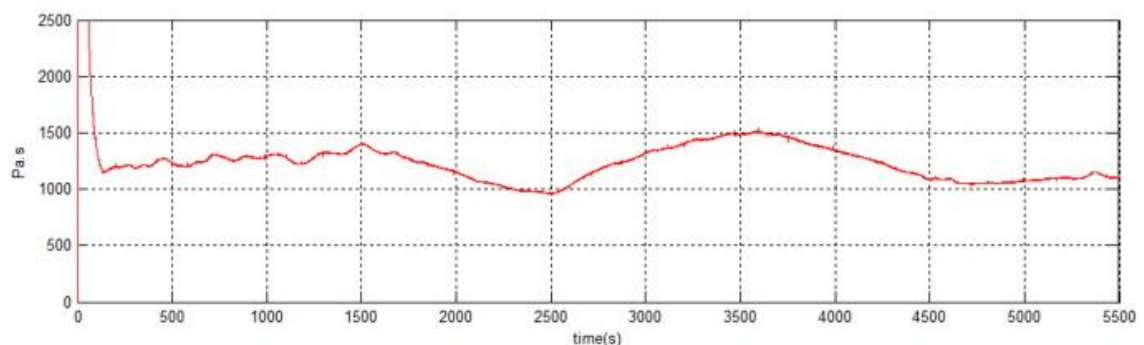
4. PE:N JA PP:N REOLOGIAN MUOKKAAMINEN

4.1 Viskositeetin kontrollointi prosessoinnilla

Kierrätetyn materiaalin käyttäminen sellaisenaan prosessoinnissa saattaisi aiheuttaa ongelmia, sillä sen viskositeetti voisi vaihdella. Viskositeettiin vaikuttaa paljon lämpötila ja leikkausnopeus ja molempia näistä voidaan säätää esimerkiksi ekstruuderissa. Mikäli ekstruusiassa käytettävän kierrätetyn materiaalin viskositeetin muutoksia olisi mahdollista mitata, voitaisiin viskositeetin muutosta tasoittaa parametreja muuttamalla. Jos esimerkiksi materiaalin viskositeetti alenisi, voisi lämpötilaa ja ruuvien pyörimisnopeutta laskea, mikä nostaisi muottiin kulkevan materiaalin viskositeettia.

Nguyen et al. [26] tekivät kokeen, jossa viittä erilaista kierrätettyä HDPE laatua prosessoitiin yksiruuvisella ekstruuderilla. HDPE laatuojen sulaindeksien vaihteluväli oli 0.1914–0.6466 g/10 min (190 °C/2.16 kg). Kokeessa mitattiin ekstruuderin syötetyn materiaalin määrää sekä painehäviötä, joka tapahtui ekstruuderin päässä olevassa kapillarimuotissa. Näiden arvojen avulla viskositeetti saatiin selville reaaliaikaisesti. Mittaus-ten perusteella ekstruuderin ruuvien pyörimisnopeutta ja kolmen lämmityselementin lämpötiloja säädeltiin kokeen aikana reaaliaikaisesti PID-säätimen avulla.

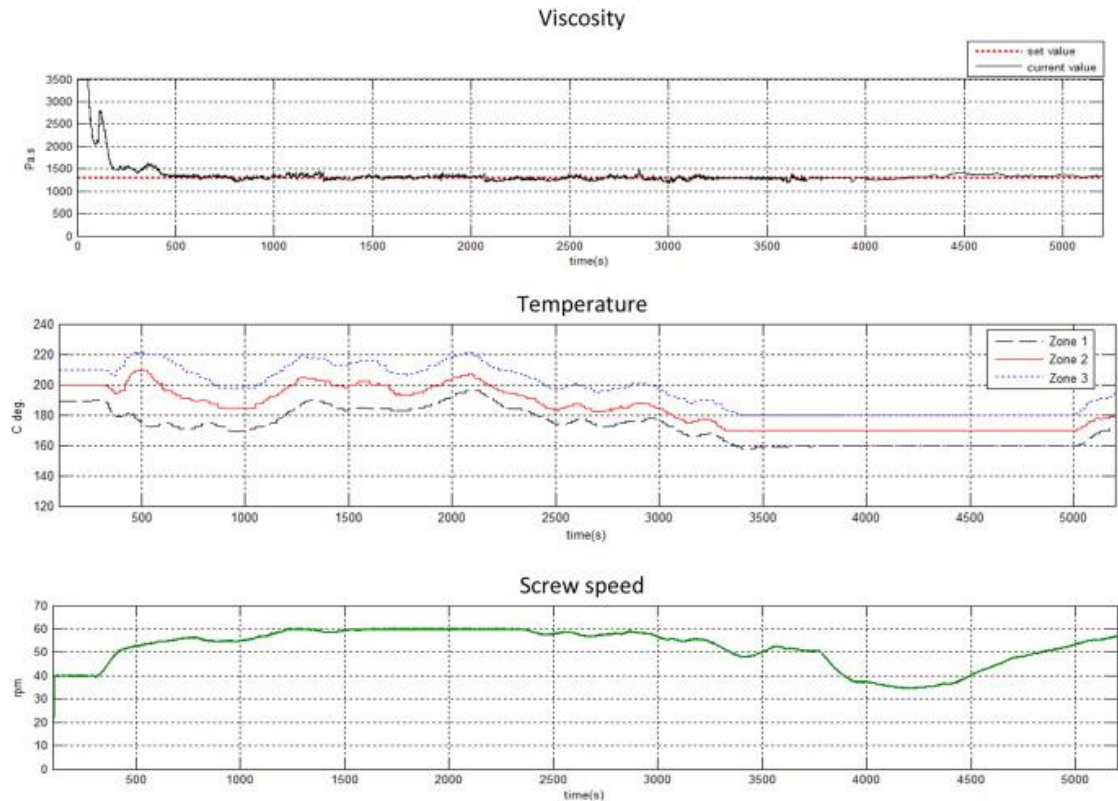
Ensimmäisessä testissä ruuvien nopeus ja lämpötila pidettiin ekstruuderissa vakiona ja eri HDPE laatuja syötettiin ekstruuderin sattumanvaraisesti. Kuvasta 13 voidaan havaita, kuinka viskositeetti muuttui kokeen aikana. Viskositeetti vaihteli jopa $500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$. Kuva 13 esittää hyvin ongelman, joka kierrätetyn materiaalin suorassa prosessoinnissa voi esiintyä. [26]



Kuva 13. Viskositeetin muutos prosessoinnin aikana [26].

Samoin kuin ensimmäisessä testissä myös toisessa testissä eri HDPE laatuja syötettiin ekstruuderin satunnaisesti. Viskositeetin arvo asetettiin $1500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$:iin ja PID-säätimen annettiin muokata ruuvien pyörimisnopeutta ja lämmityselementtien lämpötilaa niin, että

viskositeetti pysyisi mahdollisimman tasaisesti asetetussa arvossa. PID-säätimen annettiin tehdä säätöjä tiettyjen rajojen sisällä, jottei lämmityselementtien lämpötila nousisi liian suureksi aiheuttaen termistä hajoamista polyeteenissä. Kokeen tulokset on esitetty kuvassa 14. Viskositeetin pitäminen onnistui hyvin vakiona koko kokeen ajan. [26]



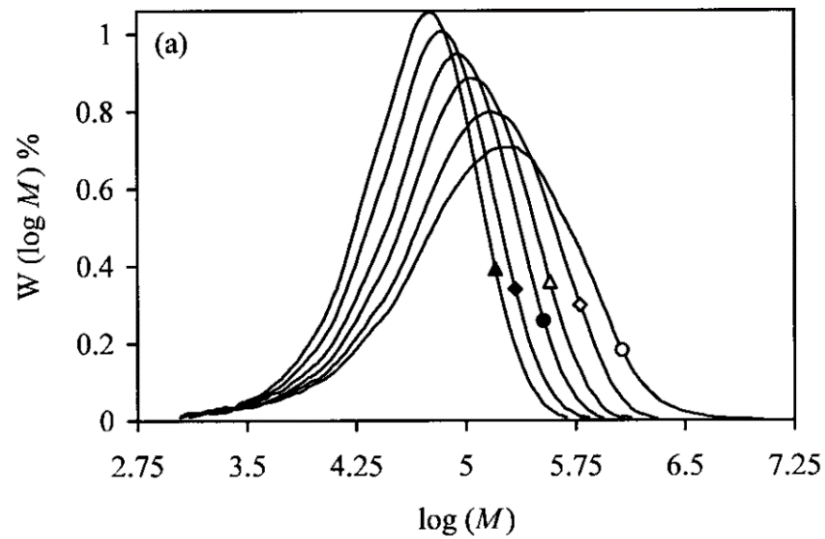
Kuva 14. PID-säätimen avulla suoritettu prosessointi [26].

