

TERMOELASTIEN VANHENEMINEN

LAHDEN
AMMATTIKORKEAKOULU
Tekniikan ala
Materiaalitekniikka
Muovitekniikan suuntautuminen
Opinnäytetyö
Syksy 2015
Karoliina Veistilä

Lahden ammattikorkeakoulu
Materiaalitekniikan koulutusohjelma

VEISTILÄ, KAROLIINA: Termoplastien vanheneminen

Muovitekniikan opinnäytetyö, 56 sivua, 12 liitesivua

Syksy 2015

TIIVISTELMÄ

Opinnäytetyö toteutettiin osana Post Consumer Plastics Recycling (PCPR) –projektia, jossa tutkitaan teknisten muovien ja termoplastomeerien kierrättämisen vaikutuksia niiden uusiokäyttöön.

Työ on jaettu teoreettiseen ja kokeelliseen osuuteen. Teoriaosuudessa käydään lyhyesti läpi millaisia materiaaleja termoplastomeerit ovat sekä esitellään tarkemmin kokeellisessa osiossa tutkittavia materiaaleja. Termoplastomeerien valmistuksessa käytetään usein öljypohjaisia pehmittimiä ja jatkeaineita, minkä vuoksi teoriaosuudessa selvitetään, kuinka öljypohjaiset lisäaineet käyttäytyvät polymeereissä ja millaisia vaikutuksia sekä ongelmia ne tuovat käytännössä.

Kokeellisen osuuden tavoitteena on selvittää UV- vanhenemuksen vaikutuksia SEBS- ja PVC/NBR- tyyppisiin termoplasteihin. UV- vanhenennettuja koekappaleita testataan perinteisimmillä mekaanisilla testausmenetelmillä sekä DSC- ja FTIR- analyysien avulla, jotta havaittaisiin myös kemiallisessa rakenteessa tapahtuneet muutokset. Saatua tuloksia verrataan neitseelliseen materiaaliin, materiaalivalmistajien tietoihin sekä osittain myös muihin PCPR -projektin yhteydessä toteutettuihin tutkimustöihin.

Asiasanat: termoplasti, pehmitin, jatkeaine, UV- vanhenemus, SEBS, PVC/NBR

Lahti University of Applied Sciences
Degree Programme in Materials Technology

VEISTILÄ, KAROLIINA: The Aging of Thermoelastomers

Bachelor's Thesis in Plastics Engineering, 56 pages, 12 pages of
appendices

Autumn 2015

ABSTRACT

The thesis was part of the Post Consumer Plastics Recycling (PCPR) - project, which examines the possibilities to recycle and reuse thermoelastomers and engineering plastics.

The thesis is divided into theoretical and practical parts. In the theoretical part, there is a short introduction to thermoplastic elastomers and a closer look at the materials used in the practical part. While processing thermoelastomers, oil is commonly used as a plasticizer or extender, and the main point of the theoretical part is to examine how they act and how they affect polymeric materials. There is also a presentation of different problems which may come up in practice.

The objective of the practical part was to study the effects of ultra-violet radiation on SEBS and PVC/NBR types of thermoelastomers. The impacts of UV ageing were tested with traditional mechanical methods and with DSC and FTIR analyses, to observe how the chemical structure of the materials changed. The results were compared to the virgin materials, data from the material manufacturers and also to the other theses which are part of the PCPR project.

Key words: thermoplastic elastomer, plasticizer, extender, UV radiation, ageing, SEBS, PVC/NBR

SISÄLLYS

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | JOHDANTO | 1 |
| 2 | TERMOPLASTISET ELASTOMEERIT | 3 |
| 2.1 | Termoplastiset styreenielastomeerit | 5 |
| 2.2 | Muut termoplastiset elastomeerit | 6 |
| 3 | PEHMITTIMET | 9 |
| 3.1 | Öljypohjaiset pehmittimet | 10 |
| 3.1.1 | Mineraaliöljyt | 10 |
| 3.1.2 | Kasviöljyt | 13 |
| 3.1.3 | Synteettiset öljyt | 15 |
| 3.2 | Pehmittimien käyttäytyminen polymeerissä | 15 |
| 4 | RUISKUVALU | 18 |
| 4.1 | Ruiskuvaluprosessi lyhyesti | 18 |
| 4.2 | Koesauvojen ruiskuvalaminen | 19 |
| 5 | TESTAUSMENETELMÄT | 21 |
| 5.1 | Kapillaarireometri | 21 |
| 5.2 | DSC – differentiaalinen pyyhkäisykalorimetria | 22 |
| 5.3 | Jäännöspuristuma | 23 |
| 5.4 | UV- vanhennus | 24 |
| 5.5 | Värianalyysi | 26 |
| 5.6 | Vetokoe | 27 |
| 5.7 | Kovuuskoe | 28 |
| 5.8 | FTIR –infrapunaspektrometria | 29 |
| 6 | TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU | 31 |
| 6.1 | Kapillaarireometri | 31 |
| 6.2 | DSC – differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri | 33 |
| 6.3 | Jäännöspuristuma | 34 |
| 6.4 | Värianalyysi | 36 |
| 6.5 | Vetokoe | 40 |
| 6.6 | Kovuuskoe | 43 |
| 6.7 | FTIR – infrapunaspektrometria | 44 |
| 7 | YHTEENVETO | 49 |

LÄHTEET

51

LIITTEET

56

1 JOHDANTO

Termoplastiset elastomeerit ovat suhteellisen uusi materiaaliryhmä muovien ja kumien keskuudessa. Tämän vuoksi niiden yleistymisen on tällä hetkellä voimakasta, mikä taas johtaa siihen, että kyseisiä materiaaleja myös tutkitaan ja kehitetään koko ajan.

Opinnäytetyö on jaettu teoreettiseen ja kokeelliseen osuuteen. Teoreettisessa osiossa esitellään aluksi lyhyesti termoelastomeereja sekä tarkemmin kokeellisessa osiossa tutkittavia materiaaleja eli SEBS:iä ja NBR/PVC- seoksia. Pääpaino teoriaosuudessa on öljyjen käyttäminen pehmitinaineina, sillä etenkin mineraaliöljyjen käyttäminen termoelasteissa joko pehmittimenä tai jatkeaineena on hyvin yleistä. Teoriaosuudessa esitellään eri öljytyyppejä ja selvitetään öljyjen käyttäytymistä, vaikutuksia ja soveltuvuutta termoelasteihin. Lisäksi pohditaan syitä pehmitinaineen poistumiseen polymeerista, koska se on merkittävin käytännössä ilmenevä ongelma.

Kokeellisessa osiossa tutkittiin kolmen eri termoplastisen elastomeerin vanhenemista UV- säteilyssä. Materiaaleista ruiskuvalettiin standardin mukaisia koesauvoja, joita vanhennettiin UV- kaapissa pisimmillään 3 000 tuntia. UV- vanhennuksen jälkeen koekappaleille tehtiin värianalyysi kolorimetrillä, jotta mahdolliset värimuutokset voitiin havaita mahdollisimman tarkasti. Lisäksi koesauvoja tutkittiin FTIR:n ja DSC:n avulla sekä perinteisimmillä mekaanisilla testausmenetelmillä. Tulosten pohjalta arvioitiin UV- säteilyn vaikutuksia termoelastomeereihin. Vertailukohteena UV- vanhennetuille koesauvoille toimivat ruiskuvaletut 0- koesauvat, joita ei altistettu UV-säteilylle. Kokeista saatuja tuloksia verrattiin myös materiaalivalmistajien antamiin datatietoihin sekä toisiinsa, vaikka materiaalit poikkesivatkin toisistaan jo lähtökohtaisesti.

Lisäksi neitsellisestä materiaalista valmistettiin jäännöspuristumakokeeseen soveltuvia koekappaleita, joille suoritettiin valituissa olosuhteissa kolme erilaista jäännöspuristumakoetta.

Opinnäytetyö toteutettiin osana Ympäristöministeriön rahoittamaa Post Consumer Plastics Recycling (PCPR) –projektia, jossa perehdytään teknisten muovien sekä termoplastisten elastomeerien kierrätykseen. LAMK:n lisäksi projektia ovat toteuttamassa TTY sekä Muovipoli Oy. LAMK:ssa on tehty projektia varten aiemmin kaksi opinnäytetyötä, joista toista, Teemu Timosen (2015) tekemää opinnäytetyötä hyödynnetään osittain tämän opinnäytetyön tulosten analysoinnissa.

2 TERMOPLASTISET ELASTOMEERIT

Termoplastiset elastomeerit, joita kutsutaan myös termoelasteiksi tai termoplastisiksi kumeiksi, sijoittuvat ominaisuuksiensa perusteella perinteisten muovien ja kumien välimaastoon. Termoelastit käyttäytyvät laajalla lämpötila-alueella vulkanoidun kumin tavoin, mutta korkeammissa lämpötiloissa materiaali muuttuu kestopuovia muistuttavaksi pehmeäksi ja helposti työstettäväksi materiaaliksi. Sulan jäähtyessä materiaali palautuu jälleen kumimaiseen muotoonsa. (Tammela 1990, 332; Seppälä 1999, 207.)

Termoplastisten elastomeerien etuna verrattuna perinteisiin kumimateriaaleihin on se, ettei niitä tarvitse erikseen vulkanoida ja niitä voidaan työstää tavallisimmilla muovien työstökoneilla. Perinteisiin muovimateriaaleihin verrattuna termoelastit omaavat laajemman käyttölämpötila-alueen sekä suuremman elastisuuden. (Seppälä 1999, 208 & 214.)

Tyypillinen termoplastinen elastomeeri sisältää sekä pehmeitä että kovia segmenttejä. Pehmeät segmentit ovat elastisia ja jäykät segmentit ovat rakenteen yhteen sitovia termoplastisia muovimateriaaleja, jotka toimivat myös hienojakoisina täyteaineina. Termoelasteissa polymeerin molekyylien väliset sidokset ovat pääasiassa fysikaalisia eivätkä kemiallisia, jolloin materiaali saa termoplastiset ominaisuudet ja uudelleen työstäminen lämmön avulla on mahdollista. (Tammela 1990, 332 & 334; Brazel & Rosen 2012, 376.)

Pehmeät ja jäykät segmentit voivat muodostaa termoplastisen elastomeerin rakenteen kolmella tavalla. Yksi tapa on sekoittaa kestopuovi ja kumi keskenään niin, että kumipartikkelit sekoittuvat kestopuoviin. Toinen tapa on polymeroida lohkokopolymeeri, jossa polymeeriketjun kumi- ja muovisegmentit sitoutuvat toisiinsa kovalenttisin sidoksin. Elastomeerin jäähtyessä kestopuoviset segmentit muodostavat alueita, joiden taustalle kumisegmentit jäävät. Kolmas vaihtoehto on valmistaa elastomeeriketjusta ionomeeri. (Polyko 2009.)

Perinteisesti termoplastiset elastomeerit jaetaan seuraaviin kuuteen eri luokkaan:

- styreenielastomeerit (TPE-S)
- polyesterielastomeerit (TPE-E)
- polyamidielastomeerit (TPE-A)
- polyuretaanielastomeerit (TPE-U)
- polyolefiinielastomeerit (TPE-O)
- termoplastiset vulkanisaatit (TPE-V)

(GLS TPEs 2015).

Termoplastisten elastomeerien valmistukseen on kehityksen myötä tullut uusia valmistusmenetelmiä, jolloin myös uusia materiaaliluokkia on tullut markkinoille. Mainitsemisen arvoisia uudempia menetelmiä ovat ne, joiden avulla voidaan valmistaa polyolefiinielastomeereja/ -plastomeereja (POE/POP) sekä reaktorivalmisteisia polyolefiinielastomeereja (R-TPO) (PolyOne GLS 2015).

POE ja POP ovat metalloseenikatalyytein valmistettuja, erittäin matalan molekyylipainon ja tiheyden omaavia polyeteenejä, joita alun perin kehitettiin kalvotekniikan tarpeisiin parantamaan kalvojen joustavuutta. Näitä materiaaleja ei voida luokitella oikeiksi elastomeereiksi, mutta ajan kuluessa on huomattu, että näillä materiaaleilla voidaan edullisesti korvata kumi sellaisissa sovelluksissa, jotka eivät altistu paineelle, kuormitukselle, jännitykselle tai suurille lämpötilanvaihteluille. Mekaanisesta vaatimattomuudesta huolimatta materiaalien etuna on halutun joustavuuden saavuttaminen ja pinnanlaadun kumimainen ”tahmaisuus”. (PolyOne GLS 2015.)

Nimensä mukaisesti R-TPO saadaan aikaseksi suoraan reaktorissa, jolloin suurissa määrin valmistettuna se tulee huomattavasti halvemmaksi kuin perinteisesti seostamalla valmistettu TPE-O. Hinta onkin suurin ero näiden

kahden menetelmän välillä, sillä ominaisuuksien puolesta ei ole merkitystä sillä, valmistetaanko TPE-O reaktorissa vai seostamalla. Perinteisen seostamisen etuna on kuitenkin materiaalin modifioinnin helppous ja monipuolisuus sovelluskohtaisesti. (Dufton 2001.)

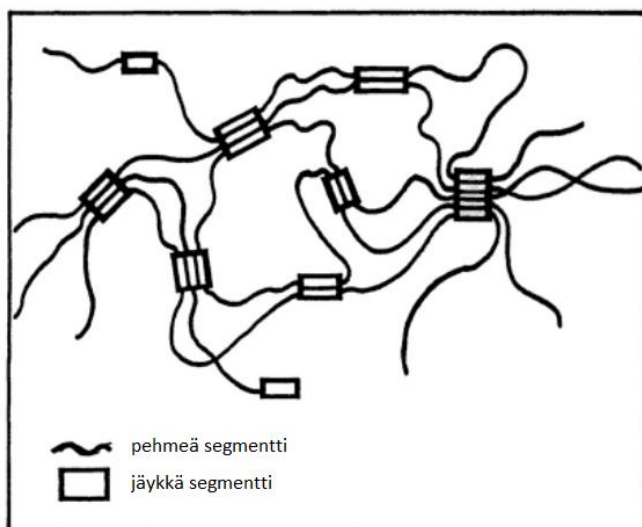
Muita tärkeitä materiaaleja, joita ei yleensä ole huomioitu perinteisissä luokituksissa, ovat erilaiset kestumuovien ja kumiin seokset sekä sulatyöstettävät kumit. (Polyko 2009.)

Tässä opinnäytetyössä tutkittiin kolmea eri materiaalia, joista kaksi kuului styreenielastomeereihin ja yksi materiaali oli PVC- pohjainen elastomeeri. Näistä kahdesta materiaaliryhmästä on tarkempi kuvaus seuraavissa kappaleissa.

2.1 Termoplastiset styreenielastomeerit

Styreeniblokkipolymeerit ovat termoelasteista kaupallisesti tärkein ryhmä, sillä ne hallitsivat vuonna 2014 maailman termoelastimarkkinoita huimalla 47 %:n markkinaosuudella (Grand View Research, Inc. 2015).

Kemialliselta rakenteeltaan styreeniblokkipolymeerit ovat ABA - lohkokopolymeereja, joiden keskiosassa on pehmeä polydieenilohko, jonka molemmissa päissä on jäykät polystyreenilohkot (KUVIO 1) (Ebewele 2000).



KUVIO 1. ABA- lohkokopolymeeri (Ebewele 2000).

Termoplastiset styreenielastomeerit nimetään polydieenilohkon mukaan. Jos polydieenilohkona on butadieeni, polymeerin nimi on styreeni-butadieeni-styreeni (SBS), jos dieenilohkona taas on isopreeni, nimenä on styreeni-isopreeni-styreeni (SIS). (Seppälä 1999, 214; Järvelä 2009.)

Nykyisin markkinoilla on saatavilla laatuja, joissa pehmeä polydieenilohko on hydrattu eli vedytetty. Hydrauksessa kemialliselta rakenteeltaan tyydyttymättömien polydieenilohkojen kaksois- ja kolmoissidoksiin liittyy vetyä, jolloin sidokset tyydyttyvät yksinkertaisiksi. Näin materiaalien lämmön-, hapen- ja otsoninkestokyky sekä kemikaalien sietokyky paranevat merkittävästi. Hydratuilla elastomeereilla on myös paremmat vetolujuusominaisuudet sekä normaaleissa että korotetuissa lämpötiloissa. Ominaisuuksiensa ja halvan hintansa ansiosta hydrattut styreenielastomeerit ovat nousseet käytetyimmiksi styreenielastomeereiksi. Tällaisia hydrattuja styreenielastomeereja ovat styreeni-eteenipropreeni-styreeni (SEPS) ja styreeni-eteenibuteeni-styreeni (SEBS), jotka syntyvät, kun SIS:n ja SBS:n polydieenilohkoja hydrataan. (Brydson 1995.)

Opinnäytetyön tutkittavista materiaaleista kaksi oli SEBS:iä. Toinen materiaaleista oli halogeeneilla palosuojattu PolyOnen OnFlex-tuoteperheeseen kuuluva S FR 60A-3E1923. Toinen materiaali oli Müller Kunststoffe GmbH:n valmistaman Lifoflex-tuoteperheen UV FLAM 60700-2, joka taas oli halogeenivapaasti palosuojattu materiaali. Molemmat materiaalit olivat UV- suojattuja. Materiaalien datasheetit löytyvät liitteistä 1 ja 2.

Myös Timosen (2015) tutkima materiaali kuului PolyOnen OnFlex-tuoteperheeseen ja oli UV- suojattu.

2.2 Muut termoplastiset elastomeerit

Opinnäytetyössä tutkittu kolmas materiaali oli Teknor Apexin valmistama Flexalloy OR 9800-45, joka on PVC- pohjainen elastomeeri. Valmistajan tiedoista, jotka ovat datasheetissä liitteessä 3, ei löytynyt tarkempaa tietoa

siitä, mihin materiaaliin PVC on seostettu. FTIR:n koetulosten perusteella Flexalloyn absorptiokäyrä täsmäsi PVC/NBR- seokseen, jolloin voidaan olettaa, että kyseinen elastomeeri on luultavimmin PVC:n ja nitrilikumin (NBR) seos. Kyseinen seos on hyvin yleinen ja käytetty, joten senkin puolesta tulosta voidaan pitää luotettavana.

PVC/NRB

Polyvinyylidikloridi eli PVC on kestopuovi, joka luokitellaan amorfiseksi muoviksi matalan kiteisyysasteen (5 - 10 %) vuoksi. PVC on itsessään hyvin kova materiaali ja hauras 0 °C:n alapuolella. Ominaisuuksiensa vuoksi PVC:hen lisätään aina ennen työstöä erilaisia voitelu- ja pehmitinaineita, jotta materiaalin työstäminen on mahdollista. PVC sietää suuria määriä pehmittimiä, ja niitä voidaankin lisätä niin paljon, että päästään kumimaisen elastiseen lopputulokseen. Tällaisia kestopuoveja, jotka sisältävät paljon pehmitinaineita, voidaan kutsua termoelastien edeltäjiksi tai niiden halvoiksi versioiksi (Hofmann 1989, 154). PVC:hen lisättävien pehmittimien käytön runsaudesta kertoo varmasti jotain se, että pehmitinainetuotannosta jopa 80 % käytetään pelkästään PVC:n muokkaamiseen. (Seppälä 2009, 88 & 149.)

Nitrilikumi eli NBR on akrylinitriilin ja butadieenin kopolymeeri, jossa butadieeni toimii pehmeänä segmenttinä. Nitrilikumin valmistusprosessissa akrylinitriilin määrä on merkittävä, sillä akrylinitriilin osuuden kasvaessa NBR:n elastisuus vähenee, ja se saa enemmän kestopuovia muistuttavia ominaisuuksia, mikä toisaalta taas helpottaa työstämistä. (Hofmann 1996, 67 & 69.)

PVC:n ja NBR:n poolisuus on samalla tasolla, minkä ansiosta ne sekoittuvat hyvin toisiinsa ja muodostavat homogeenisen seoksen. Materiaalien seostuksessa on aina huomioitava seostusmäärien vaikutus materiaalin rakenteeseen ja sitä kautta kokonaisuuteen. Alunalkaan PVC:n ja NBR:n seosta valmistettaessa on huomioitava, että NBR:ssä akrylinitriilin määrä on 35 - 40 %, muuten tasalaatuinen seos PVC:n kanssa ei onnistu. Elastisuuden kannalta taas oleellista on se, että PVC:n

osuus on maksimissaan 50 %, jotta NBR on määräävämmässä asemassa ja materiaalille saavutetaan kumimaiset ominaisuudet. Jos PVC:n osuus on suurempi, NBR toimii vain sisäisenä pehmittimenä, eikä polymeerirakenne muodostu elastiseksi kokonaisuudeksi. (Cheremisinoff 1993.)

PVC/NBR- seos on ollut tunnettu jo 1940- luvulta asti ja vuosien saatossa se on noussut kaupallisesti hyvin menestyväksi, koska materiaalien ominaisuudet täydentävät erinomaisesti toisiaan. Seoksen tärkeimmät ominaisuudet ovat PVC:n kemikaalien kestävyys sekä NBR:n elastisuus. Koska PVC on kestävä muovi, se helpottaa seoksen työstettävyyttä ja toimii myös lujitteena parantaen veto- ja repäisyjuuutta. (Cheremisinoff 1993.)

3 PEHMITTIMET

Pehmittimet ovat pääasiassa nestemäisiä aineita, joiden avulla parannetaan itsessään kovan ja hauraan polymeerin joustavuutta ja työstettävyyttä. Tyypillisesti pehmittimet vaikuttavat polymeeriin fysikaalisesti laskemalla sen viskositeettia ja lasittumislämpötilaa vaikuttamatta polymeerin kemiallisiin ominaisuuksiin. Muovimateriaalista riippuen, lopullisen tuotteen painosta 20 - 60 % voi olla pehmitinaineita. (Drobny 2007.)

Varsinaisten pehmittimien lisäksi muoveihin voidaan joissain tapauksissa sekoittaa ekstendereitä eli nestemäisiä jatkeaineita. Ekstenderien liukoisuus polymeeriin on paljon vähäisempää kuin varsinaisina pehmittiminä käytettävien aineiden. Yleensä ekstendereinä käytetään erilaisia öljyjä, jotka käyttäytyvät materiaalissa kuin täyteaineet ja ovat usein halvempia kuin itse elastomeeri, jolloin niiden avulla voidaan alentaa elastomeerien hintaa. (Brazel & Rosen 2012, 377.)

Pehmittimet, jotka liukenevat polymeeriin kokonaan ovat niin kutsuttuja ensisijaisia pehmittimiä, jotka edistävät polymeeriketjujen liikkeitä ja näin ollen vaikuttavat myös viskositeettiin. Toissijaisiksi pehmittimiksi kutsutaan sellaisia pehmittimiä, jotka liukenevat vain osittain tai ei ollenkaan polymeeriin. Toissijaiset pehmittimet, joihin luokitellaan aiemmin mainitut ekstenderit, ovat kuin voiteluaineita polymeeriketjujen välissä, jolloin ne parantavat materiaalin muokattavuutta, mutta eivät kuitenkaan vaikuta merkittävästi viskositeettiin. Sama pehmitinaine voi olla toiselle materiaalille ensisijainen ja toiselle toissijainen, sillä pehmittimien vaikutus riippuu yhtäläillä sekä pehmitinaineen että pehmitettävän polymeerin kemiallisesta rakenteesta ja fysikaalisista ominaisuuksista. (Hofmann 1996, 295.)

Sen lisäksi, että pehmittimet helpottavat työstettävyyttä, ne vaikuttavat myös valmiiseen muovimateriaaliin eri tavoin. Usein materiaalien staattinen kestävyys ja vetolujuus huononevat, mutta vastaavasti venyvyys ja joustavuus sekä käyttäytyminen matalissa lämpötiloissa paranevat

pehmittimien ansiosta. Erikoistarkoituksiin räätälöidyt pehmittimet voivat esimerkiksi toimia palonsuojana tai parantaa antistaattisia ominaisuuksia sen lisäksi, että helpottavat materiaalin työstettävyyttä. Prosessoinnissa pehmittimien pehmentävä vaikutus materiaaliin parantaa myös muiden lisä- ja täyteaineiden sekoituvuutta polymeeriin. Pehmitinaineiden avulla voidaan saavuttaa myös säästöjä energian kulutuksessa, koska pehmittimet tekevät muovisulasta juoksevampaa, jolloin ei tarvita yhtä korkeita prosessointilämpötiloja ja prosessin kokonaisenergian kulutus pienenee. (Struktol 2015.)

3.1 Öljypohjaiset pehmittimet

Tavallisesti öljypehmittimet jaetaan kolmeen luokkaan niiden alkuperän mukaisesti:

- mineraaliöljyt
- kasvipohjaiset öljyt
- synteettiset öljyt

(Hofmann 1996, 295).

3.1.1 Mineraaliöljyt

Mineraaliöljyt ovat kirkkaita, värittömiä ja hajuttomia raakaöljystä tislamalla jalostettuja johdannaisia. Mineraaliöljyt ovat monipuolinen ja hyvin modifioitavissa oleva materiaaliryhmä, joka on helpon saatavuutensa ja halvan hintansa vuoksi kaupallisesti suurin öljyryhmä. Mineraaliöljyjä käytetäänkin monissa eri muodoissa ja monilla teollisuuden aloilla.

(Struktol 2015; Western State Oil 2015.)

Kemialliselta rakenteeltaan mineraaliöljyt ovat hiilivety-yhdisteitä, jotka voidaan jaotella rakenteensa mukaan kolmeen eri luokkaan:

- parafiinit
- nafteenit
- aromaattiset hiilivedyt

(Hofmann 1996, 297).

Parafiinit ovat alkaaneja eli ketjumaisia hiilivetyjä, joissa hiiliketjujen välillä on vain yksinkertaisia sidoksia. Perinteisten parafiiniöljyjen lisäksi pehmittiminä voidaan käyttää kloorattuja parafiiniöljyjä eli klooriparafiineja. Nämä ovat sekoitus useista, eri klooripitoisuuden omaavista parafiineista, joiden ominaisuudet vaihtelevat klooripitoisuuden mukaan. Yleisesti klooriparafiinit ovat reagoimattomia ja stabiileja normaaleissa lämpötiloissa, mutta altistuessaan korkeammille lämpötiloille tai pitkiä aikoja valolle, ne alkavat tummua. (IARC 2015.)

Muoviteollisuudessa pehmittiminä käytettyjen klooriparaffiinien klooripitoisuus on yleensä noin 40 - 50 %. Kun klooripitoisuus kasvatetaan 70 %:iin, klooriparafiineja voidaan pehmittämisen lisäksi käyttää myös palonestoaineina, sillä korkean klooripitoisuuden ansiosta ne eivät syty palamaan. Klooriparafiinit sekoittuvat hyvin muihin mineraaliöljyihin, jolloin näiden seostaminen on mahdollista. (IARC 2015.)

Nafteeniset mineraaliöljyt sisältävät runsaasti sykloalkaaneja, joiden kemiallisessa rakenteessa on yksi tai useampi hiiliatomeista muodostunut rengasrakenne. Kolmas mineraaliöljyluokka on aromaattiset hiilivedyt, jotka sisältävät yhden tai useamman bentseenirenkaan, josta lähtee suoria sivuketjuja. Aromaattiset hiilivedyt voivat olla myös polysyklisiä, jolloin aromaattiset renkaat ovat yhdistyneet. Tällaisia polysyklisiä aromaattisia hiilivetyjä kutsutaan PAH- yhdisteiksi, ja ne ovat myrkyllisiä. (Heinikäinen 2012.)

Etenkin englanninkielisessä kirjallisuudessa törmää usein termiin ”white oil” eli ”valkoinen öljy”, jolla tarkoitetaan erittäin pitkälle jalostettuja ja puhtaita mineraaliöljyjä. Nämä valkoiset öljyt koostuvat suurimmaksi osaksi nafteeneista, mutta osittain myös parafiineista. Ne eivät sisällä juuri ollenkaan aromaattisia hiilivetyjä, minkä takia öljy on veden valkoista ja saanut nimen white oil. (Lynch 2007.)

Aromaattiset hiilivedyt sisältävät myrkyllisiä jakeita enemmän kuin parafiinit ja nafteenit, jolloin hyvin vähäisen aromaattisuuden vuoksi valkoisia mineraaliöljyjä voidaan pitää myrkyttöminä (Wypych 2013). Myrkyttömyytensä ansiosta valkoisia mineraaliöljyjä käytetään etenkin elintarviketeollisuuden ja lääketieteen tarpeisiin, jolloin niille asetetaan tarkemmat määritelmät ja ankarampi valvonta verrattaen muihin öljylaatuihin. Erityistä huomiota laadunvalvonnassa kiinnitetään myrkyllisten PAH- yhdisteiden määriin, joiden tason on oltava hyvin alhainen. Lisäksi kyseisiltä öljyiltä vaaditaan stabiiliutta, eli ne eivät saa reagoida muiden ainesosien kanssa (Speight 2015; Lynch 2007.)

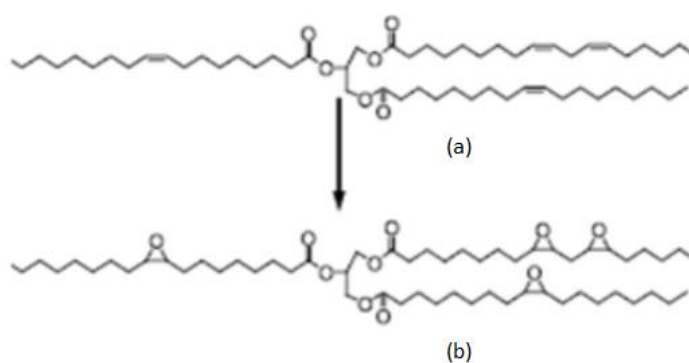
Elintarviketeollisuuden ja lääketieteen lisäksi valkoisia mineraaliöljyjä hyödynnetään myös muilla teollisuuden aloilla. Teknisen luokittelun omaavien öljyjen on myös noudatettava tiettyjä asetettuja normeja, joissa myrkyttömyys on ensisijaisen tärkeää, koska näitä öljyjä käytetään esimerkiksi ruoan prosessointiin tarkoitetuissa koneissa voiteluaineina. Myrkyttömyys on tärkeää teknisissä sovelluksissa myö sen vuoksi, että valkoisia öljyjä käytetäänkin laajasti kosmetiikka-, tekstiili- ja muoviteollisuudessa. Näin ollen valmistetut tuotteet ovat kontaktissa ihmisiin, jolloin niistä ei saa irrota haitallisia aineita käytön aikana. (Lynch 2007.)

Mineraaliöljyjen heikkous on niiden kylmänkesto. Onkin mahdotonta valmistaa hyvät kylmäominaisuudet omaavaa mineraaliöljyä ilman, että sen ominaisuudet korkeimmissa käyttölämpötiloissa kärsisivät (Teboil 2013). Mineraaliöljyjen suuri määrä pehmittimenä tai jatkeaineena mahdollistaa myös täyteaineiden lisäämisen suurempina määrinä polymeerin sekaan. (Struktol 2015.)

3.1.2 Kasviöljyt

Kasviöljyistä jalostetut pehmittiminä käytettävät kasviöljyt valmistetaan nimensä mukaisesti uusiutuvista luonnon raaka-aineista, kuten rapsista, auringonkukista, pellavansiemenistä tai soijapavuista. Kaupallisesti nykypäivänä ollaan kiinnostuneita ”vihreydestä” eli tuotteista, jotka ovat mahdollisimman luontaisia ja ympäristöystävällisiä sekä voisivat korvata fossiilisista polttoaineista jalostetut pehmitinaineet. On kuitenkin muistettava, että haluttujen ominaisuuksien saavuttamiseksi kasviöljyihin lisätään usein synteettisiä lisä- ja apuaineita, jolloin kasviöljypohjainen pehmitinaine menettää ”vihreytensä”. (Wypych 2013.)

Kasviöljyistä valmistetaan pehmittimiksi kelpaavia öljyjä epoksoimalla, minkä vuoksi usein puhutaan epoksipehmittimistä. Epoksoinnissa kasviöljyn kemiallisessa rakenteessa olevat kaksoissidokset reagoivat peroksidin, tavanomaisesti vetyperoksidin, kanssa muodostaen epoksidiryhmän kaksoissidosten tilalle (KUVIO 2) (Babanalbandi, Saremi, SHakeri & Tabarsa 2012).



KUVIO 2. a) kuvaa rasvahappoa ja b) kuvaa epoksoitua soijapapuöljyn molekyyliä (Babanalbandi, Saremi, SHakeri & Tabarsa 2012).

Epoksoidut kasviöljyt luokitellaan myrkyttömiksi, minkä vuoksi niitä voidaan soveltaa myös lääketieteen ja elintarviketeollisuuden tarpeisiin. Myrkyttömyytenstä ansiosta kasviöljyjen käyttö pehmittiminä on kasvussa, sillä niillä voidaan korvata esimerkiksi ftalaatit, joiden käyttöä on rajoitettu monissa maissa haitallisten terveysvaikutuksien takia. Suosion myötä kehitystyö uusien raaka-aineiden löytämiseksi ja jalostamiseksi on

voimakasta ja jo olemassa olevia epoksipehmittimiä tutkitaan laajemmin, jotta saataisiin tietoon kaikki käyttömahdollisuudet. Esimerkiksi epoksoitua auringonkukkaöljyä on tutkittu PVC- sovelluksissa ja sen on todettu lisäävän materiaalin kuumankestokykyä sekä vähentävän pehmittimien migraatiota ja haihtuvuutta. (Wypych 2013.)

Tällä hetkellä käytetyimmät kasvipohjaiset pehmittimet ovat soijapapu- ja pellavaöljy, joista soijapavulla on huomattavasti suurempi markkinaosuus saatavuutensa ja helpomman prosessoinnin ansiosta. Saatavuus ja prosessoinnin määrä ovatkin suurimmat tekijät, jotka vaikuttavat siihen, mistä raaka-aineista kasviöljypohjaisia pehmittimiä kannattaa jalostaa. Esimerkiksi saatavuutensa puolesta palmuöljyä voitaisiin jalostaa erityisesti Afrikassa ja Aasiassa. (Wypych 2013.)

Yleisenä harhaluulona voidaan pitää väitettä, jonka mukaan kasvipohjaiset pehmittimet altistavat polymeerin erilaisille mikro-organismeille, jotka edistävät polymeerin hajoamista. Toki osa tutkimuksista osoittaa, että etenkin soijapapupohjaiset pehmittimet sisältäisivät pieneliöille hyviä ravintoaineita, jolloin se tarjoaisi niille hyvän kasvualustan. Lähtökohtaisesti kuitenkin kaikki lisäaineet ja pehmittimet ovat aina alttiimpia mikrobeille kuin itse polymeeri. Polymeerin hajoaminen pieneliöiden toimesta on tapauskohtaista, johon vaikuttavat monet eri tekijät ja olosuhteet. Näin ollen esimerkiksi tietty määrä täyteainetta yhdessä sopivan pehmitinaineen ja pigmentin sekä suotuisien olosuhteiden läsnäollessa voivat tarjota hyvän kasvualustan pieneliöille. Toisaalta taas yhdenkin elementin puuttuessa vaaraa mikrobien kasvulle ei ole. (Hughes & Licari 1990; Pritchard 2012.)

Hajoamista aiheuttavat pieneliöt eivät aina kuitenkaan ole liitoksissa muovimateriaaliin, vaan ne voivat olla kytköksissä materiaaliin esimerkiksi pintakerroksen kautta. Tämän vuoksi öljypohjaisten pehmittimien ulos uuttautumisen estäminen on tärkeää, sillä rasvat ja siihen tarttuneet epäpuhtaudet voivat olla hyvinkin otollinen kasvualusta erilaisille pieneliöille. (Hughes & Licari 1990; Pritchard 2012.)

3.1.3 Synteettiset öljyt

Synteettiset öljyt valmistetaan kemiallisen synteessin avulla orgaanisista lähtöaineista, kuten raaka- tai kasviöljyistä. Vertailun vuoksi mainittakoon, että mineraaliöljyt valmistetaan raakaöljystä kemiallisten ja fysikaalisten erotus- ja puhdistusprosessien kautta. Kemiallisen synteessin avulla orgaanisesta lähtöaineesta saadaan räätälöityä öljy, jolla on tietynlainen haluttu hiilivetyrakenne. Räätälöinnin ansiosta synteettisillä öljyillä on mineraaliöljyihin verrattuna tasalaatuinen ja –kokoinen molekyylirakenne, jolloin myös niiden ominaisuudet ovat tasalaatuisemmat. Molekyylirakenteen räätälöinnillä saadaan myös parannettua merkittävästi monia ominaisuuksia, kuten juoksevuuksia kylmässä ja kuumankestoa. (Niskala 2005.)

Aiemmin esiteltyjä valkoisia mineraaliöljyjä on mahdollista valmistaa myös synteettisesti polyalfaolefiineista. Synteettinen valkoinen öljy voi olla esimerkiksi 100 % parafiininen, jolloin sillä on alhaisempi tilavuus ja merkittävästä alhaisempi kiehumispiste verrattaen perinteiseen mineraaliöljypohjaiseen parafiiniöljyyn. (Lynch 2007.)

Synteettisyys ei sinällään takaa hyvää laatua, sillä synteettisten öljyjen valmistamiseen vaaditaan erittäin tarkkaa komponenttien valintaa ja sekoitussuhteiden optimointia, jonka täytyy olla hyvällä tasolla, jotta saadaan jalostettua laadukkaita öljyjä. Pitkän jalostusprosessin vuoksi synteettiset öljyt ovat hinnoiltaan huomattavasti kalliimpia kuin mineraaliöljyt, minkä vuoksi niitä käytetäänkin vain erikoistarkoituksissa. (Teboil 2013.)

3.2 Pehmittimien käyttäytyminen polymeerissä

Käytettävän pehmittimen vaatimukset riippuvat materiaalista ja työstömenetelmästä. Ideaalinen pehmitin täyttää kolme tärkeintä vaatimusta, eli yhteensopivuuden, pysyvyyden ja tehokkuuden. Näiden lisäksi yleisimpiä odotuksia pehmittinaineille on hajuttomuus, mauttomuus ja myrkyttömyys. (Ebewele 2000.)

Pehmittimen ja polymeerin yhteensopivuus on tärkeää haluttujen ominaisuuksien kannalta. Yhteensopiva pehmitin sekoittuu hyvin polymeerimateriaaliin, ja sen katoaminen kappaleesta on vähäistä. Yleinen määritelmä on, että parhaimmat tulokset saadaan, kun käytetyn pehmitinaineen ja polymeerin poolisuus on samalla tasolla. Jos työstetään epäsojivaa pehmitin-polymeeriparia, voi pehmitinaine kaasuntua, haihtua tai tihkua pois jo prosessoinnin aikana. Yhteensopivuutta voidaan määritellä myös niin, että käytetty pehmitinaine ei vaikuta negatiivisesti kappaleen mekaanisiin ominaisuuksiin pitkänkään ajan kuluessa. (Ebewele 2000; Struktol 2015.)

Huono pisyvyys aiheuttaa pehmitinaineen poistumista polymeerimateriaalista, mikä vastaavasti lisää materiaalin haurautta ja kovuuutta. Tämän vuoksi pehmitinaineiden huonoa pisyvyyttä voidaan pitää merkittävimpänä ongelmana pehmitinaineiden käytössä. Polymeeriin lisätty pehmitinaine voi poistua migragoitumalla, uuttautumalla tai haihtumalla. Pehmitinaineen poistumista voi vauhdittaa esimerkiksi altistuminen auringon valolle, korkea käyttölämpötila tai mekaaninen rasitus. Taipumus pehmitinaineen poistumiseen on kuitenkin aina sovelluskohtaista ja riippuu olosuhteiden lisäksi enemmän materiaalien kemiallisista rakenteista ja yhteensopivuudesta, minkä vuoksi pehmitinaineet pyritäänkin valitsemaan niin, että ne olisivat mahdollisimman stabiileja vaadittavissa käyttöolosuhteissa.

Migraatiossa aine pyrkii alueille, joissa konsentraatio eli ainemäärä on matalin ja haihtuu sitä kautta pois materiaalista. Yleensä tällainen kohta on materiaalien pintakerroksissa, josta molekyylit pyyhkiytyvät kulumisen kautta tai haihtumalla pois. Tavallisesti pienikokoisia ja kevyitä molekyylejä sisältävät pehmittimet ovat tehokkaita, mutta ne migratoituvat nopeammin kuin suurempia ja painevampia molekyylejä sisältävät pehmittimet. Kevyiden pehmittimien etuna on haihtumisen puhtaus, sillä jos käytetään hitaammin haihtuvia pehmittimiä, materiaalin pinnalle kertyy haihtumisen yhteydessä öljyistä ylijäämää. (Ebewele 2000; Strong 2006, 163-164.)

Pehmitinaine voi migragoitua pois polymeeristä jopa sellaisessa

tilanteessa, jossa toinen polymeerimateriaali on välittömässä läheisyydessä. Eräissä tapauksissa esimerkiksi PVC- kalvon pehmittimet ovat migratoituneet, kun kalvot ovat olleet varastoituina PE- kalvojen kanssa. (Wypych 2013.)

Stabiilius ja erityisesti riittävä lämmönkesto ovat pehmitinaineen pysyvyyden kannalta tärkeitä ominaisuuksia, joiden avulla varmistetaan, ettei se prosessoinnin aikana hajoa, aiheuta värjäytymistä tai haihdu liikaa pois. Vähäinen haihtuvuus on vaatimuksena etenkin silloin, kun pehmitintä käytetään sovellukseen, joka altistuu käytön aikana pitkiä aikoja korkeille lämpötiloille. (Drobny 2007.)

Todennäköisyys, että pehmitinaine alkaa uuttautua polymeeristä kasvaa, jos polymeerimateriaali on kosketuksissa nestemäisiin öljyihin ja liuottimiin. Polymeeriin epäsopiva pehmitinaine voi hävitä jopa muutamissa tunneissa kokonaan pois altistuessaan nesteelle, joka vauhdittaa uuttautumista. (Wypych 2013.)

Pehmitinaineen tehokkuus mielletään usein niin, että se on verrannollinen lisättyyn pehmitinainemäärään, jonka avulla toivotut ominaisuudet on saavutettu (Ebewele 2000). Näin ollen voidaan tehdä karkea kuvitelma, että mitä vähemmän pehmitinainetta on lisätty, sen tehokkaampi kyseinen pehmitin on. Pelkkä lisäyksen määrä ei kuitenkaan ole mikään absoluuttinen tehokkuuden mittari, koska pehmitinainemäärä riippuu aina työstettävästä polymeeristä ja kappaleen lopullisesta käyttökohteesta. Tällöin tehokkaana tunnettu pehmitin voikin joissain tapauksissa olla tehoton.

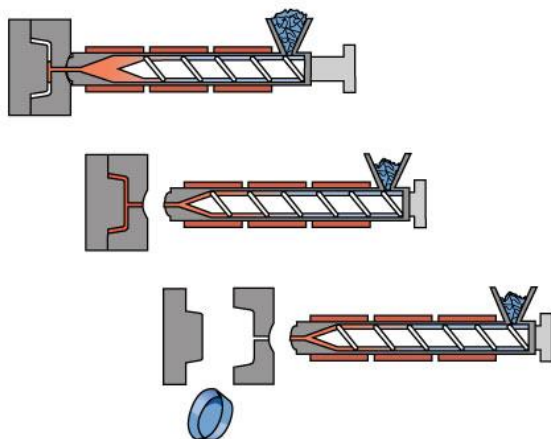
Hyvin harvoin yksittäinen pehmitinaine pystyy täyttämään kaikki sille asetetut vaatimukset, minkä vuoksi pehmittimenä käytetään usein seosta, joka koostuu useammasta pehmitinaineesta. Pehmittimien valinta on syytä tehdä sovelluskohtaisesti ja sen yhteydessä on usein tehtävä kompromisseja, sillä valinta ei ole yksiselitteistä tai helppoa. (Ebewele 2000.)