4.2 Viskositeetin muokkaaminen peroksiedeilla

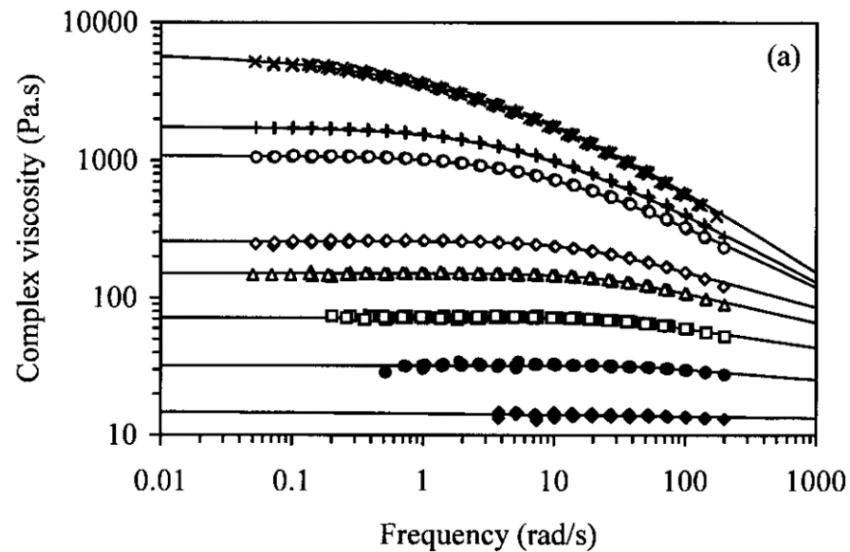
Peroksidit ovat hyvin reaktiivisia kemikaaleja, joiden avulla PP:n viskositeettia voidaan laskea sekä polydispersiteettiä pienentää [5]. Peroksidin avulla käsiteltyä PP:tä kutsutaan kontrolloidun reologian polypropeeniksi (CRPP, engl. controlled-rheology polypropylene). Peroksidin seostaminen PP:hen tapahtuu reaktiivisella ekstruusiolla, jossa voidaan käyttää joko yksi tai kaksiruuvista ekstruuderia. [3] Prosessissa peroksidit muodostavat radikaaleja termisen hajoamisen seurauksena ja nämä vapaat radikaalit hajottavat polypropeeniketjut β -hajoamisella [5].

Berzin et al. [5] tutkivat peroksidin määrä vaikutusta PP:n viskositeettiin ja polydispersiteettiin. Kokeessaan he käyttivät peroksidina 2,5-dimetyyli-2,5-di(t-butyyliperoksi)heksaania. Peroksidin määrä oli 0,01–0,5 p-%. Kuten kuvasta 15 voidaan havaita, lisääntyvä peroksidin määrä pienensi polydispersiteettiä ja suuren moolimassan polypropeeniketjujen määrää. Tämä muutos havaitaan myös viskositeettikäyrissä (kuva 16). Pienenevä keskimääräinen moolimassa pienentää nollaviskositeetin arvoa. Pienenevä polydispersiteetti vastaavasti suurentaa nollaviskositeetin tasanteen laajuutta. Mitä

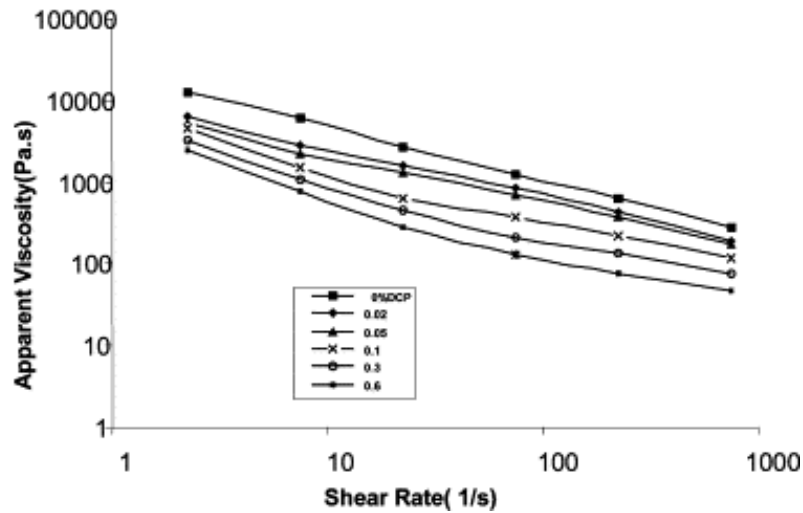
enemmän peroksidia seostettiin PP:hen, sitä enemmän PP:n reologiset ominaisuudet muistuttivat newtonista.



Kuva 15. Peroksidipitoisuuden vaikutus PP:n moolimassajakaumaan. Peroksidi pitoisuudet: (○) Neitseellinen PP, (◇) 0,01 %; (△) 0,06 %; (●) 0,15 %; (◆) 0,35 %; (▲) 0,5 %. [5]

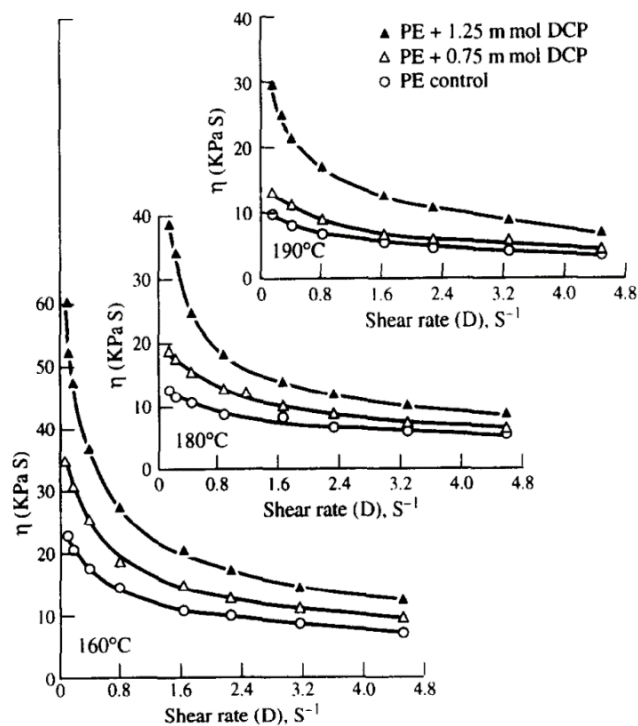


Kuva 16. Peroksidipitoisuuden vaikutus PP:n kompleksiseen viskositeettiin. Mittaus suoritettu lämpötilassa 215 °C. Peroksidi pitoisuudet: (×) Neitseellinen PP, (+) 0,01 %; (○) 0,02 %; (◇) 0,06 %; (△) 0,06 %; (□) 0,1 %; (●) 0,35 %; (◆) 0,5 %. [5]



Kuva 17. Peroksidin vaikutus PP:n viskositeettiin. Mittaus suoritettu lämpötilassa 230 °C. Peroksidipitoisuudet ylhäältä alaspäin: neitseellinen, 0,02 %; 0,05 %; 0,1 %; 0,3 % ja 0,6 % [3]

Azizi ja Ghasemi [3] tutkivat bis(α,α -dimetyyli-bentsyyli)peroksidin vaikutusta PP:hen. Kuvasta 17 voidaan nähdä, että he päätyivät samanlaisiin tuloksiin kuin Berzin et al. Viskositeetti laski peroksidin pitoisuuden myötä, mutta vaikutus ei ollut yhtä suuri. On syytä huomata, että tutkimuksissa käytetyt neitseelliset PP:t poikkeavat reologisesti paljon toisistaan. Lisäksi tutkimuksissa käytettiin eri peroksidgeja. Peroksidin vaikutuksen voimakkuus PP:hen vaikuttaisi olevan hyvin tapauskohtaista.



Kuva 18. PE:n viskositeetti leikkausnopeuden funktiona eri lämpötiloissa ja eri peroksidipitoisuuksilla [13].

Peroksidin vaikutusta PE:hen ovat tutkineet Ghosh et al. He käyttivät bis(α,α -dimetyyli)peroksidia LDPE:n kanssa. Tutkimuksen tulos on esitetty kuvassa 18. Peroksidin vaikutus oli päinvastainen LDPE:lle kuin PP:lle, sillä lisääntyvä peroksidin määrä nosti LDPE:n viskositeettiä. Tuloksista voi myös havaita, että peroksidi vaikutti LDPE:n viskositeettiin paljon enemmän pienillä leikkausnopeuksilla kuin suurilla. [13] LDPE todennäköisesti haaroittuu ja ristisilloittuu peroksidin kanssa reagoiessaan.