4 RUISKUVALU

4.1 Ruiskuvaluprosessi lyhyesti

Ruiskuvalu on yksi tunnetuimmista ja käytetyimmistä muovien työstömenetelmistä, jolla voidaan valmistaa siistejä ja mittatarkkoja tuotteita laajalla skaalalla. Ruiskuvalamalla valmistetaan pääasiassa suurten sarjojen tuotteita, sillä jokaiselle tuotteelle tehdään sen ominaisuuksien ja vaatimuksien pohjalta oma muotti. Usein kalleimman osuuden ruiskuvalussa muodostavat muottikustannukset, jolloin muutaman kappaleen sarjojen valmistus ruiskuvalamalla ei ole taloudellisesti kannattavaa. Toisaalta muottisuunnittelu on pitkälle kehittynyttä, jolloin ruiskuvalamalla voidaan valmistaa monimutkaisiakin kappaleita, joita muilla työstömenetelmillä ei välttämättä saataisi aikaan.

Ruiskuvalussa yhden tuotteen valmistukseen kuluva aika kutsutaan jaksoajaksi. Jaksoajan eri vaihteita ei ole virallisesti määritelty ja ne vaihtelevat hieman tietolähteestä riippuen. Karkeimman määrittelyn mukaan voidaan sanoa, että yksi jaksoaika sisältää kolme vaihetta (KUVIO 3); muotin täytön, kappaleen jäähtymisen ja muotin aukaisun. (Muovimuotoilu 2015.)



KUVIO 3. Yhden jaksoajan karkea jaoittelu (Muovimuotoilu 2015).

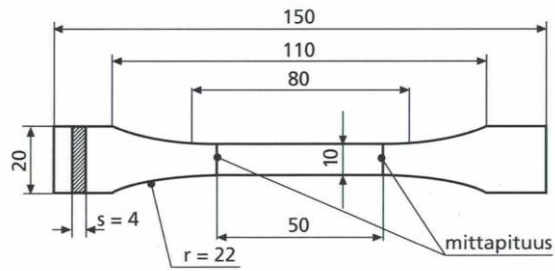
Jaksoaika alkaa aina muotin sulkeutumisella, minkä jälkeen plastisoitu muovisula ruiskutetaan suurella paineella muottiin, jossa se jäähdytetään ja muovisula jähmettyy muotin mukaiseksi kappaleeksi. Riittävän jäähdytysajan jälkeen muotti avataan ja kappale on valmis. Yhden jakson aikana voi syntyä valmistettavan kappaleen koosta riippuen joko yksi tai useampi valmis tuote, sillä yhdessä muotissa voi olla useita muottipesiä. (Kurri, Malén, Sandell & Virtanen 2008, 74.)

Ruiskuvalamalla työstettävällä materiaalilla on oltava riittävät virtausominaisuudet, ja sitä on pystyttävä muovaamaan paineen avulla. Pääasiassa ruiskuvalamalla työstetään kestumuoveja sekä termoelasteja, mutta myös kertamuovien ruiskuvalaminen on mahdollista, joskin hyvin harvinaista Suomessa. (Muovimuotoilu 2015.)

4.2 Koesauvojen ruiskuvalaminen

Ennen ruiskuvalamista tutkittavia materiaaleja kuivattiin Termaksin laboratorioihin tarkoitettussa kuivausuunissa suositusten mukaisesti 2 tuntia 80 °C:ssa. Mahdollinen kosteus muovigranulaateissa hankaloittaa materiaalin ruiskuvalamista sekä huonontaa lopullisen tuotteen ulkonäköä sekä laatua. Tämän vuoksi etenkin sellaiset materiaalit, joiden tiedetään imevän itseensä kosteutta, on syytä kuivata ennen prosessoimista. (Kurri yms. 2008, 63.)

Kuivatuista materiaaleista ruiskuvalettiin standardin ISO 294-5: 2011 mukaisia koesauvoja (KUVIO 4) KraussMaffei KM50-90C2 – ruiskuvalukoneella. Kaikille kolmelle materiaalille valittiin samat ajoparametrit, jotka on esitelty taulukossa 1.



KUVIO 4. Standardin ISO 294-5: 2011 mukainen koesauva (Kurri yms. 2008, 194).

TAULUKKO 1. Ruiskuvalupöytäkirja.

| | |
|-------------------------|----------|
| Ruiskutusnopeus | 50 mm/s |
| Ruiskutuspain | 1200 bar |
| Jälkipaine | 500 bar |
| Jälkipaineaika | 10 s |
| Jäähdytysaika | 20 s |
| Sylinterien lämpötilat: | |
| 1. (suutin) | 200 °C |
| 2. | 200 °C |
| 3. | 190 °C |
| 4. | 180 °C |
| Muotin lämpötila | 35 °C |

5 TESTAUSMENETELMÄT

5.1 Kapillaarireometri

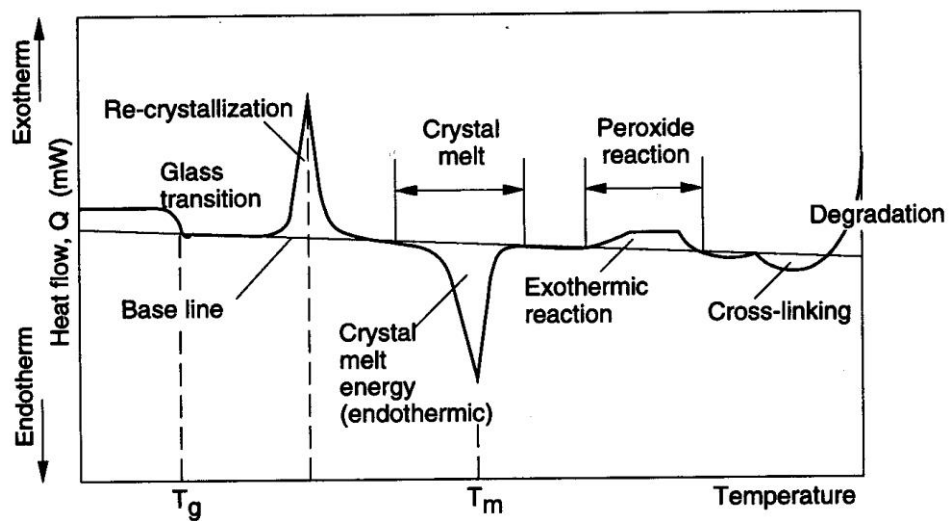
Kapillaarireometrillä tutkitaan muovien käyttäytymistä ja ominaisuuksia sulatilassa. Menetelmällä saadaan tietoa materiaalin viskositeetista, leikkausohenuksesta ja lämmönkestosta. Lisäksi voidaan tutkia muovisulan kokoonpuristumista. Menetelmässä muovimateriaali sulatetaan kapillaarireometrin sylinterissä, minkä jälkeen sulaa painetaan männällä halutun standardin mukaisen suuttimen läpi tietyllä voimalla tai nopeudella. Kapillaarireometrilaitteistoa ohjataan tietokoneella ja testin tuloksena saadaan monia eri parametreja, joiden perusteella voidaan piirtää erilaisia graafisia käyriä tulosten esittämiseksi. (Järvelä & Heikkinen 2008.)

Mittaukset suoritettiin Bohlin instrumentsin Rosand RH7 Flowmaster – kapillaarireometrillä ja siihen kuuluvalla Flowmaster-tietokoneohjelmistolla. Kapillaarireometrissä on kaksi sylinteriä, joista toisessa oli kokeen aikana nollapituussuutin ja toisessa 1 mm:n kapillaari, jonka pituus on 16 mm. Kokeet suoritettiin kaikille materiaaleille samoilla arvoilla eli 200 °C:n lämpötilassa ja viidellä eri leikkausnopeudella, jotka olivat väliltä 20 - 10 000 /s.

5.2 DSC – differentiaalinen pyyhkäisykalorimetria

DSC eli differentiaalinen pyyhkäisykalorimetria on materiaaleille käytetty termoanalyttinen tutkimusmenetelmä, jonka avulla voidaan määrittellä näytekappaleesta vapautuva tai sen sitova energia lämpötilan funktiona. Mittauslaitteisto koostuu varsinaisesta DSC- laitteesta, jäähdytyskoneesta sekä tietokoneohjelmasta, jolla ohjataan laitteistoa ja analysoidaan tuloksia. (Järvelä & Heikkinen 2005.)

Menetelmä perustuu näytteen ja vertailunäytteen lämpötilaerojen mittaamiseen, joiden lämpötila pidetään samana mittaustulosten mukaisesti ohjautuvilla lämmitysvastuksilla. Mittaustulosten mukaisesti näytteeseen tai vertailunäytteeseen tuodaan tarvittava määrä lämpöenergiaa, jotta lämpötilat pysyvät samoina. Tarvittava energiamäärä mitataan ja tuloksena saadaan DSC- käyrä, josta ilmenee näytteen sitoma tai luovuttama energia. Tuloksena saatavassa analyysikäyrässä erilaiset ilmiöt aiheuttavat muutoksia perusviivaan joko notkahduksina tai piikkeinä (KUVIO 5). Piikkien suunnista ja paikoista saadaan tietoa, onko reaktio ollut endo- vai eksoterminen ja missä lämpötiloissa reaktiot ovat tapahtuneet. Reaktiotietojen lisäksi DSC:llä saadaan selville esimerkiksi tutkittavan materiaalin sulamis-, kiteytymis- ja lasittumislämpötila sekä kiteisyysaste. (Järvelä & Heikkinen 2005.)



KUVIO 5. Tyypillinen DSC- analyysikäyrä osakiteiselle muoville (Järvelä & Heikkinen 2005).

DSC- mittaukset suoritettiin TA instrumentsin Q100 DSC- laitteistolla ja analyysiohjelmalla. Ajoarvot asetettiin niin, että 40 °C:een alkulämpötilasta laitteisto jäähdytettiin ensin -60 °C:een, josta se kuumennettiin 220 °C:een ja lopuksi jäähdytettiin takaisin alkulämpötilaan. Lämpötila muuttui koko ajan nopeudella 20 °C/min, ja yhden materiaalin ajoaika oli noin puoli tuntia.

5.3 Jäännöspuristuma

Jäännöspuristumaa mittaava standardi ISO 815-1 on kumeille ja termoelasteille tarkoitettu menetelmä. Standardin mukaisesti koekappaleina käytettäviä kiekkoja puristetaan materiaalin kovuudesta riippuen tietty prosentuaalinen määrä kasaan ja koekappaleet jätetään puristukseen tietyksi ajaksi. Puristus tapahtuu joko normaalissa huoneenlämmössä, korotetussa tai viilennetyssä lämpötilassa. Puristuksesta vapauduttua koekappaleiden annetaan palautua 30 minuuttia, minkä jälkeen koekappaleiden paksuus mitataan ja saatua lukemaa verrataan alkuperäiseen paksuuteen. (Suomen Standardisoimisliitto SFS 2009.)

Jäännöspuristumakokeessa tutkitut koekappaleina käytetyt kiekot (KUVIO 6) valmistettiin Trelleborg Oy:n toimesta. Jäännöspuristumakoetta varten LAMK:n muovitekniikan lehtori Reijo Heikkinen valmisti standardin mukaisen puristukseen soveltuvan jiggin (KUVIO 7). Jigissä on kaksi levyä, joiden keskelle koekappaleet asetetaan riviin. Levyt kiristetään pulteilla yhteen ja levyjen väliin tulee välikappale, joka on mitoitettu standardin mukaisesti niin, että se puristaa 25 %:a koekappaleiden paksuudesta kasaan.



KUVIO 6. Standardin ISO 815-1 mukaisia koekappaleita.



KUVIO 7. Jäännöspuristumakokeen puristusjigi.

Jäännöspuristumakokeet suoritettiin kolmessa eri olosuhteessa. Yksi koe suoritettiin $+70\text{ °C}$:ssa ja toinen -30 °C :ssa. Molemmissa tapauksissa koekappaleet olivat puristuksissa 22h :a. Kolmas koe suoritettiin $+23\text{ °C}$:ssa, ja puristusaika oli 72 tuntia.

Ennen puristuksen alkamista koekappaleita lämmitettiin $+70\text{ °C}$:ssa puoli tuntia, minkä jälkeen kappaleiden annettiin vetäytyä huoneenlämmössä. Lämmitystä suositellaan termoelastisille materiaaleille, jotta työstön aikana syntyneet mahdolliset jännitykset purkautuisivat koekappaleista ennen jäännöspuristumakokeen suorittamista.

5.4 UV- vanhennus

Auringon ultravioletti- eli UV-säteily aiheuttaa pitkäaikaisessa vaikutuksessa samanlaisia reaktioita kuin liian korkeat lämpötilat. Usein ensimmäinen merkki polymeerin pilkkoutumisesta ovat erilaiset värimuutokset ja myöhemmin materiaalin haurastuminen. Polymeerit sisältävät useimmiten UV- säteilyä absorboivia lisäaineita tai kemiallisia ryhmiä. Kemiallisella tasolla tarkasteltuna absorptio saa polymeerin molekyylit virittyneeseen tilaan, jonka purkautuessa kovalenttiset sidokset usein katkeavat muodostaen vapaita radikaaleja, jotka voivat edelleen aiheuttaa polymeerin sidosten pilkkoutumista ja tyydyttymättömien sidosten muodostumista tai ristosilloittumista. Hajoamisreaktioita kiihdyttävät ilmakehän erilaiset yhdisteet, kuten esimerkiksi happi, jonka

läsnäollessa muodostuu karbonyyliryhmiä. (Lindberg, Järvelä & Törmälä 1983, 178 & 179; Järvinen 2008, 210.)

UV-kestävyyttä voidaan parantaa erilaisilla stabilaattoreilla, jotka uhrautuvat ja tuhoutuvat polymeerin sijaan tai pysäyttävät alkaneen hajoamisreaktion. Myös mustalla värillä tai muovituotteen muulla pinnoituksella saavutetaan hyvä suojaus UV-säteilyä vastaan. (Järvinen 2008, 210.)

Ruiskuvaletuille koesauvoille vanhennus suoritettiin UV-kaapissa (KUVIO 8), jossa oli neljä 40 W:n UVA-351 mustavaloloisteputkea.

Tuntimäärällisesti koesauvoille suoritettiin neljä erilaista vanhennustestiä, joissa vanhennusajat olivat 500 h, 1 000 h, 2 000 h ja 3 000 h.

Tuntimäärien puolessa välissä koesauvat käännettiin ympäri, jotta UV-säteily vaikuttaisi tasaisesti koekappaleisiin.

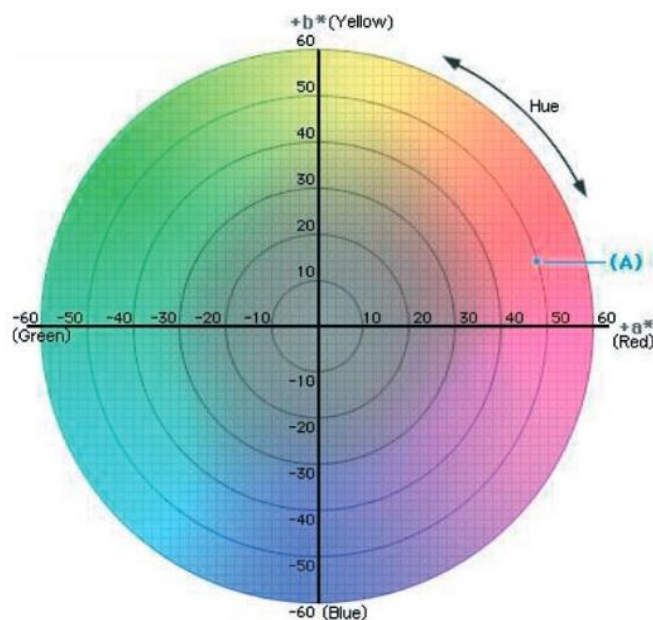


KUVIO 8. Koesauvat aseteltuna UV-kaappiin.

UV-vanhennuksen jälkeen koesauvoille tehtiin silmämääräinen tarkastus väri- ja pintamuutoksien havaitsemiseksi. Värimuutoksia tutkittiin myös värianalyysiin soveltuvan laitteiston avulla, jotta havaittaisiin pienimmätkin sävyerot. Mekaanisten ominaisuuksien mahdollisia muutoksia tarkkailtiin kovuusmittauksien ja vetokokeiden avulla. Kemiallisten ominaisuuksien muutoksia tarkasteltiin DSC- ja FTIR-analysien avulla.

5.5 Värianalyysi

Värianalyysin tekemiseen on olemassa erilaisia välineitä ja mittaustuloksien esittämiseenkin on monia eri tapoja. Tässä työssä käytettiin Minoltan CR-200 –laitteistoa, joka perustuu kolmivärimenetelmään, jossa on kolme pääväriä: sininen, punainen ja vihreä. Menetelmän mukaan loput värit ovat näiden päävärien sekoituksia. Mittalaitteiston mittapäässä on kolme sensoria, joiden väriherkkyys on suunnilleen ihmissilmän tasoinen. Mittapää asetetaan analysoitavalle pinnalle, jonka jälkeen käynnistetään lyhyt mittausjakso, jonka aikana laitteisto lähettää valoa analysoitavalle pinnalle. Pinta absorboi osan valosta itseensä ja heijastaa osan takaisin mittalaitteiston sensoreille. Mittalaitteistoon kuuluu pieni mikroprosessori, joka muuttaa sensoreille tulevat säteet numeerisiksi arvoiksi. Numeeriset arvot annetaan CIE:n standardoiman pallokoordinaatiston (KUVIO 10) mukaisesti muodossa $L^*a^*b^*$. (Konica Minolta 2015.)



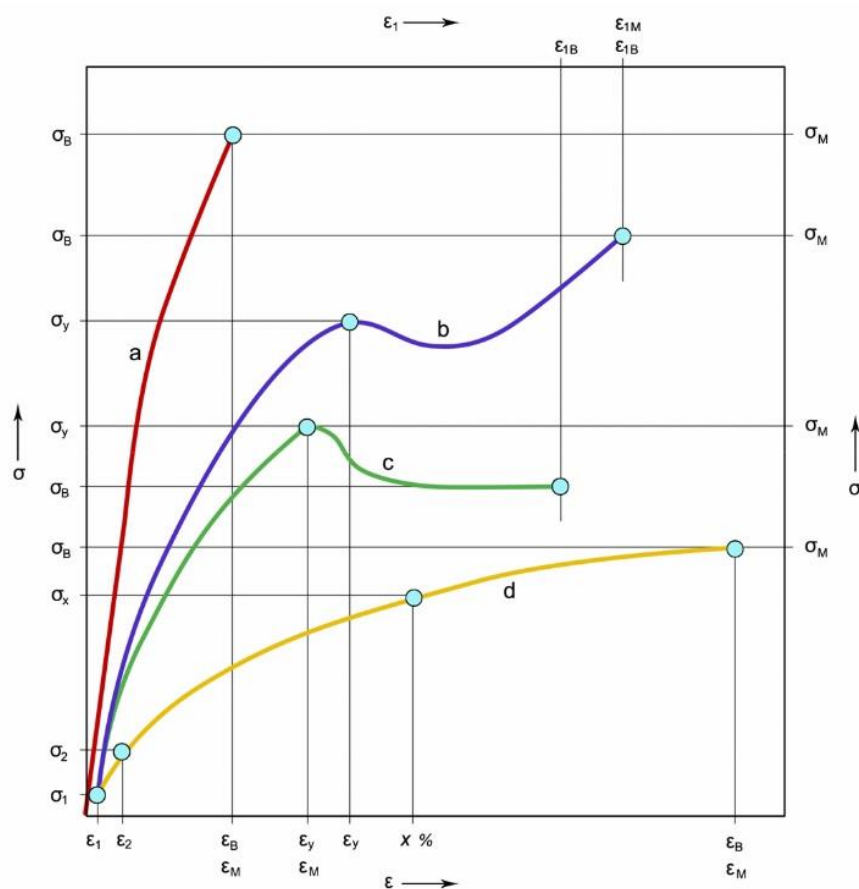
KUVIO 10. CIE:n standardoima pallokoordinaatisto (Konica Minolta 2015).

Numeerisissa arvoissa L kuvastaa vaaleutta, jolloin 0 vastaa täysin tummaa ja 100 täysin vaaleaa kappaletta. Kirjaimet a ja b määrittelevät

pallokoordinaatiston mukaisesti mitattavan kappaleen värit, jolloin a-arvoilla -100 vastaa vihreää ja $+100$ vastaa punaista. Vastaavasti b-arvoilla -100 vastaa sinistä ja $+100$ keltaista. (Konica Minolta 2015.)

5.6 Vetokoe

Vetokokeella voidaan määrittellä materiaalien lujuus-, jäykkyys-, ja sitkeysominaisuuksia. Ominaisuudet määritellään kiinnittämällä standardimittainen koesauva vetokoneen leukoihin kiinni, minkä jälkeen kappaletta vedetään pituussuunnassa vakionopeudella. Kokeen aikana mitataan venymää sekä voimaa, joka vastustaa venymistä. Tuloksena saadaan vetolaitteeseen kytketyn ohjelmiston piirtämä voima- tai jännitysvenymäkäyrä, jonka muoto on täysin riippuvainen testatun materiaalin ominaisuuksista (KUVIO 9). (Seppälä 1999, 58; Kurri yms. 2008, 194-195.)



KUVIO 9. Muovimateriaaleille tyypillisiä jännitysvenymäkäyriä (Polyko, 2009).

Jännitysvenymäkäyrästä nähdään myötöraja, joka on kohta, jossa materiaali edelleen venyy, vaikka siihen vaadittava voima ei merkittävästi lisäännä (Seppälä 1999, 58). Kuviossa 9 käyrät b ja c kuvaavat kestopuoveja, joilla on selkeästi määriteltävissä oleva myötöraja. Käyrä a kuvastaa hauraita muovimateriaaleja, kuten kertamuoveja ja jäykkiä komposiittimateriaaleja. Käyrä d kuvaa kumeja ja termoelasteja, joilla ei ole selvästi havaittavaa myötörajaa. (Polyko 2009.)

Opinnäytetyön vetokokeet suoritettiin LAMK:n Shimadzu –vetokoneella niin, että vetonopeus oli kaikille materiaaleille 500 mm/min.

5.7 Kovuuskoe

Kovuudella tarkoitetaan materiaalin kykyä vastustaa pysyvien muodonmuutoksien, kuten painaumien ja naarmujen, syntymistä staattisessa kuormituksessa. Mittauksessa tutkittavan materiaalin pintaa painetaan menetelmän mukaisella standardoitulla painimella tietty aika tietyllä voimalla, jonka jälkeen mitataan syntyneen painauman syvyyttä tai kokoa. (Seppälä 1999, 69; Kurri yms. 2008, 197.)