4.3 Kierrätetyn ja neitseellisen materiaalin sekoittaminen

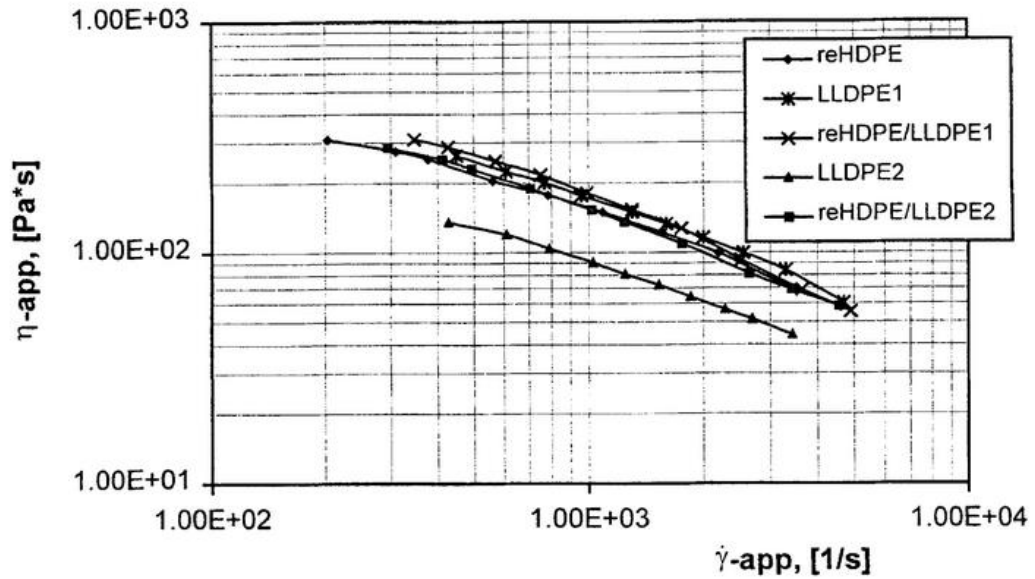
Tyypillisesti tehtaissa tapahtuva sisäinen kierrätys suoritetaan siten, että prosessoinnista jäänyt ylimääräinen materiaali sekoitetaan neitseellisen materiaalin joukkoon ja käytetään uudelleen. Tällä tavalla käytettävän materiaalin ominaisuudet eivät muutu liikaa.

Kukaleva et al. [22] tutkivat, miten neitseellisen LLDPE:n ja LDPE:n seostaminen vaikuttaisi kierrätetyn HDPE:n viskositeettiin. Tutkimuksessa käytettiin kahta erilaista LLDPE laatua ja kolmea erilaista LDPE laatua. Käytettyjen PE laatuojen sulaindeksit on esitetty taulukossa 1. Näytteitä sekoitettiin erilaisin koostumuksin. Sekoittaminen tehtiin yksiruuvisella ekstruuderilla. He epäilivät, että sekoittuminen ei ollut täydellistä, sillä käytetty ekstruuder i pystyi vain jakavaan sekoitukseen (engl. distributive mixing).

Taulukko 1. PE laatuojen sulaindeksit. Perustuu lähteeseen [22].

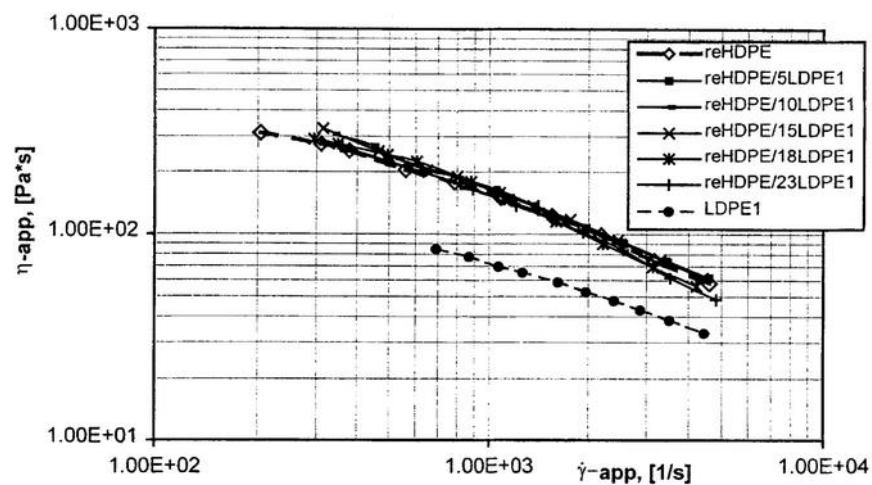
PE LAATU	Kierrätetty HDPE	LLDPE1	LLDPE2	LDPE1	LDPE2	LDPE3
MFI (190 °C/ 2,16 kg)	0,55	5	20	1,7	2,5	22

Kuvassa 19 on nähtävissä HDPE ja LLDPE seosten viskositeetti. Seoksissa oli 23 % LLDPE:tä ja 77 % HDPE:tä. Vaikka HDPE:n osuus LLDPE1:n osuuteen verrattuna oli suuri, niin silti niiden seoksen viskositeetti nousi LLDPE1:n tasolle. Vastaavasti vaikka LLDPE2:n viskositeetti oli huomattavasti alhaisempi kuin HDPE:n, niin niiden seoksen viskositeetti pysyi HDPE:n alkuperäisellä tasolla. Seosten viskositeetti oli siis hyvin lähellä sen komponentin viskositeettiä, jolla oli korkeampi viskositeetti. [22]

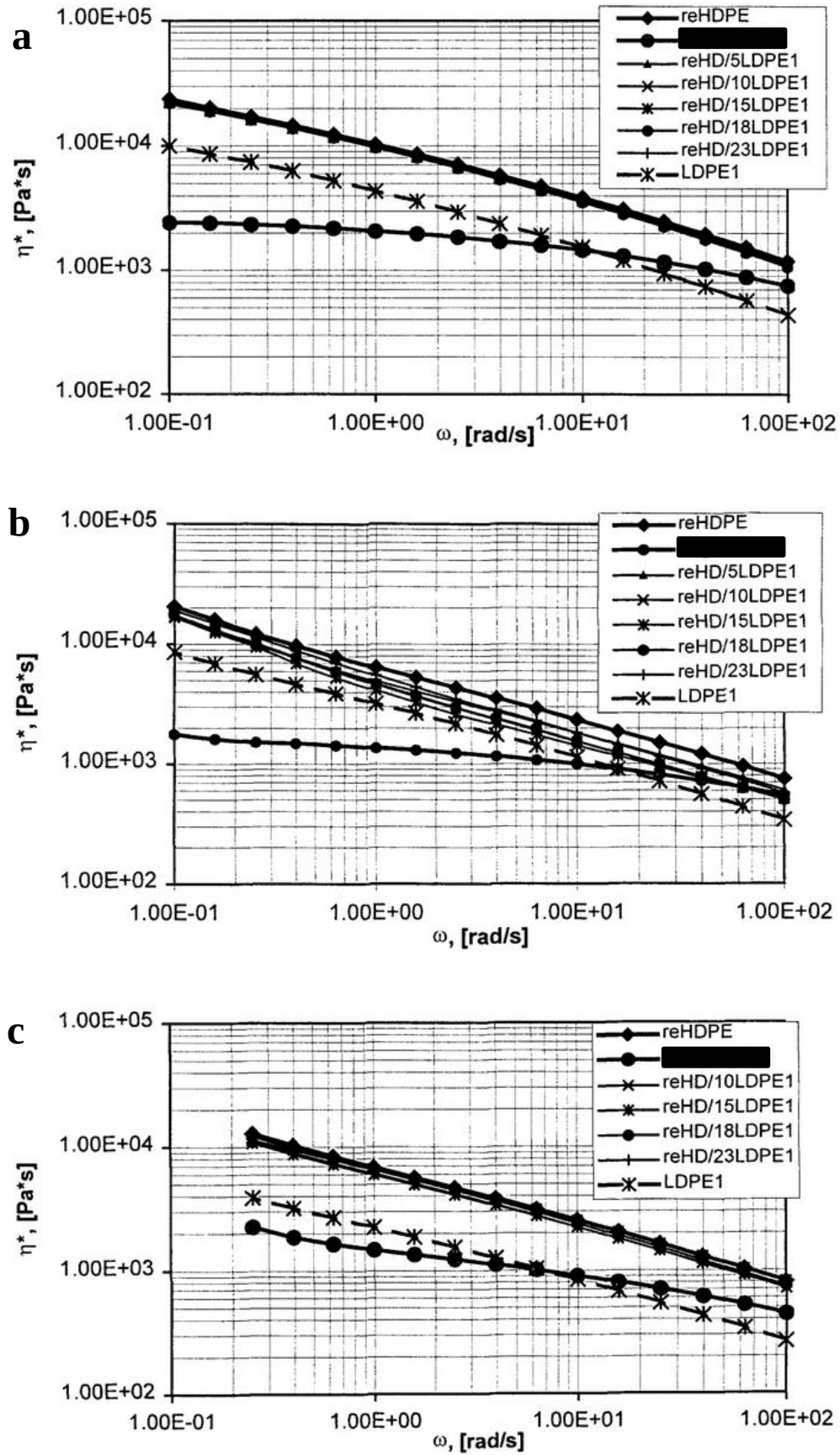


Kuva 19. Kierrätetyn HDPE:n (kuvassa reHDPE) ja LLDPE:n seosten leikkausviskositeettikäyrät [22].