Termoplastisten elastomeerien sekä muiden pehmeiden muovimateriaalien pinnan kovuutta mitataan Shore- menetelmällä, joka on jaettu A- ja D- luokkiin (Prospector 2015).

Laitteisto, jolla Shore- kovuuksia mitataan on durometri, jossa on mitta-asteikko, jolla tulokset saadaan välille 0 – 100. Tuloksena 0 tarkoittaa painimen täydellistä uppoamista materiaaliin eli pehmeää materiaalia ja vastaavasti 100 tarkoittaa kovaa materiaalia, jolloin painin ei uppoa materiaaliin. Painimena toimii kalibroitu, jousellinen teräsneula, jonka pää durometryypillä A on katkaistu kartio ja durometryypillä D pyöristetty kartio. Shore D:tä suositellaan käytettäväksi silloin, kun materiaalin kovuus ylittää A- luokituksella yli 90 A:n. Shore A:ta suositellaan käytettäväksi silloin, kun D- luokituksessa mittaustulos on vähemmän kuin 20 D. Käytännössä Shore A soveltuu siis kaikkien pehmeimpien

muovimateriaalien ja elastomeerien kovuuden mittaamiseen. (Seppälä 1999, 70-71; Prospector 2015.)

Koska opinnäytetyössä tutkitut materiaalit olivat termoelasteja, kovuuden mittaamiseen käytettiin Shore A- menetelmää ISO 868 -standardin mukaisesti. Jokaiselle materiaalille mitattiin rinnakkaismittauksia viidestä koesauvasta, joista jokaiseen koesauvaan tehtiin viisi kovuusmittausta. Kovuusmittauksessa painin kohdistettiin koesauvojen keskiosaan.

Kokeessa huomioitiin myös elastisen materiaalin palautumiskyky, jonka vuoksi ensimmäinen mittaustulos kirjattiin ylös heti, kun painimen pää upposi materiaaliin ja toinen mittaustulos 15 sekunnin kuluttua, jolloin materiaali oli ehtinyt palautumaan.

5.8 FTIR –infrapunaspektrometria

IR eli infrapunaspektrometria on menetelmä, jota voidaan käyttää molekyylien rakenteen tutkimiseen. Tutkiminen perustuu siihen, että molekyylien rakenteiden tietyt säännönmukaisuudet aiheuttavat infrapunasäteilyn emissiota tai absorptiota. Etenkin orgaanisilla molekyyileillä on taipumus absorboida IR- säteilyä. Absorbtio johtuu tutkittavan materiaalin molekyyleissä olevien atomien välisten sidosten värähtelyliikkeen vastaanottamasta säteilyenergiasta. IR-spektrometrialaitteisto tutkii näytteen kykyä absorboida infrapunasäteilyä ja mittaustulokseksi saadaan absorbtiospektri, jonka piikkien perusteella voidaan päätellä, mitä funktionaalisia ryhmiä molekyyli sisältää. (Opetushallitus 2015.)

Materiaalin rakennetutkimuksen lisäksi menetelmää käytetään paljon orgaanisten yhdisteiden tunnistamiseen. Tunnistaminen onnistuu menetelmällä, koska orgaanisilla yhdisteillä on niille ominaiset infrapunaspektrit, aivan kuten ihmisilläkin on yksilölliset sormenjäljet. Eri yhdisteiden infrapunaspektrejä on usein koottu kirjastoiksi mittauslaitteistojen analyysiohjelmiin, mikä helpottaa tulosten analysointia. (Opetushallitus 2015.)

Perinteiset IR- laitteet mittaavat näytteen lävitse kulkevan säteilyn ja näytteeseen tulleen säteilyn voimaakkuuksien suhteita. Tästä kehittyneempi ja tehokkaampi menetelmä on FTIR (Fourier transformation infrared), joka perustuu valon interferenssin mittaamiseen.

Absorptiospektrin ja interferenssikuvan välillä on matemaattinen yhteys, jota kutsutaan Fourier- muunnokseksi, josta menetelmä on saanut nimensä. (Opetushallitus 2015.)

6 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

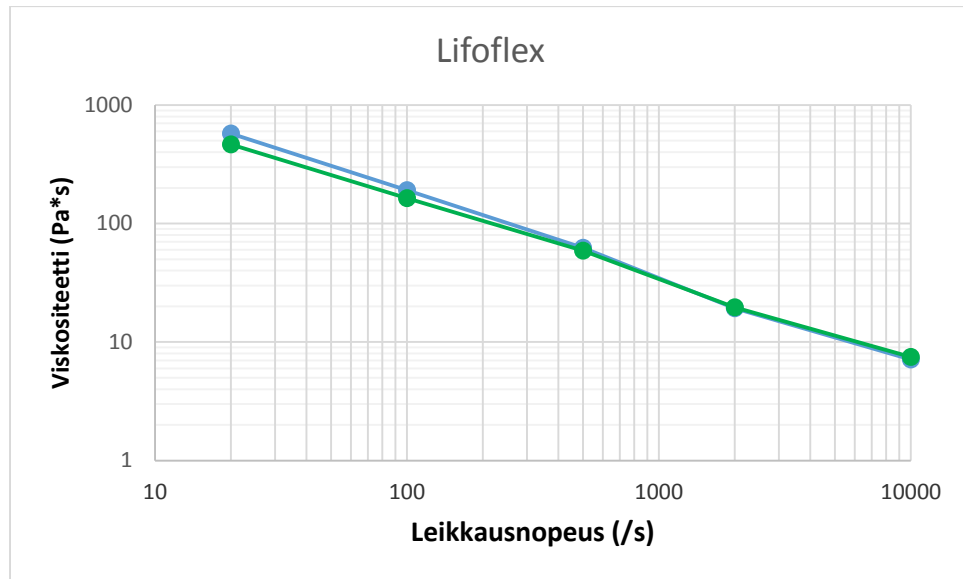
6.1 Kapillaarireometri

Kapillaarireometrillä saatujen tulosten (TAULUKKO 2) perusteella voidaan todeta, että tutkittavat materiaalit ovat leikkausohenevia, sillä niiden leikkausviskositeetti alenee leikkausnopeuden kasvaessa. Etenkin SEBS-materiaalien leikkausohenevyys oli voimakasta, mikä oli selvästi havaittavissa jo käytännössä. Kokeen suorittamisen alussa tuntui ettei tapahdu mitään, mutta leikkausnopeuden kasvaessa 2000 /s sulavirta alkoi juosta hyvin nopeasti ulos suuttimista.

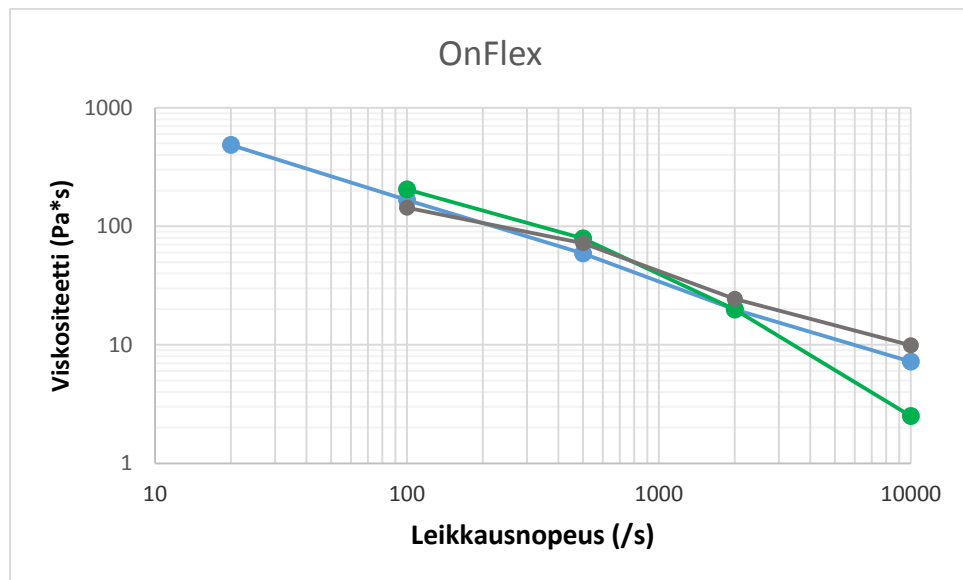
TAULUKKO 2. Materiaalien viskositeetit koottuna taulukkoon leikkausnopeuksien muuttuessa.

| Leikkausnopeus (/s) | Viskositeetti (Pa*s) | | |
|---------------------|----------------------|--------|-----------|
| | Lifoflex | OnFlex | Flexalloy |
| 20 | 520,6 | 486,4 | 277,9 |
| 100 | 177,45 | 171,7 | 108,15 |
| 500 | 60,65 | 70,03 | 56,05 |
| 2000 | 19,45 | 21,4 | 34,85 |
| 10000 | 7,3 | 6,53 | 12,4 |

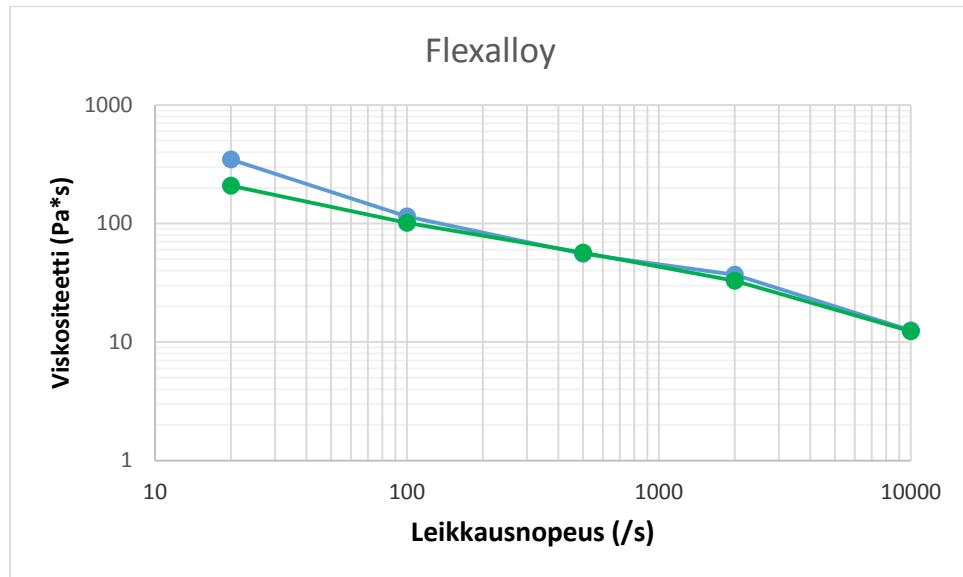
Tulosten pohjalta on tehty materiaaleittain graafiset kuvaajat (KUVIO 11-13), joista ilmenee lukuarvoja selkeämmin leikkausohenevuuden voimakkuus.



KUVIO 11. Lifoflexin viskositeettikuvaaja.



KUVIO 12. OnFlexin viskositeettikuvaaja.



KUVIO 13. Flexalloyn viskositeettikuvaaja.

Kapillaarireometrillä tutkinta rajoittui vain neutseelliseen materiaaliin, sillä UV- vanhennetuista koesauvoista ei olisi rouhinnan jälkeen tullut tarpeeksi koetta varten näytettä ja ajankäytön vuoksi ylimääräisten koesauvojen vanhennus olisi venyttänyt työn valmistumista.

6.2 DSC – differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri

Koesauvoista otettiin näytteet sekä pinnasta että sisäosista. Vaalean värin ansiosta etenkin Flexalloyn kohdalla näki, kuinka pintakohtainen UV-säteilyn vaikutus on ollut (KUVIO 14). Tämän vuoksi pintanäytteen leikkaaminen UV- vanhennetusta koesauvasta oli hankalaa ja näytteeseen tuli väkisinkin mukaan koesauvan sisäosaa, jonka vuoksi tuloksia ei voida tulkita niin, että ne olisi suoritettu täysin UV- vanhennetuille koekappaleille.



KUVIO 14. Flexalloy- materiaalista leikattu näyte.

Saatujen koetulosten pohjalta nähdään, ettei UV- vanhennuksella ole ollut merkittävää vaikutusta kappaleen lämpömekaanisiin ominaisuuksiin. Odotetusti koesauvosta otettujen sisäosien DSC- käyrissä ei ollut havaittavissa muutoksia, koska UV- vanhennus oli niin selvästi pintakohtainen. Pintanäytteillekin tehtyjen mittauksien DSC- käyrät täsmäsivät hyvin toisiinsa etenkin SEBS- materiaalien kohdalla, lukuunottamatta pieniä eroavaisuuksia, jotka lukeutuvat vielä normaaliin hajontaan.

Flexalloyn kohdalla DSC- käyrien tulkinta oli hieman vaikeampaa, koska tulkittavista käyristä ei ilmennyt selkeitä piikkejä, vaan käyrä oli lähinnä joukko erilaisia notkahduksia. Usein runsas lisäaineiden määrä vaikeuttaa analyysiä, sillä tällöin on vaarana, että päällekkäiset reaktiot, kuten lisäaineen alkava hajoaminen, saavat aikaan erilaisia epämääräisyyksiä analyysikäyrällä (Ruuskanen 2014). Flexalloyn DSC- käyrät kuitenkin täsmäsivät hyvin toisiinsa, lukuunottamatta 2 000 tunnin kuvaajaa, jossa ilmenee yhtäkkinen piikki 160 °C:een kohdalla. Syntyvää piikkiä enteilee jo 1 000 tunnin kuvaajassa ilmenevä pieni notkahdus, mutta 3 000 tunnin kuvaajassa ei näy tästä reaktiosta merkkiäkään. Piikki voi johtua näytteeseen joutuneesta vieraasta aineesta tai se voi olla kytköksissä FTIR:ssä ilmenneeseen nitrilipiikin häviämiseen, joka myös tapahtui 2 000 tunnin kohdalla.

DSC- analyysin kuvaajat materiaalien pintanäytteille on liitteissä 4 - 12. Koesauvojen sisäosiin tehdyissä DSC- analyyseissä ei ollut muutoksia lähtötilanteeseen verrattuna. Kappaleessa 6.7 FTIR- analyysin tulokset osoittavat, että UV- säteilyn vaikutukset eivät ole ulottuneet pintakerrosta syvemmälle.

6.3 Jäännöspuristuma

Jäännöspuristumakokeesta saatua tulosta verrataan alkuperäiseen lukemaan ja tulos ilmoitetaan prosentteina. Tulokset voidaan laskea kaavalla

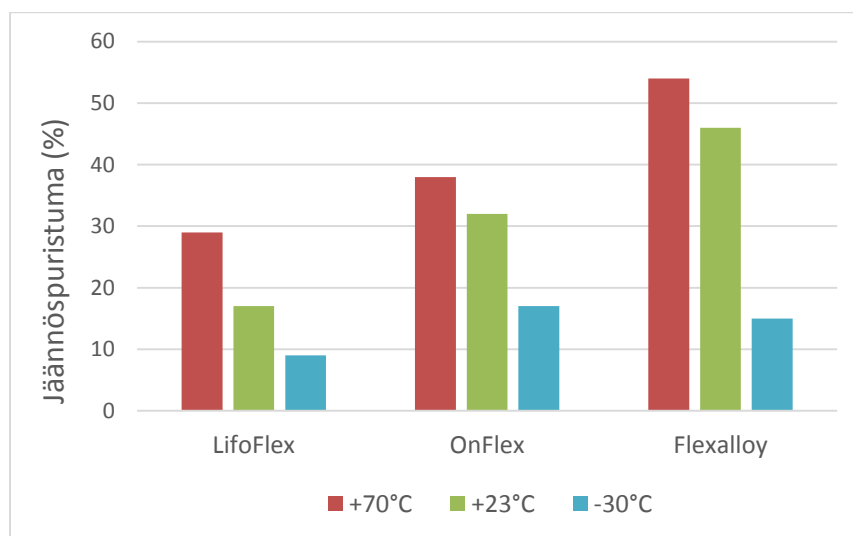
$$\frac{h_0 - h_1}{h_0 - h_s} * 100$$

jossa h_0 on koekappaleen alkuperäinen paksuus, h_1 on koekappaleen paksuus palautumisen jälkeen ja h_s on puristusjigin välikappaleen paksuus.

Taulukkoon 3 on koottu kokeessa tehtyjen rinnakkaismittauksien keskiarvot, joiden pohjalta tulokset esitetään graafisesti kuviossa 15.

TAULUKKO 3. Jäännöspuristumakokeen tulokset.

| | LifoFlex | OnFlex | Flexalloy |
|--------------------|----------|--------|-----------|
| +70°C (22h) | 29 % | 38 % | 54 % |
| +23°C (72h) | 17 % | 32 % | 46 % |
| -30°C (22h) | 9 % | 17 % | 15 % |



KUVIO 15. Jäännöspuristumakokeen tulokset.

Kylmissä olosuhteissa polymeerirakenne jäykistyy, koska molekyyliketjujen liikkuvuus vähenee ja amorfiset alueet lasittuvat (Polyko 2010). Koekappaleet ovat jäykistyneet asetettuihin puristusolosuhteisiin, minkä jälkeen staattinen kuormitus ei ole rasittanut niitä samalla tavalla kuin lämpimissä olosuhteissa. Näin ollen koekappaleiden jäännöspuristuma on jäänyt -30 °C:ssa pienemmäksi verrattuna kahteen muuhun koeolosuhteeseen.

Vastaavasti kuumissa olosuhteissa polymeerin rakenne alkaa pehmentyä, sillä molekyyliketjujen liikkuvuus kasvaa. Koekappaleisiin kohdistuva staattinen puristus on lisännyt koekappaleiden kykyä muodonmuutokseen.

Jäännöspuristumakokeen tulokset huoneenlämmössä ja uunissa eivät poikkea toisistaan radikaalisti, jolloin voidaan todeta, että olosuhteita suurempi merkitys kappaleen jäännöspuristumalle on kuormituksen suuruus ja kesto. Tätä ilmiötä tukee etenkin Flexalloyn tulokset, joiden kohdalla tämä ilmiö on havaittaissa selvästi.

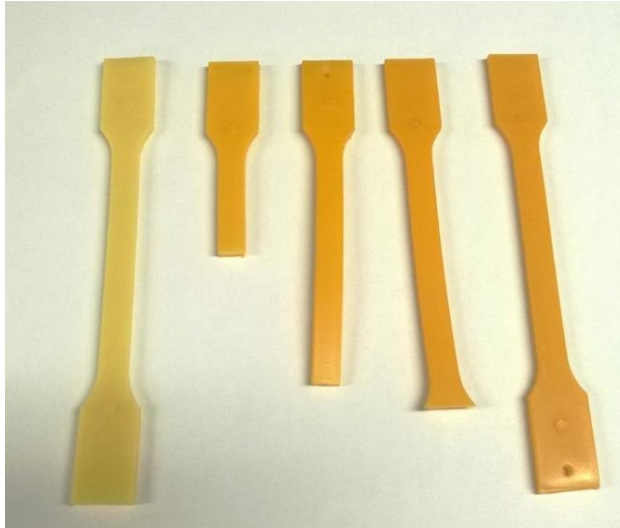
6.4 Värianalyysi

Molemmat SEBS- materiaalit olivat UV- suojattuja ja väriltään mustia, jonka vuoksi silmämääräinen tarkkailu ei tuottanut minkäänlaista verrannollista tulosta (KUVIO 16).



KUVIO 16. UV- vanhennetut SEBS- materiaalit: vasemmalla Lifoflex ja oikealla OnFlex.

Flexalloy oli UV- suojaamaton materiaali, jonka havainnointi vaalean alkuperäisvärin vuoksi helpompaa ja silmämääräisestäikin oli selkeää, että UV- vanhennus aiheuttaa odotetusti materiaalin tummenemista (KUVIO 17).



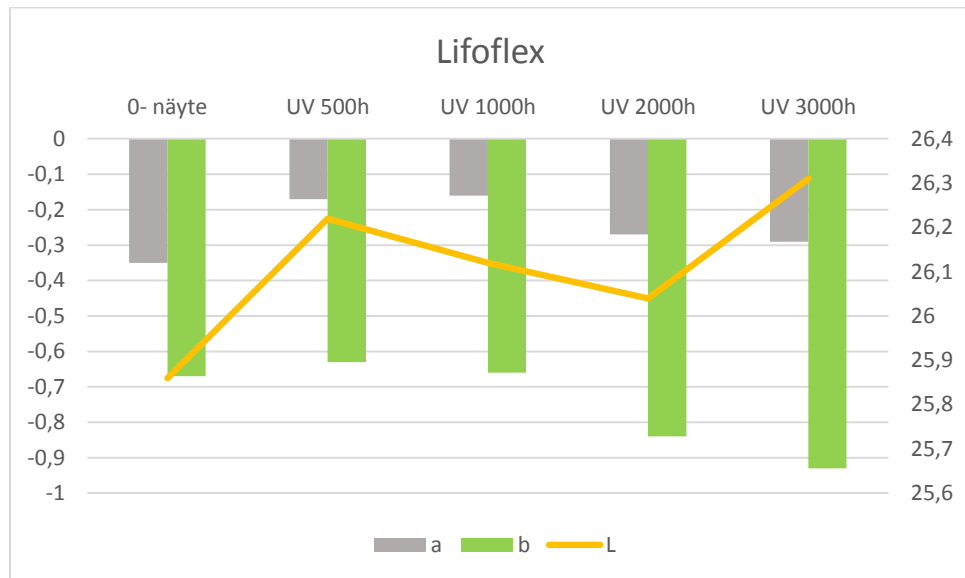
KUVIO 17. UV- vanhenneutet Flexalloy- koesauvat.

Kolorimetrillä mitatut tulokset on koottu taulukkoon 4. Mittaaminen tuli tarpeeseen etenkin mustien SEBS- sauvojen havainnoinnissa, mutta oli myös mielenkiintoista nähdä, kuinka suuria muutokset Flexalloyn kohdalla olivat konkreettisesti.

TAULUKKO 4. Värianalyysin mittauspöytäkirja.