Kukalevan et al. mittauksissa kaikkien eri LDPE laatujen seokset HDPE:n kanssa olivat hyvin samankaltaisia virtausominaisuuksiltaan riippumatta seostetun LDPE:n sulaindeksin arvosta. Siksi vain HDPE:n ja LDPE1:n seosten kapillaarireometrimittaukset on esitettyä kuvassa 20. Kuvasta havaitaan, että kapillaarireometrimittauksissa LDPE1:n konsentraatiolla ei ollut vaikutusta viskositeettiin. HDPE:n ja LDPE1:n seoksille Kukaleva et al. tekivät myös dynaamiset mittaukset kolmessa eri lämpötilassa 190 °C, 220 °C ja 240 °C. Mittaukset on esitetty kuvassa 21. Seostamisella ei näyttänyt olevan vaikutusta viskositeettiin 190 asteessa tehdyssä mittauksessa. Kuitenkin 220 asteessa suoritettussa mittauksessa seostuksella havaittiin olevan vaikutusta viskositeettiin. Seostuksen vaikutusta ei kuitenkaan havaittu enää 240 asteessa niin voimakkaana. [22]

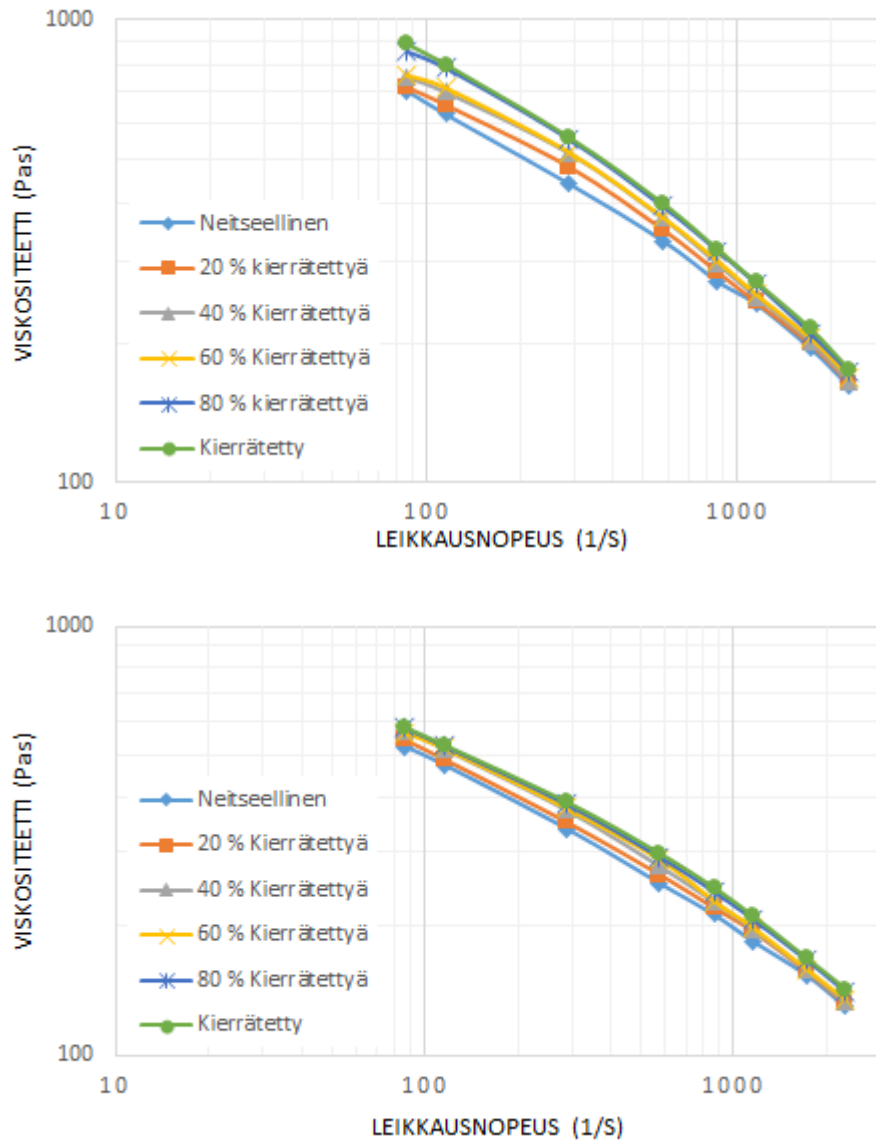


Kuva 20. LDPE pitoisuuden vaikutus HDPE:n leikkausviskositeettiin. Mittaus suoritettu kapillaarireometrillä lämpötilassa 220 °C. Selitteessä olevat numerot tarkoittavat LDPE1:n pitoisuutta seoksessa. [22]



Kuva 21. Seostuksen vaikutus kompleksiseen viskositeettiin. Mittaukset on suoritettu lämpötiloissa (a) 190 °C, (b) 220 °C ja (c) 240 °C. [22]

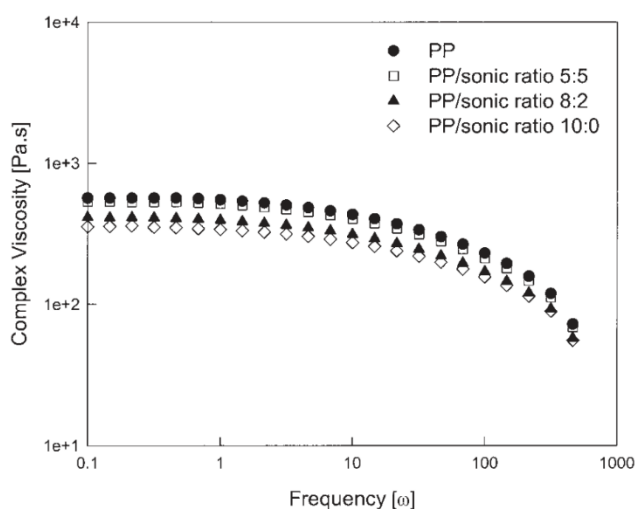
Javierre et al. [16] tutkivat, miten kierrätetyn ja neitseellisen HDPE:n sekoittaminen vaikutti viskositeettiin. Tutkimuksessaan he valmistivat kierrätetyn materiaalin ruiskuvalamalla neitseellistä HDPE:tä ja sitten jauhamalla valetun kappaleen. Kierrätettyä materiaali seostettiin sen jälkeen neitseellisen HDPE:n joukkoon eri pitoisuuksin. Viskositeettimittausten tuloksista (kuva 22) havaitaan, että mitä korkeampi kierrätetyn materiaalin pitoisuus oli, sitä korkeampi oli seoksen viskositeetti. Seostus vaikutti viskositeettiin enemmän pienillä leikkausnopeuksilla kuin suurilla. Lisäksi korkeammassa lämpötilassa tehdyssä mittauksessa seostuksella havaittiin olevan pienempi vaikutus.



Kuva 22. Kierrätetyn ja neitseellisen HDPE:n sekoittamisen vaikutus viskositeettiin. Mittaukset tehty kapillaarireometrillä lämpötiloissa (a) 210 °C ja (b) 250 °C. Perustuu lähteeseen [16].

4.4 Viskositeetin muokkaaminen ultraäänellä

Ultraääni on korkeataajuista mekaanista aaltoliikettä. Kim et al. [21] tutkivat ultraäänen vaikutusta PP:n viskositeettiin altistamalla sulatilassa olevaa PP:tä erisuuruuksille ultraääniannoksille. Kuvassa 23 esitetystä tutkimuksen tuloksesta voidaan nähdä, että ultraäänikäsittely laski PP:n viskositeettiä ja että suurin ultraääniannos aiheutti eniten muutosta viskositeetissä. Ultraääni aiheutti PP-molekyyleihin nopeita liikkeitä, mikä rikkoi niitä muodostaen vapaita radikaaleja. Vapaat radikaalit eivät kuitenkaan reagoineet tarpeeksi keskenään, joten vallitsevana reaktiona oli ketjujen katkeaminen.

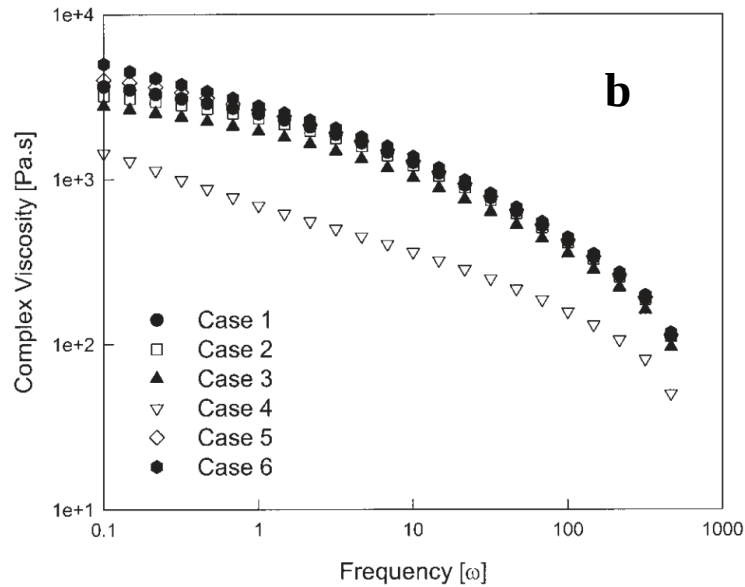


Kuva 23. Ultraäänikäsittelyn vaikutus PP:n viskositeettiin. Suhde 10:0 tarkoittaa suurinta ja 5:5 pienintä altistusta ultraäänelle. Mittaukset on suoritettu lämpötilassa 230 °C. [21]

Kim et al. pyrkivät edistämään ultraäänikäsittelyssä syntyvien vapaiden radikaalien reagoimista seostamalla PP:hen monifunktionaalista ainetta (MFA, engl. multifunctional agent) sekä antioksidanttia (AO). Käytetty MFA oli trimetylolipropaanitriakrylaattia (TMPTA). Kuvassa 24 on esitetty kuuden eri tutkitun tapauksen tulokset. Tutkitut tapaukset olivat