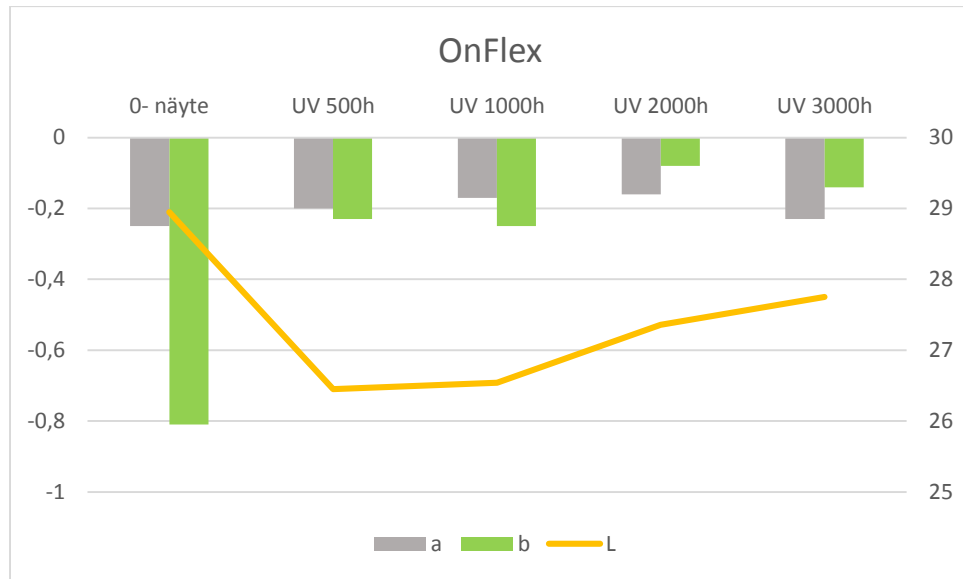
| | Lifoflex | | |
|------------------|-----------|-------|-------|
| | L | a | b |
| 0- näyte | 25,86 | -0,35 | -0,67 |
| UV 500h | 26,22 | -0,17 | -0,63 |
| UV 1 000h | 26,12 | -0,16 | -0,66 |
| UV 2 000h | 26,04 | -0,27 | -0,84 |
| UV 3 000h | 26,31 | -0,29 | -0,93 |
| | | | |
| | OnFlex | | |
| | L | a | b |
| 0- näyte | 28,95 | -0,25 | -0,81 |
| UV 500h | 26,45 | -0,2 | -0,23 |
| UV 1 000h | 26,54 | -0,17 | -0,25 |
| UV 2 000h | 27,36 | -0,16 | -0,08 |
| UV 3 000h | 27,75 | -0,23 | -0,14 |
| | | | |
| | Flexalloy | | |
| | L | a | b |
| 0- näyte | 68,73 | -3,12 | 15,85 |
| UV 500h | 62,18 | 0,49 | 35,77 |
| UV 1 000h | 60,32 | 2,01 | 37,6 |
| UV 2 000h | 59,81 | 3,54 | 39,09 |
| UV 3 000h | 60,56 | 2,85 | 34,41 |

Tuloksien pohjalta laaditut graafiset kuvaajat (KUVIO 17 - 19) antavat numeerisia arvoja selkeämmän kuvan muutoksista ja niiden ailahtelevuudesta. On kuitenkin huomioitava, että kuvaajien asteikkojen luvut ovat hyvin tiheästi, joten muutokset vaikuttavat ensisilmäyksellä suuremmilta kuin ne oikeasti ovat ja osa ailahteluista menee normaalin hajonnan piiriin.



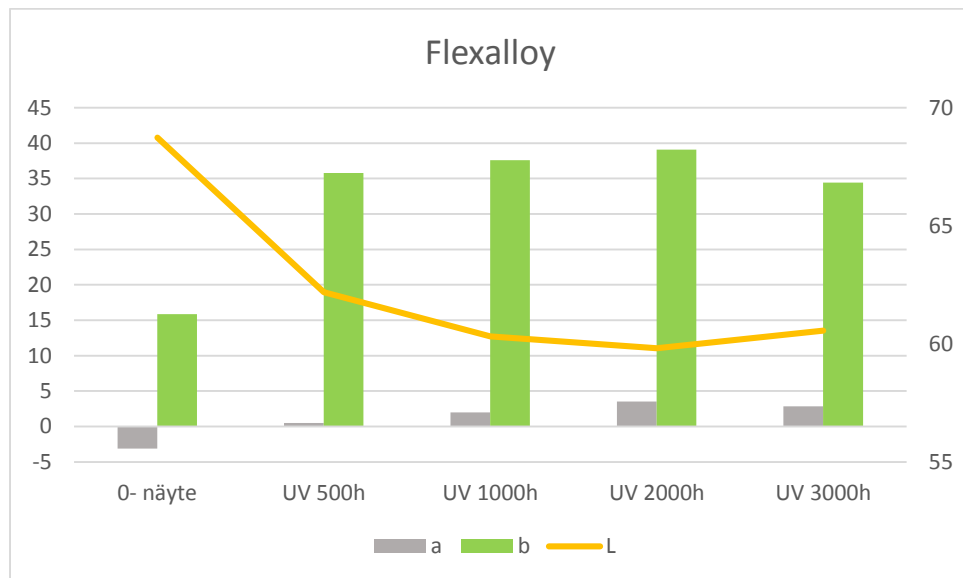
KUVIO 17. Lifoflexin värianalyysin tulokset.

Lifoflexin värimuutoksissa (a, b) ei juurikaan ole tapahtunut muutoksia UV-vanhennuksen myötä. Materiaalin vaaleus (L) on selkeästi kasvanut verrattaen alkutilanteeseen.



KUVIO 18. OnFlexin värianalyysin tulokset.

Suurin muutos OnFlexin kohdalla oli sinisyyden (b) muutos kohti punaisempaa sävyä jo ensimmäisten 500 tunnin kohdalla. Muutoin materiaalin arvoissa ei tapahtunut muutoksia UV- vanhennuksen vaikutuksesta.



KUVIO 19. Flexalloyn värianalyysin tulokset.

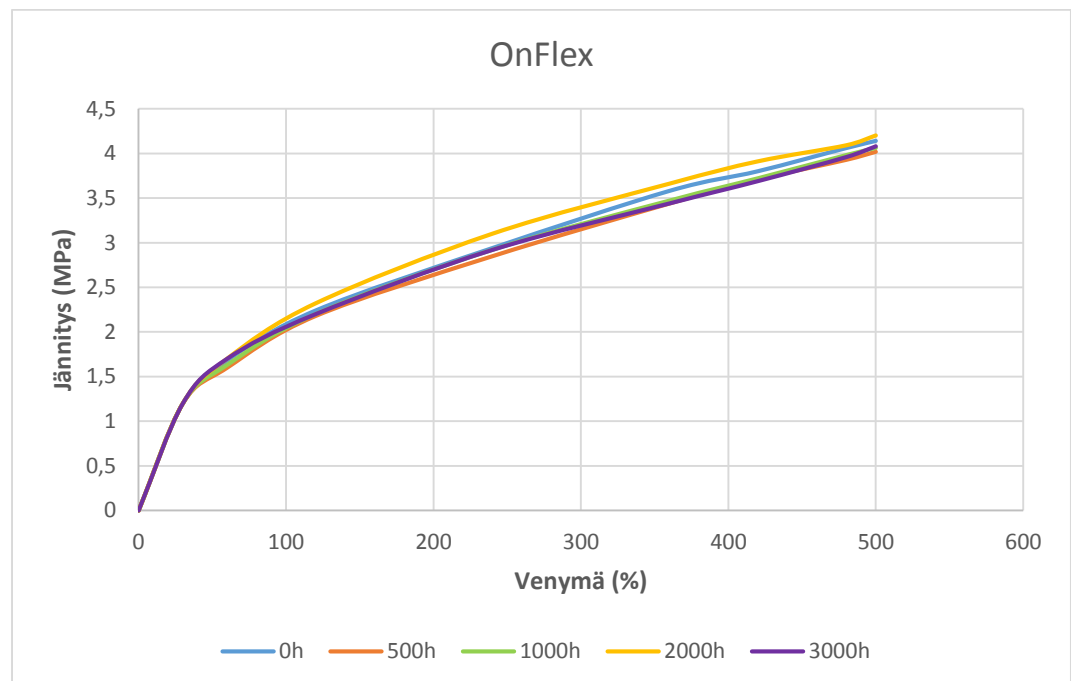
Flexalloyn kuvaaja on vastakohta edelliselle SEBS-materiaalien kuvaajille, sillä tässä tapauksessa kuvaajan palkit ovat ylöspäin materiaalin alkuperäisen vaalean värin vuoksi. Kuvaajasta havaitaan, että b- pylväs on määräävämpi verrattaen a- pylvääseen eli materiaali on selvästi väriltään

keltainen. Myös silmämääräistä havainnointia tukee kolorimetrin tulos (L), joka osoittaa että materiaali on tummunut koko ajan UV- vanhennuksen edetessä.

6.5 Vetokoe

Vetokokeeseen käytetyssä Shimadzu- vetokoneessa ei riittänyt kapasiteetti venyttämään kaikkia kappaleita murtolujuuteen asti, sillä vetäminen pysähtyi koneen ylärajaan. Näin ollen koesauvoille ei ole määritelty maksimivenyvyyttä. Tästä huolimatta saatujen tuloksien pohjalta voidaan nähdä UV- vanhennuksen on vaikutuksia materiaaleihin.

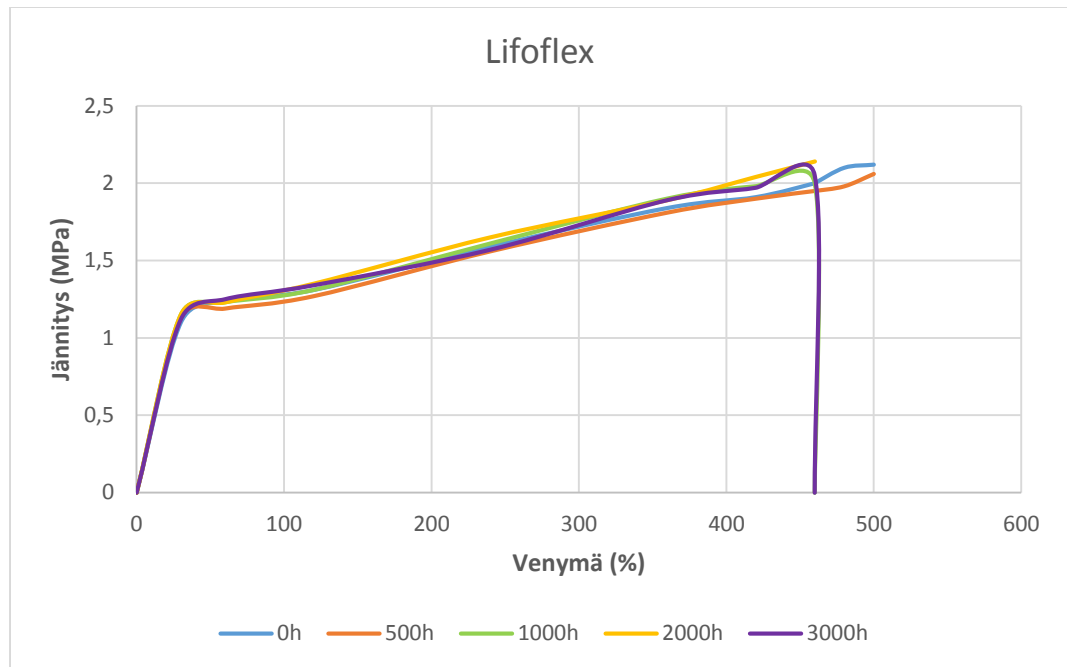
OnFlexin jännitysvenymäkäyrät ovat tasaisia (KUVIO 20), eikä yksikään koesauvoista mennyt poikki kokeen aikana. Tulosten pohjalta voidaan todeta, ettei UV- vanhennuksella ole merkittävää vaikutusta tämän materiaalin käyttäytymiseen.



KUVIO 20. OnFlexin jännitysvenymäkäyrä.

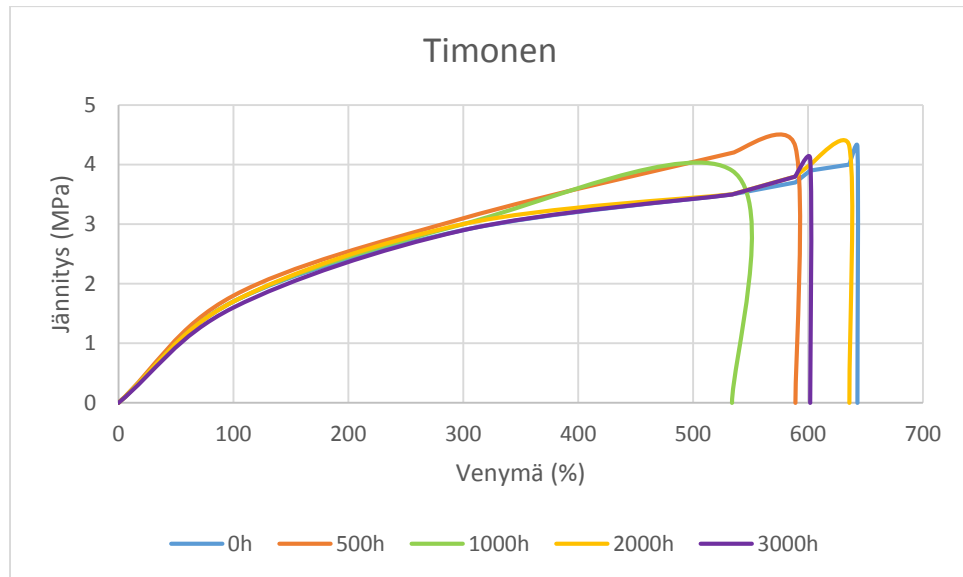
Verrattuna OnFlexiin, Lifoflexin tuloksissa oli enemmän hajontaa ja jokaisesta UV- vanhennetusta mittauserästä vähintään yksi koesauva meni poikki vetokokeen aikana ja kahdesta mittauserästä (1 000 h ja

3 000 h) kaikki koesauvat katkesivat. Jännitysvenymäkäyristä (KUVIO 21) voidaan nähdä, että Lifoflexin vetojännitys kasvaa hieman UV-vanhennuksen myötä, mutta sillä ei ole ollut merkittävää materiaalin venymään.



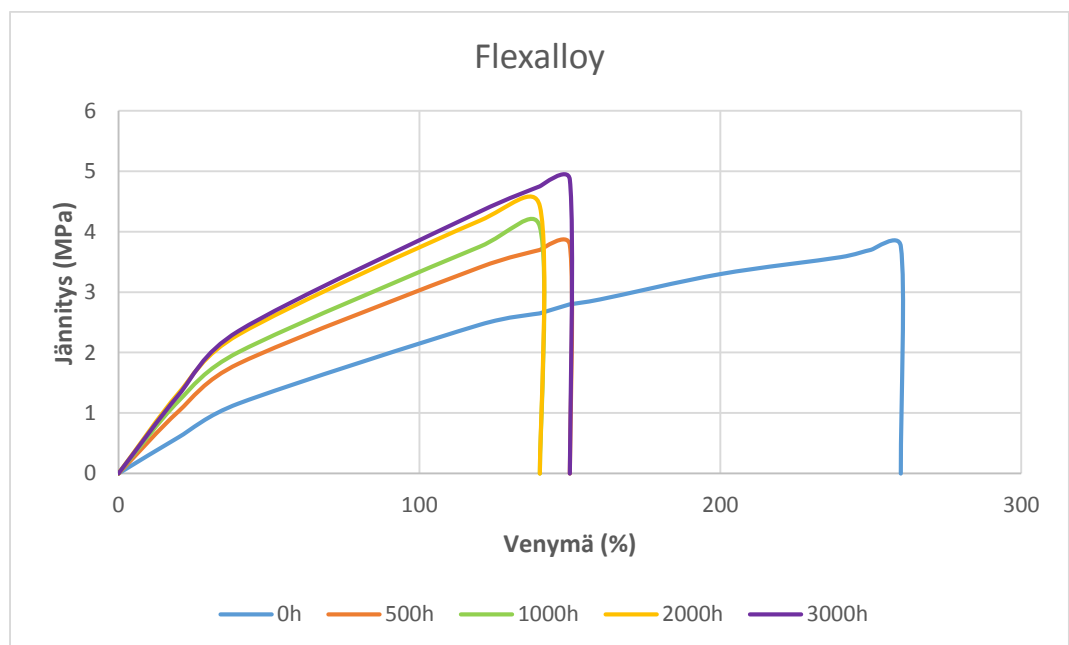
KUVIO 21. Lifoflexin jännitysvenymäkäyrä.

Timosen (2015) tekemien vetokokeiden pohjalta piirrettyssä jännitysvenymäkäyrässä (KUVIO 22) murtovenymien hajonnat ovat suuremmat, mutta murtolujuus pysyy koko ajan 4 MPa:n tienoilla. Tuloksista voidaan tulkinta jonkin asteista materiaalin ristosilloittumista UV-säteilyn vaikutuksesta, sillä 1 000 tunnin kohdalla murtovenymä on laskenut selvästi. Tämä voisi viitata ristosilloittumisen kautta tapahtuneeseen materiaalin jäykistymiseen. Seuraavien tuntien aikana murtovenymä on kuitenkin taas kasvanut, joten on myös mahdollista, että tuloksien normaali vaihtelu on aiheuttanut muutoksen murtovenymään 1 000 tunnin kohdalla. Kuvaajasta voidaan todeta samaa kuin kahdesta aiemmastakin, eli UV-vanhennuksella ei ole merkittäviä vaikutuksia materiaalin mekaanisiin ominaisuuksiin.



KUVIO 22. Timosen UV- vanhennettujen koesauvojen vetokokeen tulokset (Timonen 2015).

Sen sijaan Flexalloyn kohdalla muutokset jännitysvenymäkäyrällä (KUVIO 23) ovat selkeitä. Materiaalin venymä laski UV- vanhennuksen myötä huomattavasti ja vetojännitys sekä murtolujuus kasvoivat UV- vanhennuksen myötä tunti tunnilta suuremmiksi.



KUVIO 23. Flexalloyn jännitysvenymäkäyrä.

Vaikka PVC- pohjainen Flexalloy ei ole täysin verrannollinen SEBS- materiaaleihin, voidaan saatujen tuloksien pohjalta korostaa, kuinka suuri vaikutus UV- stabiilattoreilla on materiaalien mekaanisiin ominaisuuksiin.

6.6 Kovuuskoe

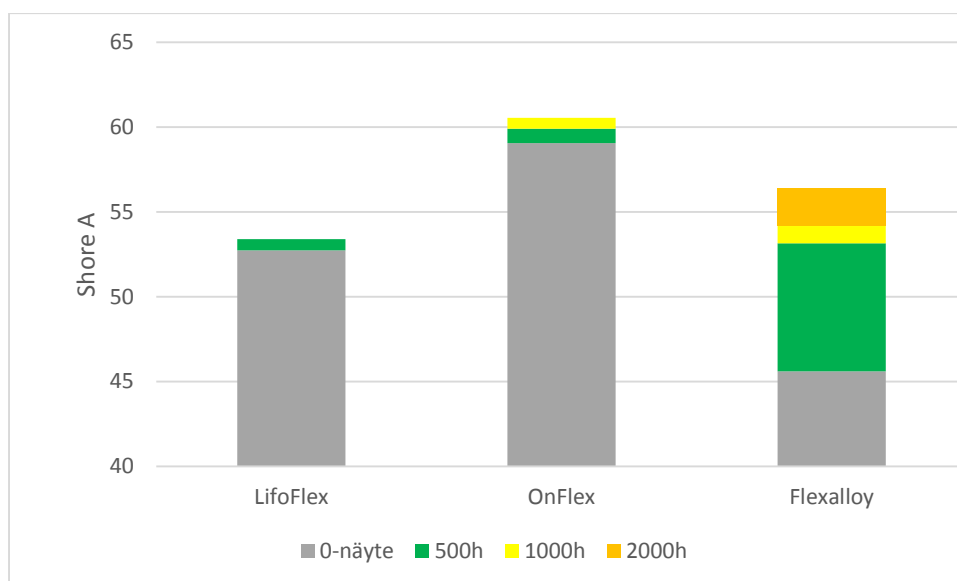
UV- valon vaikutuksen koesauvojen kovuuteen pystyi ennakoimaan jo etukäteen, sillä jo ensimmäisten 500 tunnin aikana SEBS-koesauvojen rasvamainen pinta muuttui mattaiseksi. Flexalloyn kohdalla koesauvojen pinnan kovuuden muutoksen ja selkeän kasvun havaitsi vielä paremmin.

Mittaustuloksetkin (TAULUKKO 5) tukevat silmämääräistä havainnointia, eli UV-vanhennuksella on vaikutusta termoelastien pinnan kovuuteen.

TAULUKKO 5. Shore A mittauspöytäkirja.

| | Lifoflex | | OnFlex | | Flexalloy | |
|------------------|----------|-------|--------|-------|-----------|-------|
| | 0s | 15s | 0s | 15s | 0s | 15s |
| 0- näyte | 68,62 | 52,74 | 74,86 | 59,06 | 60,12 | 45,6 |
| kh. | 9,58 | 0,73 | 5,61 | 0,63 | 7,34 | 1,13 |
| UV 500h | 68,84 | 53,4 | 78,4 | 59,92 | 69 | 53,16 |
| kh. | 2,54 | 0,58 | 5,85 | 0,64 | 3,82 | 1,41 |
| UV 1 000h | 71,4 | 53,24 | 76,08 | 60,56 | 70,12 | 54,32 |
| kh. | 4,73 | 0,66 | 6,19 | 0,65 | 4 | 1,11 |
| UV 2 000h | 68,48 | 54,3 | 75,04 | 60,2 | 69,2 | 56,48 |
| kh. | 2,99 | 0,76 | 3,87 | 0,65 | 3,25 | 1,9 |
| UV 3 000h | 70,8 | 54,36 | 72,84 | 60,12 | 69,68 | 55,96 |
| kh. | 3,71 | 0,57 | 2,93 | 0,6 | 3,46 | 1,27 |

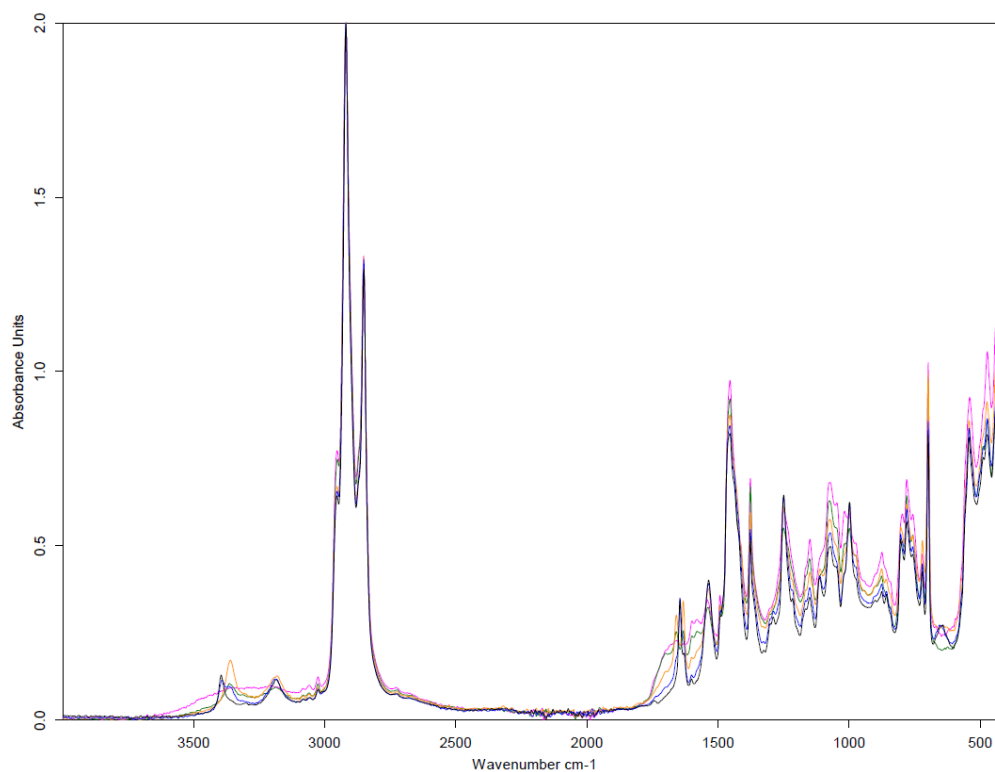
Pinnan kovuuden kasvua havainnoi kuvio 24, josta ilmenevät myös materiaalien eroavaisuudet. SEBS- materiaalien kovuuden kasvaminen on tasaista ja hyvin pientä verrattuna Flexalloyhin, jonka kohdalla pinnan kovuus kasvoi kaiken kaikkiaan noin 10 yksikköä suuremmaksi. Kaikkien materiaalien kohdalla suurimmat muutokset kovuudessa ovat tapahtuneet ensimmäisten 500 vanhennustunnin kohdalla.



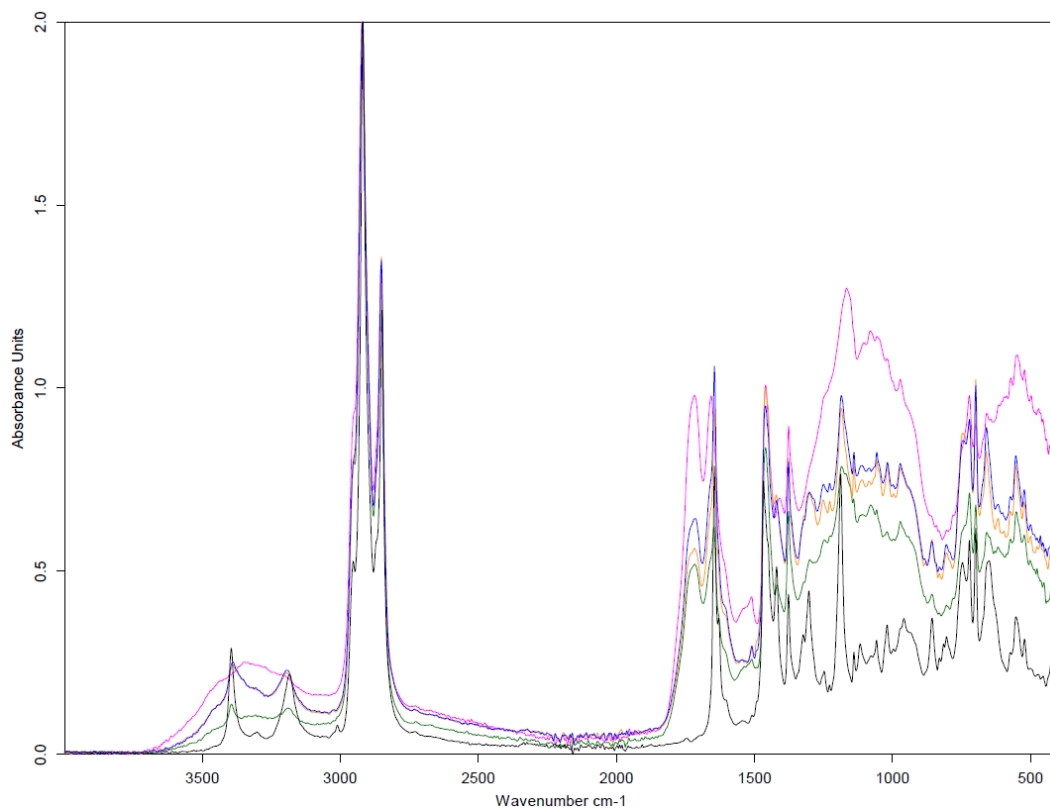
KUVIO 24. Shore A tulokset.

6.7 FTIR – infrapunaspektrometria

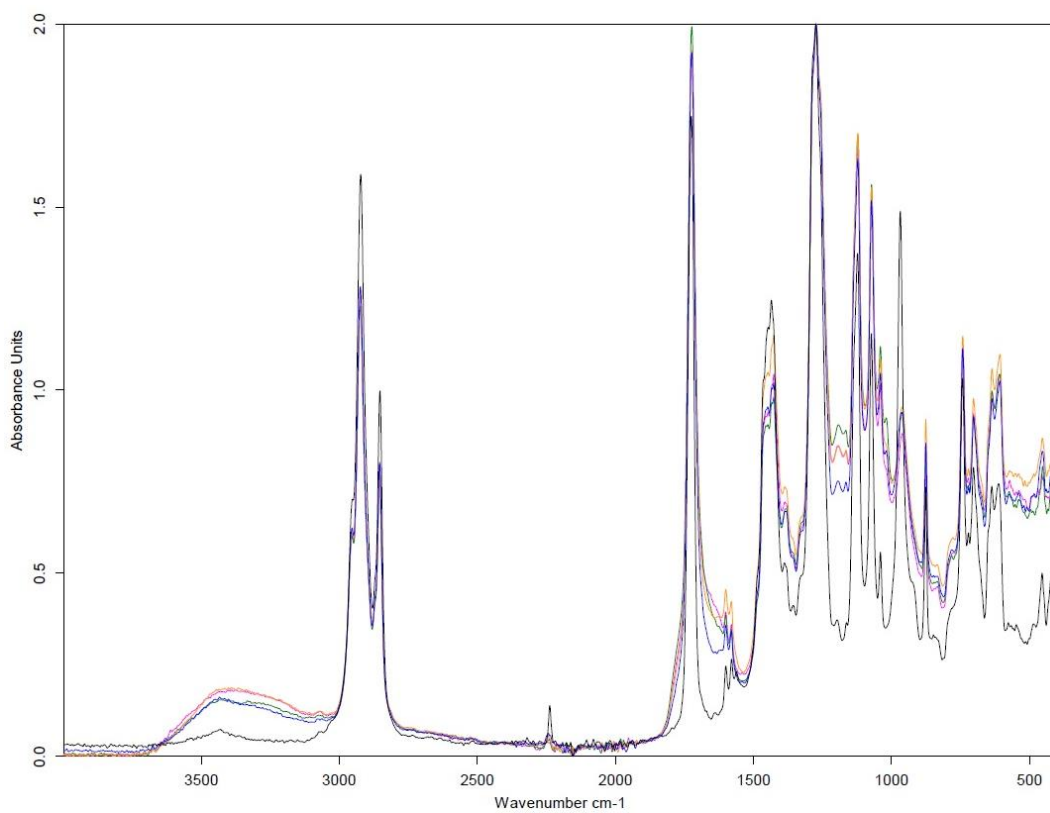
Kuvioissa 25 - 27 on esitelty materiaalikohtaisesti UV- vanhennuksen vaikutukset koesauvojen pintakerrokseen FTIR- spektrien avulla. Kuvioissa musta viiva kuvastaa 0- näytettä, sininen 500, oranssi 1 000, vihreä 2 000 ja vaaleanpunainen 3 000 tuntia.



KUVIO 25. LifoFlexin FTIR- spektri koekappaleiden pinnalta.



KUVIO 26. OnFlexin FTIR- spektri koekappaleiden pinnalta.



KUVIO 27. Flexalloyn FTIR- spektri koekappaleiden pinnalta.

FTIR-spektrien tulkinnassa erityistä huomiota kiinnitettiin hapettumista kuvaavien karbonyyliryhmien muodostumiseen, jotka ilmenevät spektrissä erittäin voimakkaana piikkinä aallonpituuden ollessa noin 1700 cm^{-1} (WebSpectra 2015).

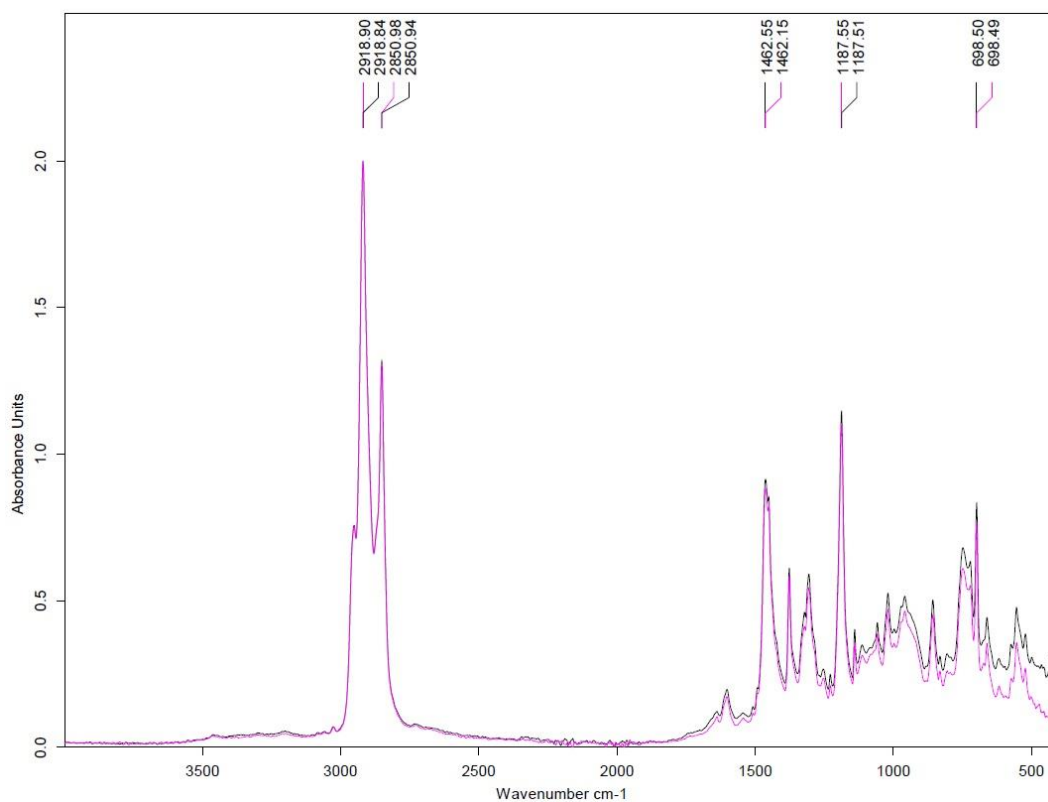
Molempien SEBS-materiaalien spektreissä ilmenee muutoksia 1700 cm^{-1} :n tietämillä, jolloin voidaan olettaa, että koekappaleiden pinnoilla on tapahtunut hapettumista UV- säteilyn vaikutuksesta. OnFlexin kohdalla absorptiokäyrän intensiteetti on huomattavasti voimakkaampi, jolloin myös hapettuminen on ollut voimakkaampaa.

Flexalloyn FTIR- spektrissä on voimakas piikki 1725 cm^{-1} :n kohdalla jo 0-näytteessä ja UV- vanhennuksen myötä piikin absorptio hieman voimistui. Merkittävin muutos materiaalin kohdalla tapahtui aaltoluvun 2250 cm^{-1} :n tienoilta. Piikin absorptio heikkeni jo 500 tunnin jälkeen ja piikki katosi kokonaan 2 000 tunnin kohdalla. Nitriliin aaltoluku on $2260 - 2210\text{ cm}^{-1}$, jolloin ilmiö viittaisi nitriliin hajoamiseen (Table of Characteristic IR Absorptions 2015).

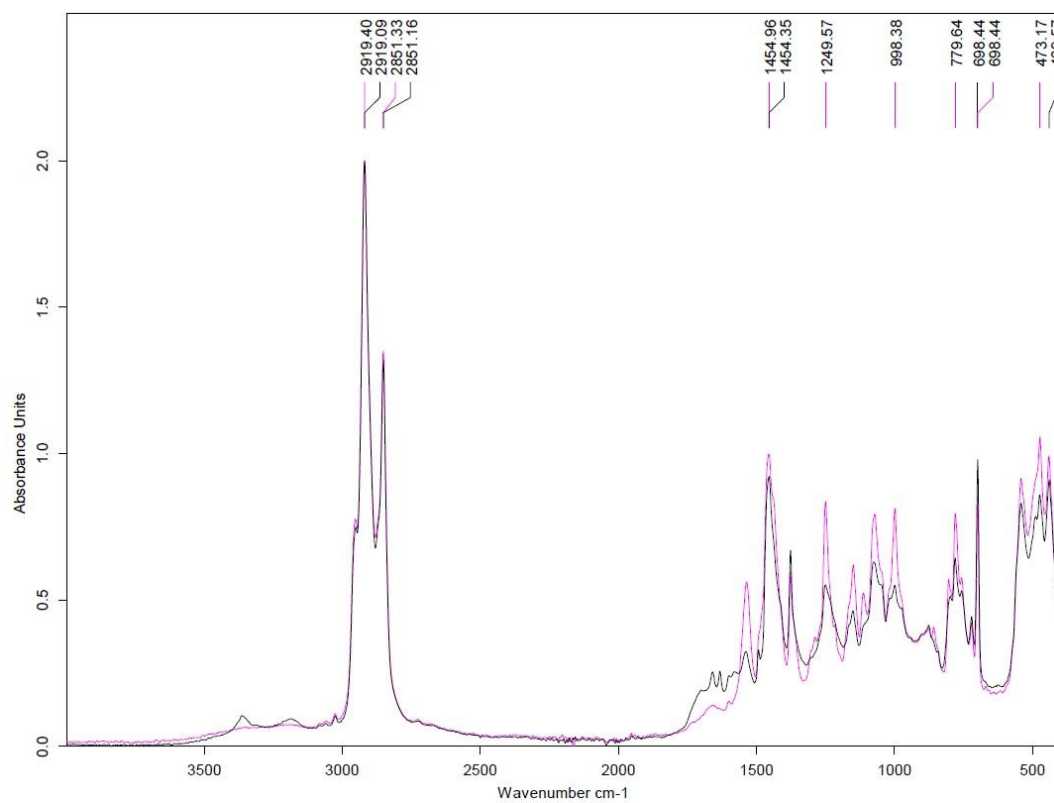
Kaikkien materiaalien spektreihin muodostui UV- vanhennuksen aikana koko ajan voimistuva, leveä piikki välille $3200 - 3600\text{ cm}^{-1}$, joka ilmentää alkoholien ja fenolien OH- eli hydroksyyliiryhmän venymistä (Bacher 2002).

Kaiken kaikkiaan materiaalien reagoiminen UV- vanhennukseen on ollut hyvin tasaista, eikä materiaalien kemiallisissa rakenteissa ole PVC/NBR-seoksen nitriliin hajoamisen lisäksi ilmennyt muita merkittäviä muutoksia.

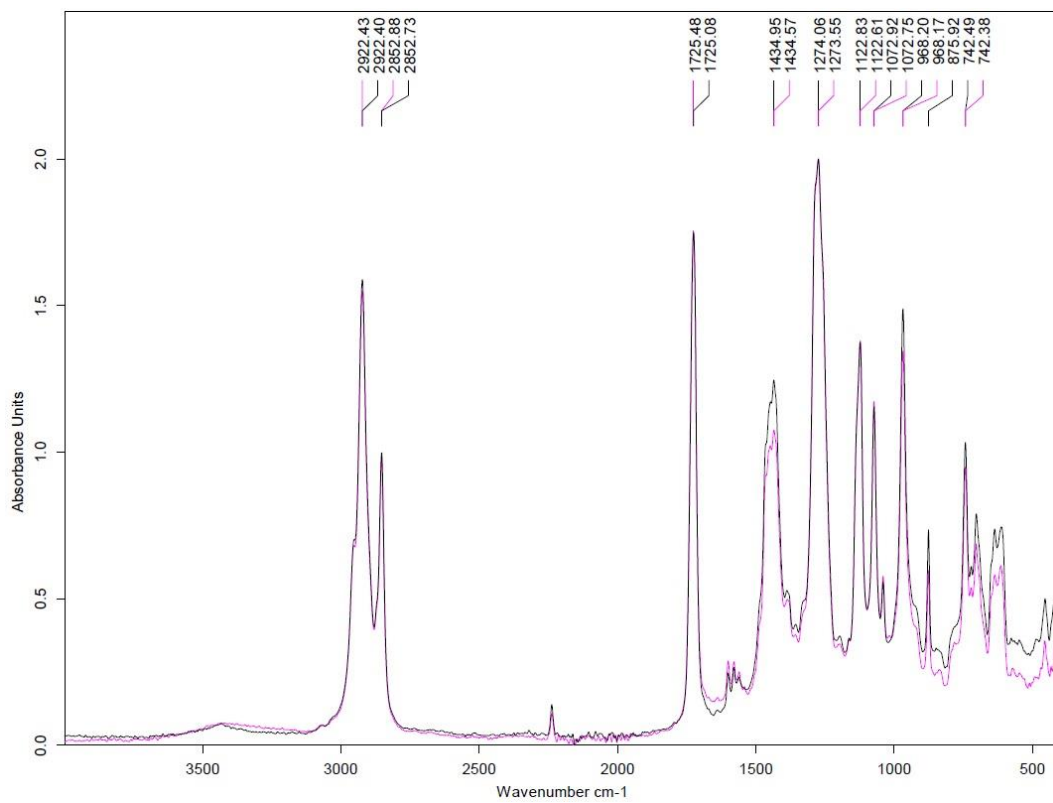
UV- vanhennuksen edetessä tutkittiin myös materiaalien sisäosia mahdollisten muutosten varalta. Kuvioihin 28 - 30 on kerätty materiaalikohtaisesti näiden mittauksien FTIR- spektrit, joissa musta spektri kuvaa 0- näytteen sisäosaa ja vaaleanpunainen spektri 3000 tuntia UV- vanhentuneen koesauvan sisäosaan. Kuvioista nähdään, että spektrit täsmäävät hyvin ja näin ollen voidaan vahvistaa, että UV- säteilyn vaikutukset eivät ole ulottuneet pintaa syvemmälle.



KUVIO 28. OnFlexin FTIR- spektri koekappaleiden sisäosasta.



KUVIO 29. Lifoflexin FTIR- spektri koekappaleiden sisäosasta.



KUVIO 30. Flexalloyn FTIR- spektri koekappaleiden sisäosasta.

7 YHTEENVETO

Erilaisia pehmitin- ja lisäaineita on nykyisin markkinoilla laidasta laitaan, mikä on lisännyt polymeerimateriaalien käyttömahdollisuuksia ja sovelluskohteita. Runsaan tarjonnan vuoksi tulee helposti valittua sattumanvaraisesti pehmitin-/lisäaineita useiden vaihtoehtojen joukosta sen syvemmin miettimättä seurauksia, jolloin puutteet ilmenevät vasta käyttövaiheessa erilaisina ongelmina. Tämän vuoksi olisi hyvä muistaa, että lyhytkin harkinta materiaalien valinnassa voi auttaa ehkäisemään ongelmia ja olla taloudellisesti kannattavaa.

Käyttöolosuhteiden osalta erityisesti UV-säteilyn vaikutuksien pohdinta on tärkeää. Opinnäytetyön kokeellisen osuuden pohjalta korostuu, että UV-stabiliaattoreiden lisääminen on välttämätöntä olosuhteissa, joissa tuote voi altistua UV-säteilylle lyhyitäkin aikoja. Kokeellisessa osuudessa SEBS-materiaalit eivät UV-suojauksen ansiosta kärsineet vanhennuksen aikana, kun taas UV-suojaamattomasta PVC/NBR-seoksesta valmistettua tuotetta ei tuloksiin perustuen tulisi käyttää missään, missä se voi altistua UV-säteilylle. Vaikka UV-säteilyn vaikutukset eivät ulottuneet pintakerroksia syvemmälle, ovat muutokset kuitenkin niin selviä, että stabilaattorien käyttäminen on järkevää ja perusteltua.

Tuotteiden valmistuksessa on alusta alkaen syytä pohtia sovelluskohtaisesti, kuinka valmistaa tuotetta tullaan hyödyntämään ja millaisissa olosuhteissa. Näin eri tekijöiden pohjalta voidaan priorisoida tiettyjä ominaisuuksia tärkeysjärjestykseen, koska kompromisseille on jätettävä varaa, sillä kaikki halutut ominaisuudet saavutetaan täydellisesti hyvin harvoin.

Työn teoreettisessa osuudessa ilmenee lisäaineiden valinnan haasteet öljypohjaisten pehmitinaineiden osalta. Tämän pohjalta voidaan vain arvioida kuinka moniulotteista lisäaineiden valinta on kokonaisuudessaan. Tätä tukee myös kokeelliset tulokset, joiden pohjalta voidaan havaita, että samaa materiaaliluokitusta edustavat materiaalit poikkeavat aina ominaisuuksiltaan erilaisten pehmitin- ja lisäaineiden vuoksi.