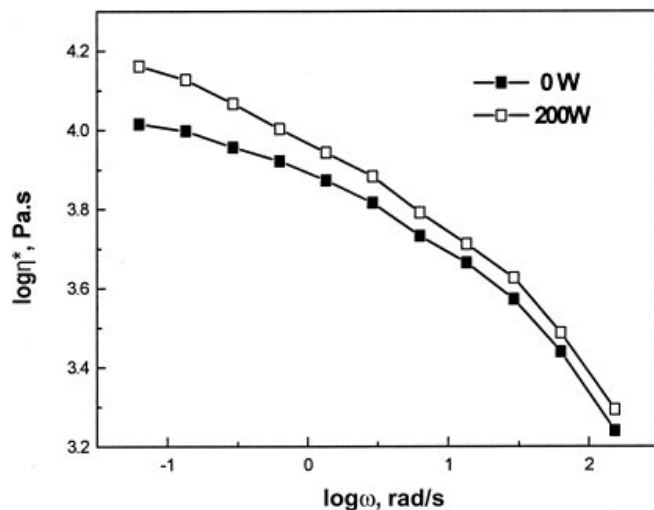
1. PP:n ja AO:n seos
2. PP:n ja AO:n seos, joka on käsitelty ultraäänellä
3. PP:n ja MFA:n seos
4. PP:n ja MFA:n seos, joka on käsitelty ultraäänellä
5. PP:n, AO:n ja MFA:n seos
6. PP:n, AO:n ja MFA:n seos, joka on käsitelty ultraäänellä.

Kaikissa tapauksissa viskositeetti oli korkeampi kuin pelkällä ultraäänikäsittelyllä, mutta leikkausoheneva käyttäytyminen oli voimakkaampaa. Tapauksessa 4 MFA:n arveltiin hidastavan radikaalien haaroittumista. Tapauksessa 6 polypropeenin viskositeetti nousi eniten. [21]



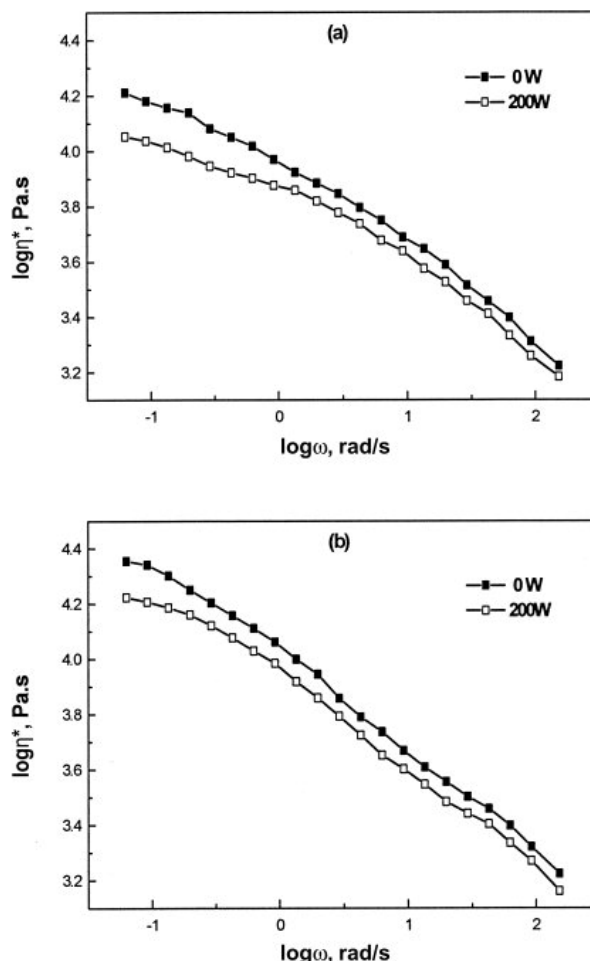
Kuva 24. AO:n, MFA:n ja ultraäänen vaikutus PP:n kompleksiseen viskositeettiin. Mittaukset on suoritettu lämpötilassa 230 °C. [21]

Wu et al. [31] tutkivat, miten ultraääni vaikutti metallosemi katalysoidun LLDPE:n viskositeettiin. He valmistivat näytteet ekstruusiolla, jonka aikana näytteet altistettiin ultraäänelle. Tutkimuksen LLDPE:n viskositeetin mittaustulos on esitetty kuvassa 25. Ultraäänikäsittely nosti LLDPE:n viskositeettia. Ultraääni muodostaa vapaita radiaaleja, jotka LLDPE:n tapauksessa ristosilloittuvat ja haaroittuvat, mikä aiheuttaa havaitun viskositeetin nousun.



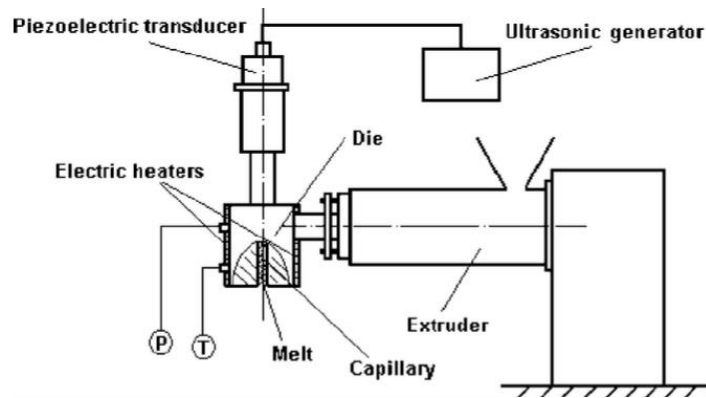
Kuva 25. Ultraäänen vaikutus LLDPE:n kompleksiseen viskositeettiin. Mittaus on suoritettu lämpötilassa 190 °C. Käyrät ovat ultraäänen eri tehoja. [31]

Wu et al. testasivat myös LDPE ja LLDPE seosten altistamista ultraäänelle. LDPE:n sulaindeksi oli 1,0 g/10 min ja LDPE:n sulaindeksi oli 2,8 g/10 min. Kuten kuvasta 26 voidaan havaita, ultraäänikäsittely laski viskositeettiä. Ilmiö johtunee siitä, että vaikka ultraääni katkoi LLDPE molekyylejä muodostaen vapaita radikaaleja, niin ne eivät pääse haaroittumaan ja ristisilloittumaan LDPE:n läsnä ollessa. LDPE esti radikaalien reaktiot, joten moolimassa laski, mikä aiheuttaa viskositeetin laskun. [31]

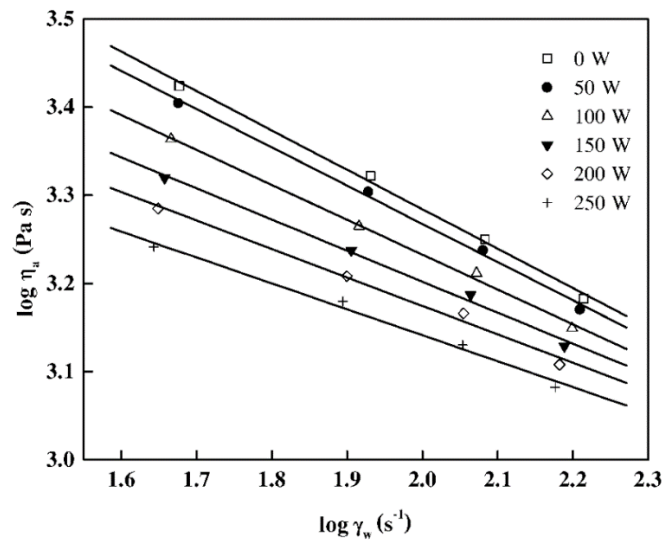


Kuva 26. Ultraäänikäsittelyn vaikutus LLDPE ja LDPE seosten kompleksiseen viskositeettiin. Seosten pitoisuudet (a) LLDPE 90 % / LDPE 10 % ja (b) LLDPE 70 % / LDPE 30 %. Mittaus on suoritettu lämpötilassa 190 °C. [31]

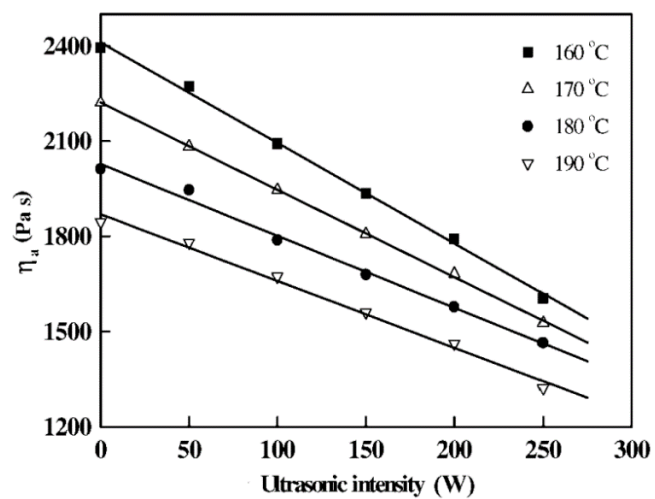
Ultraääntä on myös mahdollista yhdistää prosessointiin. Guo et al. [15] tutkivat, miten ultraääni vaikutti LLDPE:n ominaisuuksiin ekstruusion aikana. Testissä käytettiin ekstruuderia, jonka muottiin oli kiinnitetty ultraäänilähde (Kuva 27). Ultraäänen suunta oli yhdensuuntainen polymeerisulan virtauksen kanssa. Viskositeetti mitattiin suoraan muotista. Mittaustulokset on esitetty kuvassa 28. Huomataan, että voimakkaalla ultraäänellä LLDPE:n leikkausohenehminen voimakkuus vaimeni hieman ja että viskositeetti laski huomattavasti. Kuvasta 29 on pääteltävissä, että ultraäänen käyttäminen mahdollistaisi pienemmän lämpötilan käyttämisen prosessoinnissa, mikä ehkäisisi termistä hajoamista ja polymeerin viskositeetin muuttumista, kuten kappaleessa 3 käytiin läpi.