SEBS ja PVC/NBR olivat lähtökohtaisestikin jo niin erilaisia materiaaleja, että todennäköisesti niiden alkuperäisetkin käyttötarkoitukset kohdistuvat erilaisiin olosuhteisiin. Tältä osin työssä korostuu myös termoelastomeerien monipuolisuus sekä useat erilaiset käyttömahdollisuudet.

On tärkeää ymmärtää työssä esitetyt syyt saatuihin tuloksiin, eikä tehdä tulosten pohjalta päätelmiä siitä, mikä materiaali on hyvä ja mikä ei. Tavoitteena oli myös herätellä ajatusta siitä, etteivät yksinkertaisen tuntuiset asiat ole aina niin yksiselitteisiä.

LÄHTEET

PAINETUT LÄHTEET

Brazel, C. S. & Rosen, S. L. 2012. Fundamental principles of polymeric materials. 3. painos. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons.

Hofmann, W. 1996. Rubber technology handbook. München: Hanser.

Järvinen, P. 2008. Uusi muovitieto. Porvoo: Muovifakta Oy.

Kurri, V., Malén, T., Sandell, R. & Virtanen, M. 2008. Muovitekniikan perusteet. 4. painos. Helsinki : Opetushallitus.

Lindberg, L., Järvelä, P. & Törmälä, P. 1983. Polymeeritiede ja muoviteknologia. Osa 2. 5. painos. Helsinki: Otatieto.

Seppälä, J. 1999. Polymeeritekniikan perusteet. 3. painos. Helsinki: Otatieto.

Strong, A. B. 2006. Plastics: materials and processing. 3. painos. Upper Saddle River, New Jersey: Pearson Prentice Hall.

Suomen Standardisoimisliitto SFS. 2009. ISO 815-1.

Tammela, V. 1990. Polymeeritiede ja muoviteknologia. Osa III. Helsinki: Otatieto.

SÄHKÖISET LÄHTEET

Babanalbandi, A., Saremi, K., SHakeri, A. & Tabarsa T. 2012. Epoxidation of Soybean Oil. Annals of biological research 2012: Volume 3: Issue 9. [viitattu 13.4.2015.] Saatavissa: <http://scholarsresearchlibrary.com/ABR-vol3-iss9/ABR-2012-3-9-4254-4258.pdf>

Bacher, A. 2002. Infrared Spectroscopy. [viitattu 25.9.2015.] Saatavissa: <http://www.chem.ucla.edu/~bacher/spectroscopy/IR1.html>

Brydson, J. A. 1995. Thermoplastic Elastomers: Properties and Applications. Rapra review reports. No. 81/vol. 7. [viitattu 23.4.2015.]

Saatavissa:

https://books.google.fi/books?id=dp8tUssbLx0C&printsec=frontcover&hl=fi&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false

Cheremisinoff, N. P. 1993. Elastomer Technology Handbook. [viitattu 18.3.2015.] Saatavissa:

https://books.google.fi/books?id=MlrMA1qrOHAC&printsec=frontcover&hl=fi&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false

Drobny, J. 2007. Handbook of thermoplastic elastomers. [viitattu 18.3.2015.] Saatavissa:

https://books.google.fi/books?id=cIDRAgAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=fi&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false

Duffon, P.W. 2001. Thermoplastic Elastomers Market. [viitattu 28.8.2015.] Saatavissa:

<https://books.google.fi/books?id=3f4ZGwBRvJQC&printsec=frontcover&hl=fi#v=onepage&q&f=false>

Ebewele, R. O. 2000. Polymer Science and Technology. [viitattu 24.4.2015.] Saatavissa:

https://books.google.fi/books?id=2Xfe3G8g1loC&printsec=frontcover&hl=fi&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false

Eurochem Engineering. 2015. Epoxidation of soybean oil to obtain ESBO. [viitattu 13.4.2015]. Saatavissa:

<http://www.eurochemengineering.com/Epoxidation-of-soybean-oil-to-obtain-ESBO.aspx#Literature>

Grand View Research, Inc. 2015. Thermoplastic Elastomers Market Revenue Will Grow To \$19.76 Billion By 2022: New Report By Grand View Research, Inc. [viitattu 28.8.2015]. Saatavissa:

<http://globenewswire.com/news-release/2015/08/18/761505/10146377/en/Thermoplastic-Elastomers-Market-Revenue-Will-Grow-To-19-76-Billion-By-2022-New-Report-By-Grand-View-Research-Inc.html>

Heinikäinen, A. 2012. Öljyntuotannon ja ei-tavanomaisen öljyntuotannon reologia. Lappeenrannan teknillinen yliopisto, teknillinen tiedekunta.

Opinnäytetyö. [viitattu 31.1.2015.] Saatavissa:

<https://www.doria.fi/bitstream/handle/10024/78695/Kandidaatinty%C3%B6%20-%20Aki%20Heinikainen.pdf?sequence=3>

Hughes, L. A. & Licari, J. L. 1990. Handbook of Polymer Coatings for Electronics: Chemistry, Technology and Applications. [viitattu 21.9.2015.]

Saatavissa:

https://books.google.fi/books?id=QbE7AAAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=fi&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false

IARC. 2015. Chlorinated paraffins. IARC monographs volume 48. [viitattu 1.5.2015]. Saatavissa:

<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol48/mono48-7.pdf>

Järvelä, P. 2009. Silikonit ja termoelastit. [viitattu 16.3.2015]. Saatavissa:

<https://www.tut.fi/ms/muo/kumi-instituutti/seminaarit/syksy2009/jarvela.pdf>

Konica Minolta. 2003. Precise Color Communication. [viitattu 16.4.2015].

Saatavissa:

http://www.konicaminolta.eu/fileadmin/content/eu/Measuring_Instruments/4_Learning_Centre/C_APRECISE_COLOR_COMMUNICATION/pcc_english_13.pdf

Lynch, T. R. 2007. Process Chemistry of Lubricant Base Stocks. [viitattu 9.4.2015.] Saatavissa:

https://books.google.fi/books?id=aKMevyFqe5kC&printsec=frontcover&hl=fi&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false

Muovimuotoilu. 2015. Ruiskuvalu. [viitattu 17.3.2015]. Saatavissa:

<http://www.muovimuotoilu.fi/content/view/150/214/>

Niskala, J. 2005. Mistä synteettiset öljyt valmistetaan? Tiede- lehti 02/2005. [viitattu 22.4.2015.] Saatavissa:

http://www.tiede.fi/artikkeli/kysy/mista_synteettiset_oljyt_valmistetaan

Opetushallitus. 2015. Laboratorioanalyysit. [viitattu 16.4.2015.]

Saatavissa:

http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/analyysimenetelmat_5-4_infrapunaskpektrometria.html

Polyko. 2009. Polymeerimateriaalien perusteet. [viitattu 16.4.2015.]

Saatavissa:

https://www.tut.fi/ms/muo/polyko/materiaalit/TTY/Perus/PPDF/Polymeerimateriaalienperusteet_30_1_2009.pdf

Polyko. 2010. Polymeerimateriaalien perusteet 2. [viitattu 28.5.2015.]

Saatavissa:

https://www.tut.fi/ms/muo/polyko/materiaalit/TTY/Perus/Polymeerimateriaalien_perusteet_osa2.pdf

PolyOne GLS. 2015. Frequently Asked TPE Questions. [viitattu

28.8.2015.] Saatavissa: http://www.glstpes.com/resources_faqs.php

Pritchard, G. 2012. Plastics Additives: An A-Z reference. [viitattu 9.4.2015.]

Saatavissa:

<https://books.google.fi/books?id=8BztCAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=fi#v=onepage&q&f=false>

Prospector. 2015. ISO 868 Test Standard Explained. [viitattu 26.3.2015.]

Saatavissa:

http://www2.ulprospector.com/property_descriptions/ISO868.asp

Ruuskanen, O. 2014. Vulkanointikemikaalikoostumuksen määrittäminen

DSC:llä. Tampereen ammattikorkeakoulu. Kemiantekniikan opinnäytetyö.

[viitattu 25.9.2015.] Saatavissa:

https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/77694/Ruuskanen_Otto.pdf?sequence=3

Speight, J. G. 2015. Handbook of Petroleum Product Analysis. [viitattu

9.4.2015.] Saatavissa:

https://books.google.fi/books?id=kwx9BgAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=fi&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false

Struktol. 2015. Plasticizers. [viitattu 30.3.2015.] Saatavissa:
<http://www.struktol.com/pdfs/Pg%2046-49%20-%20Plasticizers.pdf>

Teboil. 2013. Perusöljytyypit. [viitattu 31.3.2015.] Saatavissa:
<http://www.teboil.fi/tuotteet/voiteluaineet/yleista-voiteluaineista/perusoljytyypit/>

Timonen, T. 2015. Termoelastomeerien kierrätys. Lahden ammattikorkeakoulu, Tekniikan ala. Opinnäytetyö. [viitattu 24.9.2015.] Saatavissa: <https://www.theseus.fi/handle/10024/91806>

University of Colorado at Boulder, Department of Chemistry and Biochemistry. 2015. Table of Characteristic IR Absorptions. [viitattu 24.9.2015.] Saatavissa:
<http://orgchem.colorado.edu/Spectroscopy/specttutor/irchart.html>

WebSpectra. 2015. Introduction to IR Spectra. [viitattu 8.9.2015.] Saatavissa: <http://www.chem.ucla.edu/~webspectra/irintro.html>

Westernstatesoil. 2015. What is white oil? [viitattu 21.9.2015.] Saatavissa:
http://www.westernstatesoil.com/productsPDF/pdf_012210/what%20is%20white%20oils.pdf

Wypych, G. 2013. Handbook of Plasticizers. [viitattu 9.4.2015.] Saatavissa:
https://books.google.fi/books?id=LPw7WW9MY6QC&printsec=frontcover&hl=fi&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false

JULKAISEMATTOMAT LÄHTEET

Järvelä, P. & Heikkinen, R. 2005. DSC differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri. Laboraatio-ohje.

Järvelä, P. & Heikkinen, R. 2008. Kapillaarireometri. Laboraatio-ohje.

LIITTEET

LIITE 1. LIFOFLEXIN DATASHEET.

LIITE 2. ONFLEXIN DATASHEET.

LIITE 3. FLEXALLOYN DATASHEET.

LIITE 4. ONFLEX DSC- KÄYRÄT: NEITSEELLINEN JA 500 TUNTIA UV-
VANHENNETTU.

LIITE 5. ONFLEX DSC- KÄYRÄT: 1 000 JA 2 000 TUNTIA UV-
VANHENNETTU.

LIITE 6. ONFLEX DSC- KÄYRÄ: 3 000 TUNTIA UV- VANHENNETTU.

LIITE 7. LIFOFLEX DSC- KÄYRÄT: NEITSEELLINEN JA 500 TUNTIA
UV- VANHENNETTU.

LIITE 8. LIFOFLEX DSC- KÄYRÄT: 1 000 JA 2 000 TUNTIA UV-
VANHENNETTU.

LIITE 9. LIFOFLEX DSC- KÄYRÄ: 3 000 TUNTIA UV- VANHENNETTU.

LIITE 10. FLEXALLOY DSC- KÄYRÄT: NEITSEELLINEN JA 500 TUNTIA
UV- VANHENNETTU.

LIITE 11. FLEXALLOY DSC- KÄYRÄT: 1 000 JA 2 000 TUNTIA UV-
VANHENNETTU.

LIITE 12. FLEXALLOY DSC- KÄYRÄ: 3 000 TUNTIA UV-
VANHENNETTU.

LIITE 1. ONFLEXIN DATASHEET.



OnFlex™ S FR 60A-3E1923

GLS Thermoplastic Elastomers - Thermoplastic Elastomer

Friday, January 11, 2013

| General Information | | | |
|---|---|---|---------------------------|
| Product Description | | | |
| OnFlex™-S FR thermoplastic elastomer compounds are based on hydrogenated styrenic block copolymers. This range of compounds are specially flame retarded with a highly effective, RoHS compliant halogen based flame retardant system. Furthermore, OnFlex™-S FR compounds offer excellent mechanical properties, good elevated temperature compression set performance, very wide hardness range and good processability. This OnFlex S FR is specially developed for elevated oil resistance. | | | |
| General | | | |
| Generic Name | • Thermoplastic Elastomer (TPE) | | |
| Material Status | • Proprietary and/or Private | | |
| Availability | • Africa & Middle East • Asia Pacific | • Europe • North America | • South America |
| Features | • Flame Retardant • Halogenated | | |
| Uses | • Automotive Applications • Business Equipment | • Electrical/Electronic Applications • General Purpose | • Industrial Applications |
| RoHS Compliance | • RoHS Compliant | | |
| Forms | • Pellets | | |
| Processing Method | • Injection Molding | | |
| ASTM & ISO Properties ¹ | | | |
| Physical | Nominal Value | Unit | Test Method |
| Density | 1.20 | g/cm ³ | ISO 1183 |
| Elastomers | Nominal Value | Unit | Test Method |
| Tensile Stress (100% Strain) | 1.95 | MPa | ISO 37 |
| Tensile Stress (300% Strain) | 2.84 | MPa | ISO 37 |
| Tensile Stress (Break) | 4.50 | MPa | ISO 37 |
| Tensile Elongation (Break) | 400 | % | ISO 37 |
| Tear Strength | 23 | kN/m | ISO 34-1 |
| Compression Set | | | ISO 815 |
| 23°C, 72.0 hr | 22 | % | |
| 70°C, 22.0 hr | 43 | % | |
| Hardness | Nominal Value | Unit | Test Method |
| Shore Hardness (Shore A) | 60 | | ISO 868 |
| Aging | Nominal Value | Unit | Test Method |
| Change in Tensile Strength in Air (136°C, 168 hr) | 110 | % | UL 157 §11 |
| Change in Ultimate Elongation in Air (136°C, 168 hr) | 110 | % | UL 157 §11 |
| Change in Ultimate Elongation 23°C, 70 hr, in IRM 903 Oil | 75 | % | UL 157 §11 |
| Change in Tensile Strain at Break 23°C, 70 hr, in IRM 903 Oil | 66 | % | UL 157 §11 |
| Change in Shore Hardness (23°C, 70 hr, in IRM 903 Oil) | 10 | | UL 157 §11 |
| Change in Volume (23°C, 70 hr, in IRM 903 Oil) | 25 | % | UL 157 §11 |
| Flammability | Nominal Value | Unit | Test Method |
| Burning Rate | < 100 | mm/min | FMVSS 302 |

Copyright © 2010 - IDES - The Plastics Web ®

The information presented on this data sheet was acquired by IDES from the producer of the material. IDES makes substantial efforts to assure the accuracy of this data. However, IDES assumes no responsibility for the data values and strongly encourages that upon final material selection, data points are validated with the material supplier.

IDES - The Plastics Web ®


800-788-4668 or 307-742-9227 | www.ides.com

LIITE 2. LIFOFLEXIN DATASHEET.



Lifoflex UV FLAM 60700-2

| | | |
|----------------|----------------------|--|
| General | Base material | TPE - SEBS |
| | Bonding to | PP /PE |
| | Characteristics | Halogen free flame retardant thermoplastic elastomer |
| | Recycling | 100% recyclable |
| | Service temperatures | -50°C to 100°C |

| | | | | |
|-------------------|---|---|----------|--|
| Properties | Hardness 3 sec. | Shore A | 60 ± 3 | DIN 53505-A |
| | Density | g/cm ³ | 1,10 | DIN EN ISO 1183-1 (A) |
| | Tensile strength | MPa | 2,6 | DIN 53504 S2 - cross |
| | Elongation at break | % | 630 | DIN 53504 S2 - cross |
| | Compression set 23°C / 22 h 70°C / 22 h | % | - | DIN ISO 815 |
| | | % | - | |
| | Flammability rating 3,0 mm 1,5 mm | | V0 V0 | UL 94  |
| | | Glowing wire test 1,6 mm; 650°C 1,6 mm; 850°C | | |
| | MFR 200° / 5 kg | g / 10 min | 2 | DIN EN ISO 1133 |

Processing The material has excellent processing characteristics and can be processed using standard injection moulding machines

| | Injection Moulding | Extrusion |
|--------------------------|----------------------------|--------------|
| Cylinder Temperatures °C | 180°C – 240°C | 180°C -220°C |
| Predrying | 2 – 3 hours at 70°C – 80°C | |

Date: 17.06.2013

The information contained in this data sheet is based on our present knowledge. Pigments and additives can change the values. They must not be construed as specification limits or as a guarantee for specific properties. The processor is responsible to test the suitability of the material for his specific application.

LIFOFLEX® · LIFOCORK® · LIFOLIT® · LIFOPRENE® · LIFOBATCH®

Müller Kunststoffe GmbH
Grünwaldstr. 13
D-96215 Lichtenfels
Tel.: +49 (0) 9571 / 94 89 4 - 0
Fax: +49 (0) 9571 / 94 89 4 - 90

info@mueller-kunststoffe.com
www.mueller-kunststoffe.com

LIITE 3. FLEXALLOYN DATASHEET.



Friday, October 09, 2015

Flexalloy® OR 9800-45

Teknor Apex Company - Polyvinyl Chloride Elastomer

Units SI

Action

Legend (Open)



General Information

| General | | | |
|-------------------|------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| Material Status | ● Commercial: Active | | |
| Availability | ● Africa & Middle East | ● Europe | ● North America |
| | ● Asia Pacific | ● Latin America | |
| Features | ● Oil Resistant | | |
| | | ● Ultra High Molecular Weight | |
| Uses | ● Footwear | ● Power/Other Tools | ● Tubing |
| | ● Gaskets | ● Seals | ● Wire & Cable Applications |
| | ● Hose | ● Tool/Tote Box | |
| RoHS Compliance | ● RoHS Compliant | | |
| Forms | ● Pellets | | |
| Processing Method | ● Injection Molding | | |

ASTM & ISO Properties ¹

| Physical | Nominal Value | Unit | Test Method |
|---|---------------|-------------------|-------------|
| Specific Gravity | 1.10 | g/cm ³ | ASTM D792 |
| Melt Mass-Flow Rate (MFR) (230°C/2.16 kg) | 30 | g/10 min | ASTM D1238 |
| Mechanical | Nominal Value | Unit | Test Method |
| Tensile Strength (Break) | 5.72 | MPa | ASTM D638 |
| Tensile Elongation (Break) | 360 | % | ASTM D638 |
| Elastomers | Nominal Value | Unit | Test Method |
| Compression Set (70°C, 22 hr) | 36 | % | ASTM D395 |
| Hardness | Nominal Value | Unit | Test Method |
| Durometer Hardness (Shore A, 15 sec) | 45 | | ASTM D2240 |
| Thermal | Nominal Value | Unit | Test Method |
| Continuous Use Temperature | 90.0 | °C | ASTM D794 |
| Brittleness Temperature | -51.0 | °C | ASTM D746 |

Additional Information

Elongation Retention , Oil Immersion, ASTM #3 oil, 125°C, 7 days: 73%
 Tensile Strength Retention , Oil Immersion, ASTM #3 oil, 125°C, 7 days: 110%
 Swell, Oil Immersion, ASTM #3 oil, 125°C, 7 days: 1.3%
 Dynamic Heat Stability, 205°C: >60 min

Notes

¹ Typical properties: these are not to be construed as specifications.

Revision Date: 12/12/2013

Copyright ©, 2015 UL IDES

Teknor Apex Company Corporate Headquarters

In U.S. for Vinyls, TPEs, Nylons,
Bioplastics,
Specialty Compounds and
Colorants.
505 Central Avenue
Pawtucket, Rhode Island 02861
U.S.

Phone: 401-725-8000
 Fax: 401-725-8095
 Toll Free (U.S. only)
 800-556-3864

www.teknorapex.com
 info@teknorapex.com

Teknor Apex U.K. Ltd.

Tat Bank Road
 Oldbury, West Midlands B69 4NH
 England

Phone: (44) 121-665-2100
 Fax: (44) 121-544-5530

www.teknorapex.com
 etpsales@teknorapex.co.uk

Teknor Apex (Suzhou) Advanced Polymer Compounds Co. Pte. Ltd.