Kuva 27. Ekstruuder, jonka muotissa on ultraäänilähde [15].

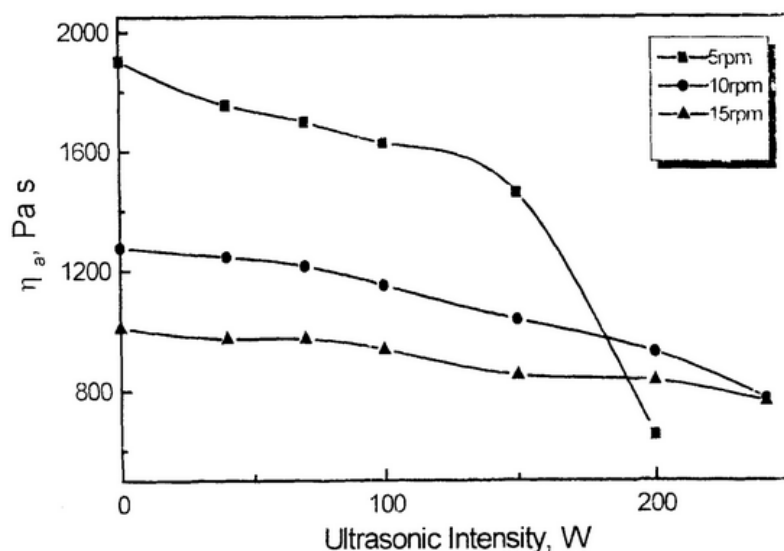


Kuva 28. LLDPE:n viskositeetin arvot leikkausnopeuden funktiona eri ultraäänen tehoilla [15].



Kuva 29. Ultraäänen vaikutus LLDPE:n viskositeettiin eri lämpötiloissa leikkausnopeudella 80 1/s [15].

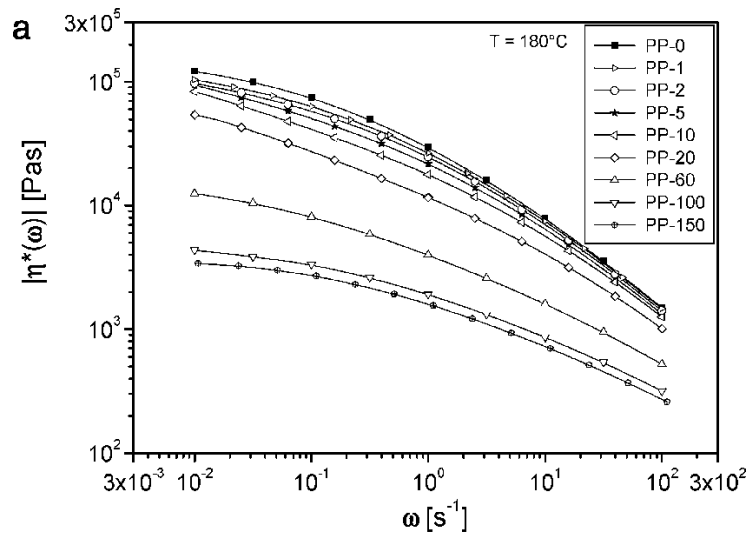
Cao ja Li [7] kokeilivat kuvassa 27 esitettyä ekstruusiota PP:lle. Viskositeettimittaukset on nähtävissä kuvassa 30. Ultraääni vaikutti viskositeettiin laskevasti ja sen vaikutus viskositeettiin oli voimakkaampi pienillä leikkausnopeuksilla eli pienillä ruuvin pyörimisnopeuksilla. Tämä johtuu siitä, että suurilla nopeuksilla materiaali kulkee nopeammin ultraäänen vaikutusalueen ohi eikä ultraääni näin ollen ehdi vaikuttaa materiaaliin.



Kuva 30. Ultraäänen ja ekstruuderin ruuvin pyörimisnopeuden vaikutus viskositeettiin [7].

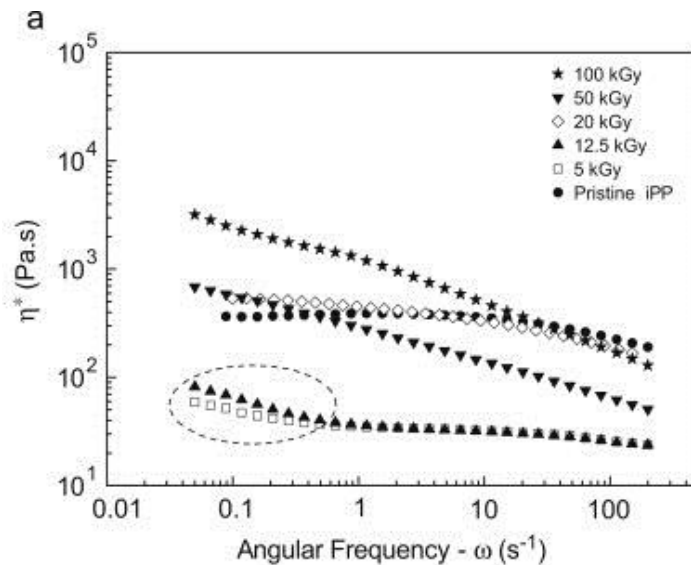
4.5 Viskositeetin muokkaaminen säteilyllä

Korkeaenergisellä säteilyllä on tapana rikkoa polymeerien ketjuja muodostaen vapaita radikaaleja. Auhl et al. [1] tutkivat elektronisäteilyn vaikutusta isotaktiseen polypropeeniin. He säteilyttivät näytteitä erisuuruisin annoksin aina 150 kGy:hin asti. Yli 10 kGy:n annokset säteilytettiin vaiheittain, jottei säteilystä aiheutuva lämpötilan nousu aiheuttanut näytteessä termistä hajoamista. Säteilätyksen jälkeen näytteitä lämpökäsiteltiin 30 minuutin ajan 80 asteen lämpötilassa, jotta muodostuneet vapaat radikaalit voisivat reagoina. Lopuksi näytteet lämpökäsiteltiin 130 asteessa tunnin ajan jäljelle jääneiden radikaalien tuhoamiseksi. Tutkimuksessaan he havaitsivat, että PP:n keskimääräinen moolimassa laski enemmän korkeammilla säteilyannoksilla kuin matalilla. Lisäksi korkeilla annoksilla oli havaittavissa polydispersiteetin pienenemistä. Keskimääräisessä moolimassassa ei kuitenkaan havaittu merkittävää pienenemistä enää 60 kGy:tä suuremmilla annoksilla. Tämä johtuu siitä, että suuremmilla annoksilla muodostuu enemmän vapaita radikaaleja, jolloin myös haaroittumista tapahtuu enemmän. Moolimassassa tapahtuvat muutokset peilautuvat tietysti myös viskositeetissä. Auhlin et al. tekemän viskositeettimittauksen arvot eri säteilyannoksilla on esitetty kuvassa 31. Kuvasta huomataan myös vakioviskositeettialueen ja leikkausohenevan alueen välisen muutosalueen kasvaneen, kun säteilyannos oli suuri.



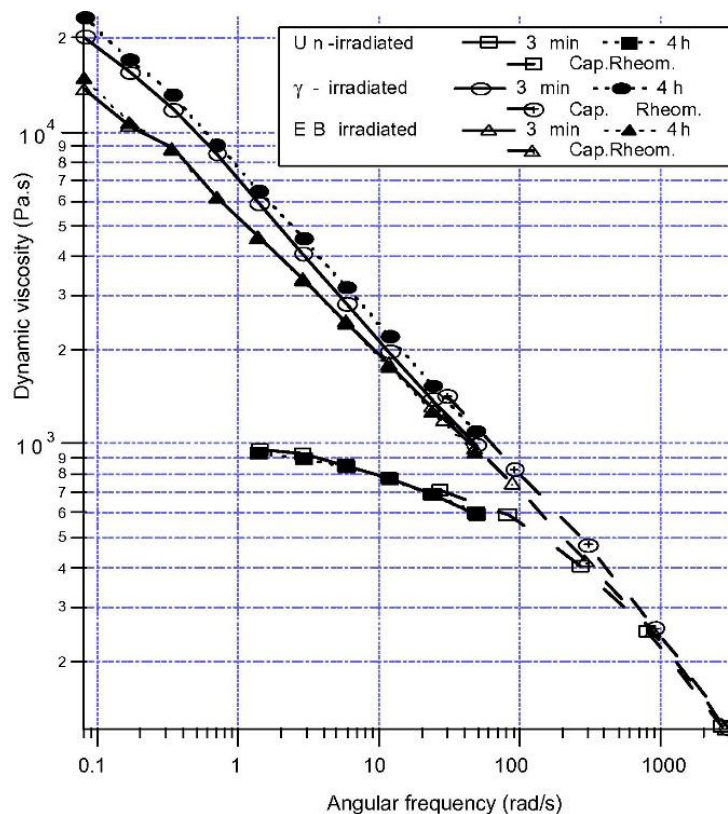
Kuva 31. Elektronisäteilyn vaikutus PP:n kompleksiseen viskositeettiin. Kuvassa numerot tarkoittavat säteilyannoksia yksikössä kGy. Mittaus on suoritettu lämpötilassa 180 °C. [1]

Myös Otaguro et al. tutkivat [27] säteilyn vaikutusta PP:hen. He eivät kuitenkaan käyttäneet elektronisäteilyä vaan gammasäteilyä. Näytteille annettiin erisuuruisia gammasäteilyannoksia korkeimman ollessa 100 kGy. Säteilytyksen jälkeen näytteitä lämpökäsiteltiin tunnin ajan 100 °C:ssa jäännösradikaalien poistamiseksi. Säteilyannosten vaikutus viskositeettiin on nähtävissä kuvassa 32. Pienillä annoksilla viskositeetti laski huomattavasti ja neutseellisellä PP:llä pienillä taajuuksilla havaittu newtoninen alue muuttui epänewtoniseksi (korostettu katkoviivalla kuvassa 32). Kun säteilyannos oli 100 kGy:tä, viskositeetti oli korkeampi pienillä taajuuksilla kuin neutseellisellä PP:llä, mutta leikkausoheneva käyttäytyminen oli erittäin voimakasta.



Kuva 32. Gammasäteilyn vaikutus PP:n kompleksiseen viskositeettiin. Mittaukset on suoritettu lämpötilassa 200 °C. [27]

Cheng et al. [9] tutkivat elektroni- ja gammasäteilyn vaikutusta HDPE:lle. Annokset olivat paljon pienempiä (noin 16 kGy) kuin edellä esitellyissä polypropeenille tehdyissä tutkimuksissa. Viskositeettimittaukset on esitetty kuvassa 33. Säteilytettyjen näytteiden pienten kulmataajuuksien viskositeetti kasvoi, mutta korkeampien kulmataajuuksien alue pysyi kuitenkin samana. HDPE siis todennäköisesti haaroittui säteilyn vaikutuksesta. Cheng ja Phillips [8] tutkivat säteilyn vaikutusta HDPE:n lisäksi myös LLDPE:lle. Samoin kuin HDPE:n viskositeetti, myös LLDPE:n viskositeetti nousi, mutta nousu ei ollut niin voimakasta.



Kuva 33. Dynaamiset- ja kapillaarireometrimittaukset polyeteenille. Mittaukset Suoritetu lämpötilassa 190 °C. [9]

4.6 Kiinteän tilan leikkausjauhaaminen

Kiinteän tilan leikkausjauhaaminen (S³P, engl. solid-state shear pulverization) on jatkuva yhden vaiheen prosessi, jolla silputtu polymeerimateriaali voidaan jauhaa pulveriksi. Prosessin ovat kehittäneet Klementina Khait kollegoineen Northwesternin Yliopistossa (Illinois, USA) ja se perustuu Enikolopyanin ja kollegoiden Moskovian Academy of Sciencessä kehitettyyn tekniikkaan. S³P-tekniikka on kehitetty erityisesti kierrätystä varten. [19]

S³P-prosessi voidaan suorittaa kaksiruuvisella ekstruuderilla. Toisin kuin tavallisesti ekstruusiossa kiinteän tilan leikkausjauhaamisessa materiaalia ei sulateta, vaan polymeeri käsitellään sulamislämpötilaa (kiteiset polymeerit) tai lasisiirtymälämpötilaa (amorfiset

polymeerit) alemmassa lämpötilassa. Ekstruuderissa syntyy paljon leikkausjännitystä ja tämän myötä myös kitkalämpöä. S³P-prosessissa ekstruuderin ruuvikanavia jäähdytetään, jotta muodostunut kitkalämpö ei sulattaisi materiaali. Mikäli materiaali sulaa, prosessointi epäonnistuu. Koska polymeeri ei voi sulaa prosessissa, se pulveroituu suurten leikkausvoimien vaikutuksesta. Toisin kuin ekstruusiossa materiaali ei ole paineen alaisena ruuvien päästä poistuessaan. Jos valmiiseen pulveriin aiheutettaisiin painetta, jauhepartikkelit saattaisivat kasaantua paakuiksi tehden koko prosessoinnin turhaksi. [18; 19]

Ganglani et al. tutkivat S³P-tekniikan vaikutusta polyeteeneihin. Tutkittuja PE laatuja olivat HDPE ja LDPE. Näytteet käsiteltiin sekä pienellä että suurella leikkausjännityksellä. Tutkimuksessa havaittiin, että pienellä leikkausjännityksellä käsitellyissä näytteissä viskositeetissä ei tapahtunut suurta muutosta. Polymeereihin ei syntynyt suuria rakenteellisia muutoksia, mikä johtui siitä, että leikkausjännitys ei ollut tarpeeksi suuri molekyylien katkaisemiseen ja vapaiden radiaalien muodostamiseen. Suurella leikkausjännityksellä käsitellyissä näytteissä oli havaittavissa pientä muutosta viskositeetissä. Korkea leikkausjännitys aiheutti vapaiden radikaalien muodostumista, mikä johti PE:n haaroittumiseen. Sekä HDPE:n että LLDPE:n pienen leikkauksenopeuden viskositeetti kasvoi, mutta viskositeetti pysyi lähes muuttumattomana suurilla leikkauksenopeuksilla. [12, katso 18, s. 92–93]

Furgiele et al. tutkivat S³P-tekniikan vaikutusta PP:hen. He käsitelivät PP:tä sekä pienellä että suurella leikkausjännityksellä. Pienellä leikkausjännityksellä sulaindeksissä ei tapahtunut merkittävää muutosta. Korkealla leikkausjännityksellä sulaindeksi kasvoi noin kaksinkertaiseksi. [18, s. 154–155]

S³P-tekniikka mahdollistaa myös sellaisten polymeerien sekoittamisen, joilla on eroavat viskositeetit. Khait tutki kolmea kierrätettyä polyolefiiniä: HDPE:tä, LLDPE:tä sekä PP:tä. Näytteet koostuivat useista erivärisistä murskeista, joiden MFI arvoissa oli paljon eroja (taulukko 2). Eriväriset murskeet sekoitettiin polymeerilaaduittain ja jauhettiin S³P-tekniikalla. Käsitellyille näytteille mitattiin yksi tasainen sulaindeksi (taulukko 3). Tasaisen sulaindeksin uskotaan johtuvan voimakkaasta sekoittumisesta jauhamisen aikana. Voimakkaasta sekoittumisesta kertoo myös se, että vaikka pulveroitava lähtömateriaali oli moniväristä, niin pulveroitu lopputuote oli yksivärinen, tyypillisesti pastellisävytteinen. [20, katso 18, s. 133–135]

Taulukko 2. Näytteiden MFI arvot. Kolme HDPE näytettä on tutkittu korkeammassa lämpötilassa, sillä niiden epäiltiin olevan kopolymeerejä. Perustuu lähteeseen [18, s. 133–135].

HDPE			
Väri	MFI [g/10min]	Mittaus olosuhde	
Sininen	29,9	150 °C	2,16 kg
Kerma	26,5	150 °C	2,16 kg
Vihreä	16,1	150 °C	2,16 kg
Violetti	27,8	150 °C	2,16 kg
Taitettu valkoinen 1	18,5	150 °C	2,16 kg
Läpikuultava	22,6	150 °C	2,16 kg
Läpikuultamaton	12,0	190 °C	2,16 kg
Valkoinen	15,9	190 °C	2,16 kg
Taitettu valkoinen 2	56,3	190 °C	2,16 kg
LLDPE			
Väri	MFI [g/10min]	Mittaus olosuhde	
Oranssi	56,1	150 °C	2,16 kg
Sininen	60,9	150 °C	2,16 kg
Läpikuultamaton valkoinen	55,0	150 °C	2,16 kg
Läpikuultava vankoinen	55,9	150 °C	2,16 kg
Kerma	54,9	150 °C	2,16 kg
PP			
Väri	MFI [g/10min]	Mittaus olosuhde	
Musta	18,8	230 °C	2,16 kg
Sininen	22,3	230 °C	2,16 kg
Kirkas	27,5	230 °C	2,16 kg
Läpikuultamaton	25,9	230 °C	2,16 kg
Punainen	20,6	230 °C	2,16 kg
Valkoinen	25,0	230 °C	2,16 kg
Keltainen	24,3	230 °C	2,16 kg

Taulukko 3. S³P käsiteltyjen näytteiden MFI. Perustuu lähteeseen [18, s. 133–135].

Väri	MFI [g/10min]	Mittaus olosuhde	
HDPE	49,6	190 °C	2,16 kg
LLDPE	57,3	190 °C	2,16 kg
PP	26,4	230 °C	2,16 kg

5. JOHTOPÄÄTÖKSET

Tässä työssä havaittiin, että kierrätetyn PE:n ja PP:n viskositeetin muokkaaminen on mahdollista, joskin haasteellista. Tyypillisesti muokkaustavasta riippumatta PE:n viskositeetti nousi ja PP:n laski. Työssä löydettiin kuitenkin joitakin muokkaustapoja, joilla PE:n viskositeettiä saatiin laskettua ja PP:n nostettua. Monet muokkaustavat perustuvat polymeeriketjujen katkomiseen ja niiden liittämiseen. Myös joitakin prosessoinnin keinoja viskositeetin hallitsemiseksi löydettiin. Tyypillistä muokkaustavoille oli, että polymeerien leikkausoheneva käyttäytyminen voimistui.

PE:n viskositeetti nousi, kun sitä käsiteltiin peroksidilla, säteilyllä sekä S^3P -tekniikalla. Viskositeetti nousi myös ultraäänikäsittelyssä, mutta laski kun ultraääntä yhdistettiin polyeteenin ekstruusioon. PE:n seostamisella muihin PE laatuihin oli vaihtelevia vaikutuksia viskositeettiin. Joissakin tutkimuksissa muutosta ei havaittu juuri lankaan, kun taas toisissa tutkimuksissa seostamisella havaittiin olevan vaikutusta.

PP:n viskositeetti laski, kun sitä käsiteltiin peroksidilla, ultraäänellä, S^3P -tekniikalla ja säteilyllä. Polypropeenin viskositeetin nostaminen onnistui, kun ultraäänikäsittelyn lisäksi siihen seostettiin antioksidanttia ja monifunktionaalista ainetta. Lisäksi viskositeetti nousi hyvin voimakkaan gammasäteilykäsittelyn jälkeen.

Kierrätetyn polymeerin, joka on seos eri viskositeettisistä polymeereistä, käsittelemiseksi löydettiin kaksi tapaa. Ensimmäinen tapa oli hyödyntää PID-säädintä prosessoinnissa, jotta viskositeetti pysyisi tasaisesti asetetussa arvossa koko prosessoinnin ajan. Toinen tapa oli S^3P -tekniikka, jossa kierrätetty materiaali pulveroitiin ennen uudelleenprosessointia viskositeetin homogenoimiseksi.

LÄHTEET

- [1] D. Auhl, J. Stange, H. Münstedt, B. Krause, D. Voigt, A. Lederer, U. Lappan & K. Lunkwitz, Long-chain branched polypropylenes by electron beam irradiation and their rheological properties, *Macromolecules*, Vol. 37, Iss. 25, 2004, pp. 9465–9472.
- [2] J. Aurrekoetxea, M.A. Sarrionandia, I. Urrutibeascoa & M.L. MasPOCH, Effects of recycling on the microstructure and the mechanical properties of isotactic polypropylene, *Journal of Materials Science*, Vol. 36, Iss. 11, 2001, pp. 2607–2613.
- [3] H. Azizi & I. Ghasemi, Reactive extrusion of polypropylene: production of controlled-rheology polypropylene (CRPP) by peroxide-promoted degradation, *Polymer Testing*, Vol. 23, Iss. 2, 2004, pp. 137–143.
- [4] H.A. Barnes, J.F. Hutton & K. Walters, *An Introduction to Rheology*, 1st ed., Elsevier, 1989.
- [5] F. Berzin, B. Vergnes & L. Delamare, Rheological behavior of controlled-rheology polypropylenes obtained by peroxide-promoted degradation during extrusion: Comparison between homopolymer and copolymer, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 80, Iss. 8, 2001, pp. 1243–1252.
- [6] W.D. Callister & D.G. Rethwisch, *Material Science and Engineering An Introduction*, 8th ed., Wiley, USA, 2009.
- [7] Y. Cao & H. Li, Influence of ultrasound on the processing and structure of polypropylene during extrusion, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 42, Iss. 7, 2002, pp. 1534–1540.
- [8] S. Cheng & E. Phillips, Rheological studies on radiation modified polyethylene resins, *Annual Technical Conference - ANTEC*, Conference Proceedings, 2006, pp. 2446–2454.
- [9] S. Cheng, F. Dehayé, C. Bailly, J. Biebuyck, R. Legras & L. Parks, Studies on polyethylene pellets modified by low dose radiation prior to part formation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Vol. 236, Iss. 1–4, 2005, pp. 130–136.
- [10] W.P. Cox & E.H. Merz, Correlation of dynamic and steady flow viscosities, *Journal of Polymer Science*, Vol. 28, Iss. 118, 1958, pp. 619–622.

- [11] H.M. da Costa, V.D. Ramos & M.C.G. Rocha, Rheological properties of polypropylene during multiple extrusion, *Polymer Testing*, Vol. 24, Iss. 1, 2005, pp. 86–93.
- [12] M. Ganglani, J.M. Torkelson, S.H. Carr & K. Khait, Trace levels of mechanochemical effects in pulverized polyolefins, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 80, Iss. 4, 2001, pp. 671–679.
- [13] P. Ghosh, D. Dev & A. Chakrabarti, Reactive melt processing of polyethylene: effect of peroxide action on polymer structure, melt rheology and relaxation behaviour, *Polymer*, Vol. 38, Iss. 25, 1997, pp. 6175–6180.
- [14] V. Goodship, *Introduction to Plastics Recycling*, 2nd ed., Smithers Rapra, Shrewsbury, GBR, 2007.
- [15] S. Guo, Y. Li, G. Chen & H. Li, Ultrasonic improvement of rheological and processing behaviour of LLDPE during extrusion, *Polymer International*, Vol. 52, Iss. 1, 2003, pp. 68–73.
- [16] C. Javierre, I. Clavería, L. Ponz, J. Aísa & A. Fernández, Influence of the recycled material percentage on the rheological behaviour of HDPE for injection moulding process, *Waste Management*, Vol. 27, Iss. 5, 2007, pp. 656–663.
- [17] H. Jin, J. Gonzalez-Gutierrez, P. Oblak, B. Zupančič & I. Emri, The effect of extensive mechanical recycling on the properties of low density polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 97, Iss. 11, 2012, pp. 2262–2272.
- [18] K. Khait, S.H. Carr & M.H. Mack, *Solid-State Shear Pulverization*, 1st ed., CRC Press, USA, 2001, 203 p.
- [19] K. Khait & J.M. Torkelson, Solid-state shear pulverization of plastics: A green recycling process, *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, Vol. 38, Iss. 3, 1999, pp. 445–457.
- [20] K. Khait, Advanced reclamation technology for mixed polymeric waste, *Polymer Recycling*, Vol. 2, Iss. 4, 1996, pp. 299–301.
- [21] K.Y. Kim, G.J. Nam, S.M. Lee & J.W. Lee, Rheological properties of polypropylene modified by high-intensity ultrasonic waves, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 99, Iss. 5, 2006, pp. 2132–2137.
- [22] N. Kukaleva, G.P. Simon & E. Kosior, Modification of Recycled High-Density Polyethylene by Low-Density and Linear-Low-Density Polyethylenes, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 43, Iss. 1, 2003, pp. 26–39.

- [23] F.P. La Mantia, Recycling of PVC and Mixed Plastic Waste, ChemTec Publishing, Canada, 1996.
- [24] P. Mariani, G. Carianni, F. Menconi & F.P. La Mantia, Correlation between processability and properties of a high density polyethylene by a rheological approach, Macromolecular Chemistry and Physics, Vol. 203, Iss. 10-11, 2002, pp. 1602–1605.
- [25] S. Moss & H. Zweifel, Degradation and stabilization of high density polyethylene during multiple extrusions, Polymer Degradation and Stability, Vol. 25, Iss. 2–4, 1989, pp. 217–245.
- [26] B.K. Nguyen, G. McNally & A. Clarke, Real time measurement and control of viscosity for extrusion processes using recycled materials, Polymer Degradation and Stability, Vol. 102, Iss. 0, 2014, pp. 212–221.
- [27] H. Otaguro, L.F.C.P. de Lima, D.F. Parra, A.B. Lugão, M.A. Chinelatto & S.V. Canevarolo, High-energy radiation forming chain scission and branching in polypropylene, Radiation Physics and Chemistry, Vol. 79, Iss. 3, 2010, pp. 318–324.
- [28] L.H. Sperling, Introduction To Physical Polymer Science, 4th ed, Wiley, USA, 2006.
- [29] Suomen palautuspakkaus Oy – Palpa, Kierrätysmuovipullojen kierrätysjärjestelmä. Saatavissa: <http://www.palpa.fi/juomateollisuus/jt-kmp-kierratysjarjestelma>. [viitattu 29.2.2015].
- [30] G. Teteris, Degradation of polyolefines during various recovery processes, Macromolecular Symposia, Vol. 144, 1999, pp. 471–479.
- [31] H. Wu, S. Guo & Z. Li, Effects of ultrasonic oscillations on linear viscoelastic behaviors of metallocene-catalyzed linear low density polyethylene and its blends with low density polyethylene, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, Vol. 43, Iss. 21, 2005, pp. 3030–3043.