No. 78 Ping Sheng Road
 Suzhou Industrial Park
 Jiangsu, China 215126

Phone: (86) 512-6287-1550
 Fax: (86) 512-6288-8371

www.teknorapex.com
 infotaap@teknorapex.com

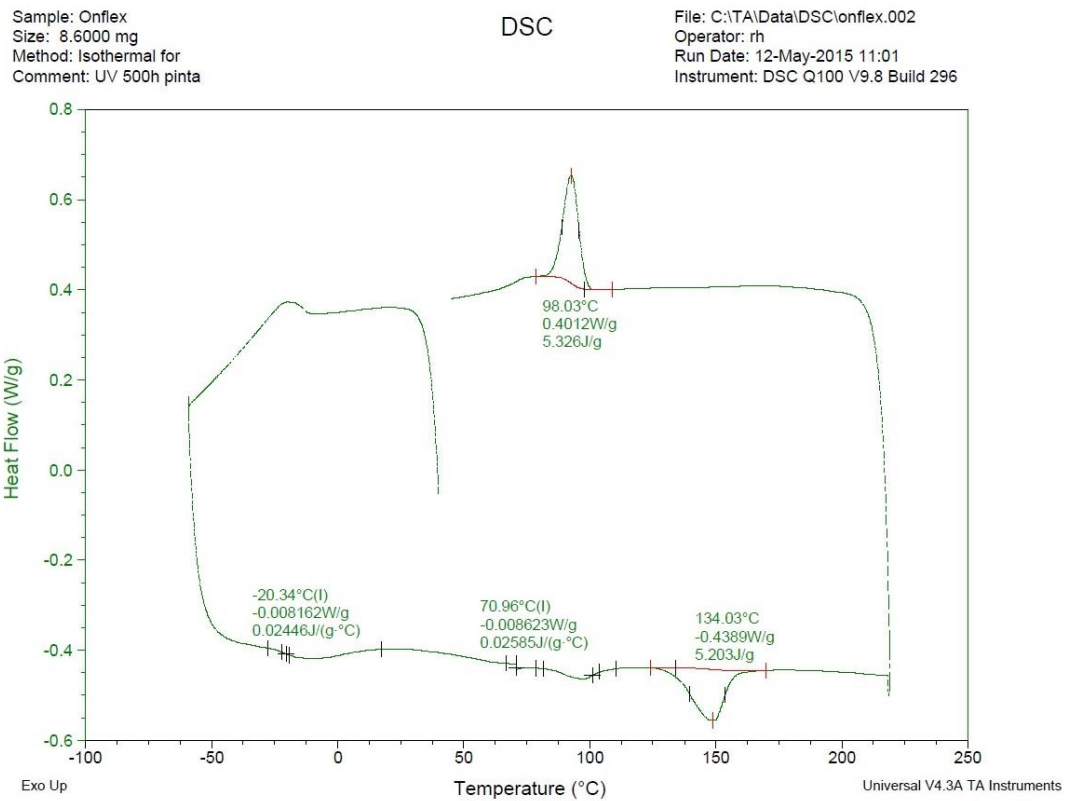
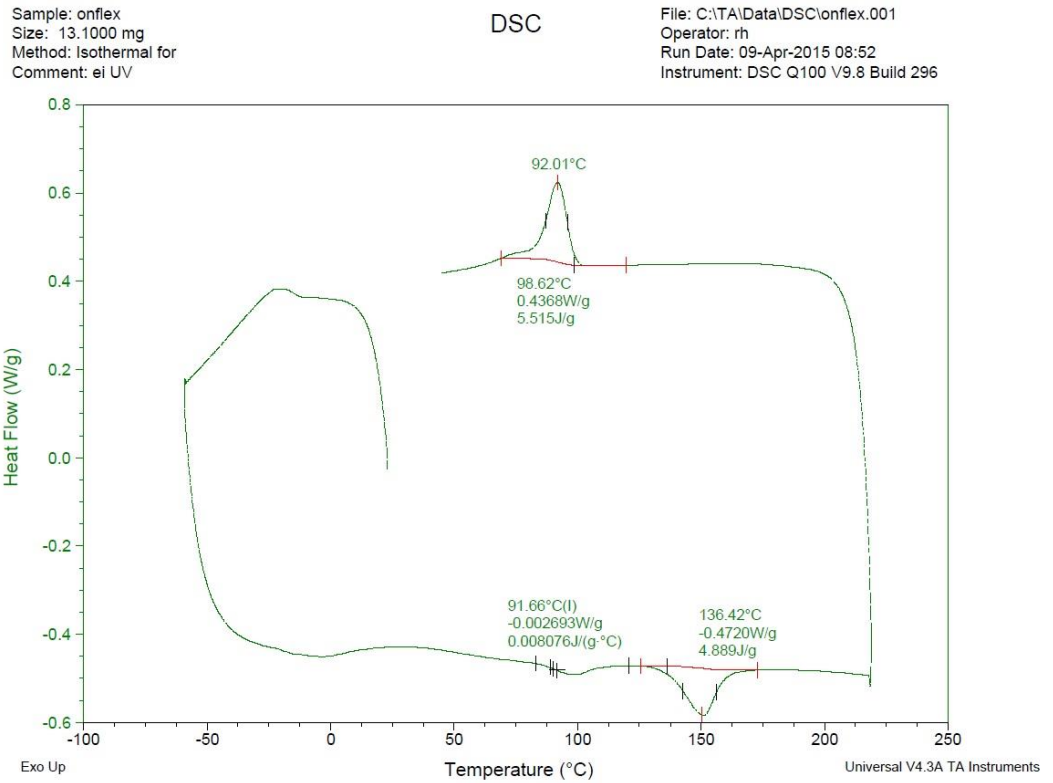
Teknor Apex Asia Pacific PTE. LTD.

41 Shipyard Road
 Singapore 628134

Phone: (65) 6265-2544
 Fax: (65) 6265-1821

www.teknorapex.com
 infotaap@teknorapex.com

LIITE 4. ONFLEX DSC- KÄYRÄT: NEITSEELLINEN JA 500 TUNTIA UV-VANHENNETTU.

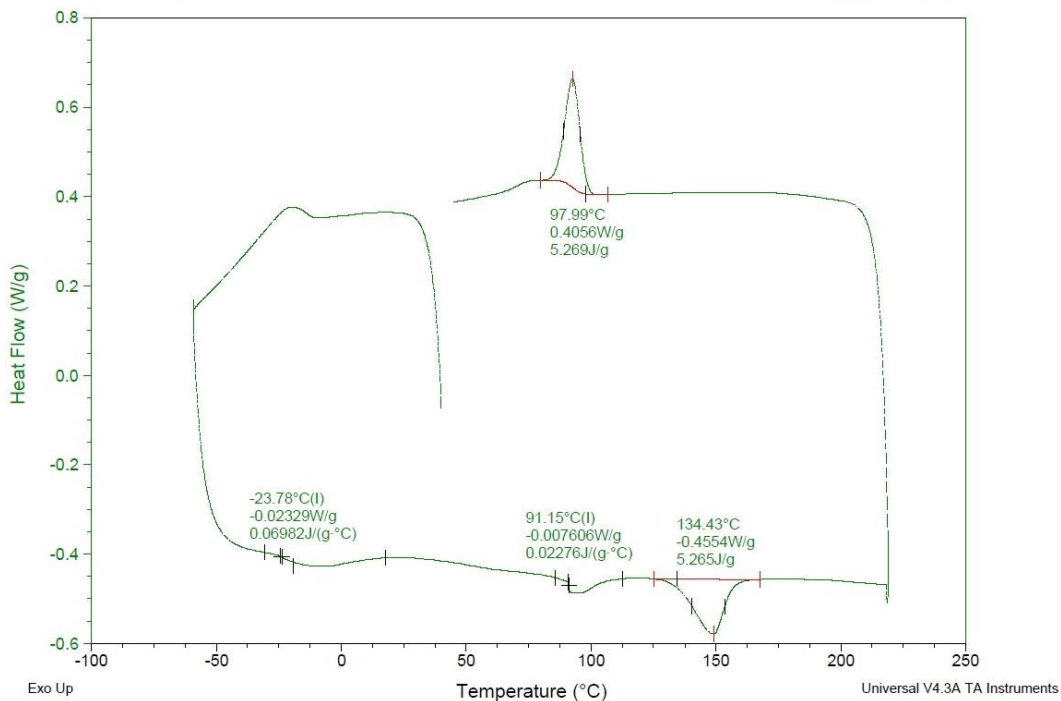


LIITE5. ONFLEX DSC- KÄYRÄT: 1 000 JA 2 000 TUNTIA UV-VANHENNETUT.

Sample: Onflex
 Size: 8.7000 mg
 Method: Isothermal for
 Comment: UV 1000h pinta

DSC

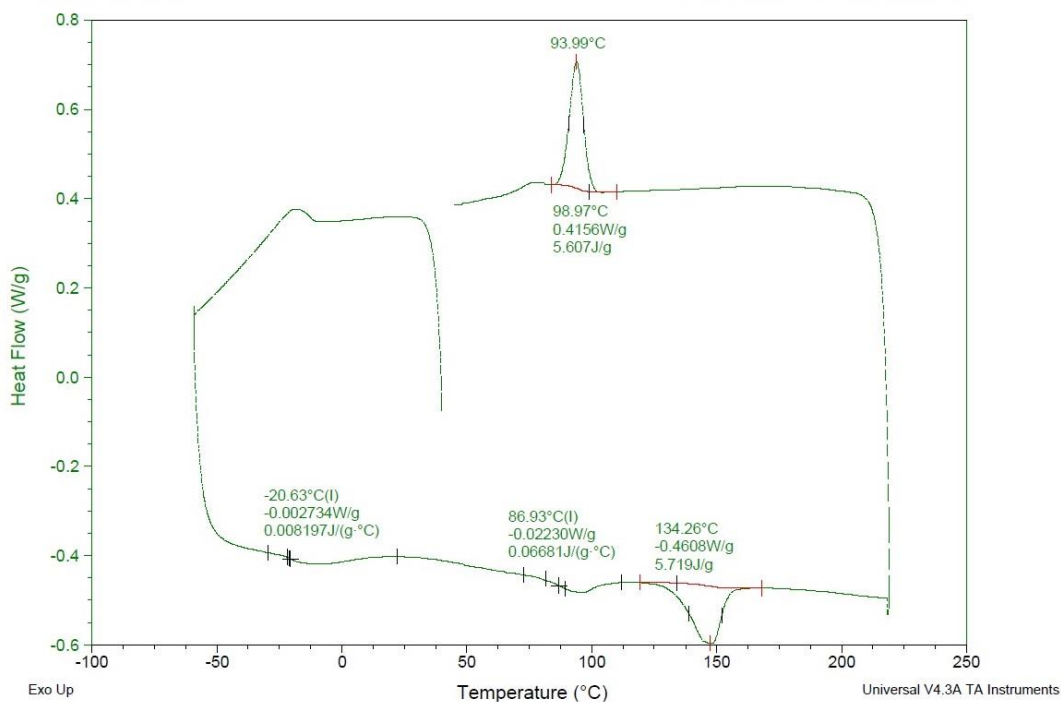
File: C:\TA\Data\DSC\onflex.004
 Operator: rh
 Run Date: 12-May-2015 12:02
 Instrument: DSC Q100 V9.8 Build 296



Sample: Onflex
 Size: 8.5000 mg
 Method: Isothermal for
 Comment: UV 2000h

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\Onflex.006
 Operator: rh
 Run Date: 11-Jun-2015 12:25
 Instrument: DSC Q100 V9.8 Build 296

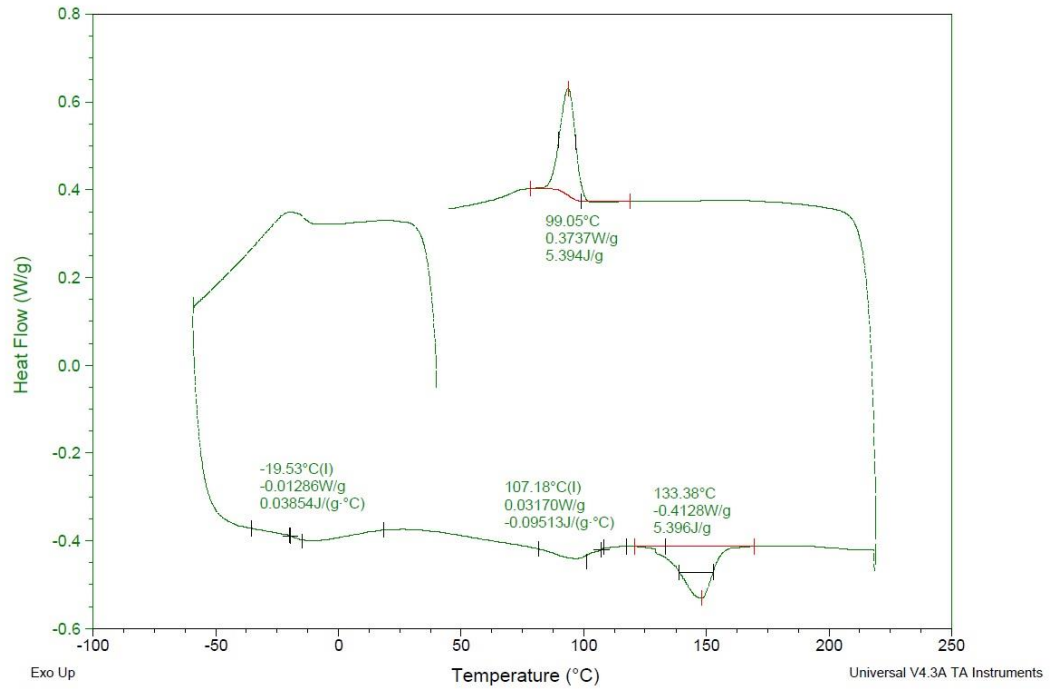


LIITE6. ONFLEX DSC- KÄYRÄ: 3 000 TUNTIA UV- VANHENNETTU.

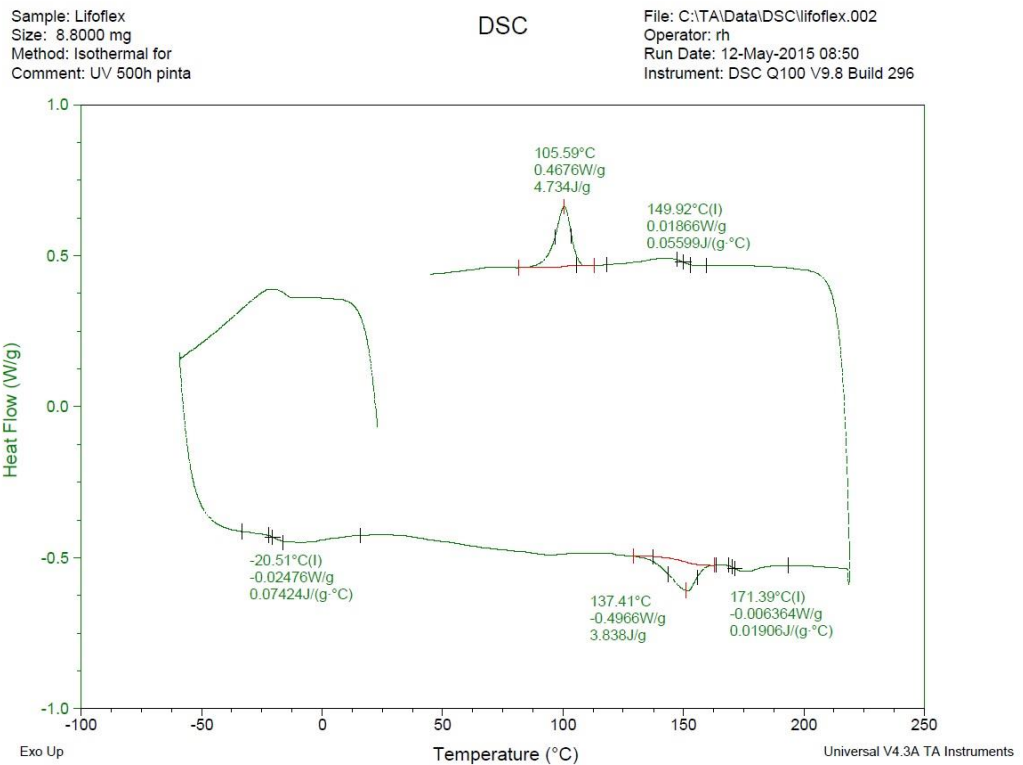
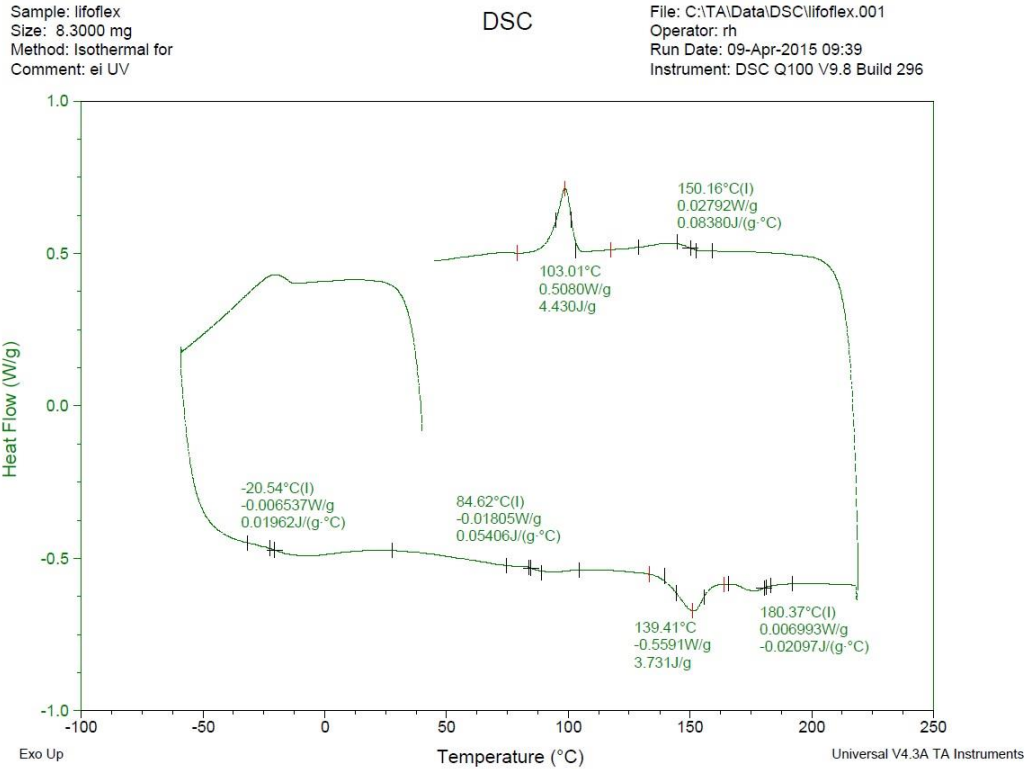
Sample: Onflex
Size: 7.0000 mg
Method: Isothermal for
Comment: UV 3000 pinta

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\onflex.007
Operator: rh
Run Date: 24-Jul-2015 13:52
Instrument: DSC Q100 V9.8 Build 296



LIITE7. LIFOFLEX DSC- KÄYRÄT: NEITSEELLINEN JA 500 TUNTIA UV- VANHENNETTU.

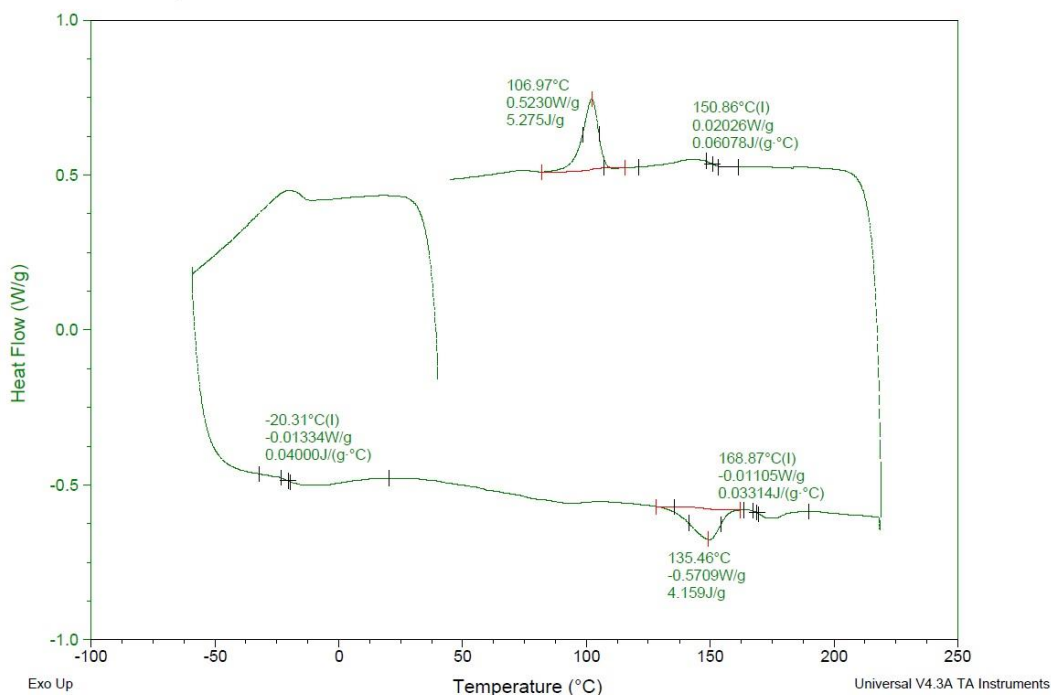


LIITE8. LIFOFLEX DSC- KÄYRÄT: 1 000 JA 2 000 TUNTIA UV- VANHENNETUT.

Sample: Lifoflex
Size: 8.6000 mg
Method: Isothermal for
Comment: UV 1000h pinta

DSC

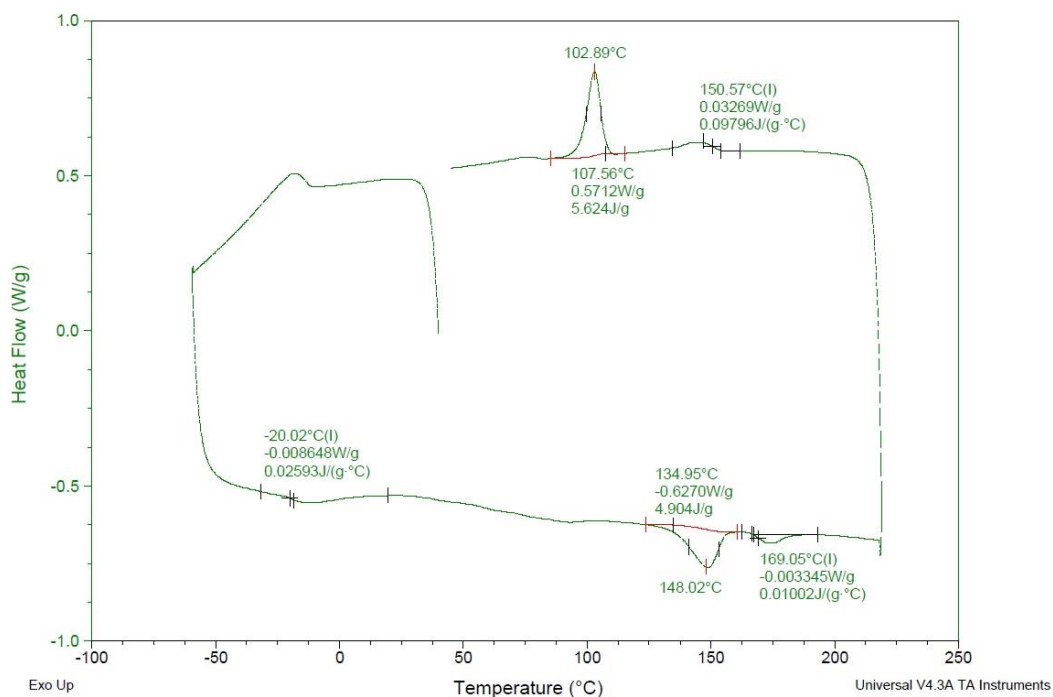
File: C:\TA\Data\DSC\lifoflex.004
Operator: rh
Run Date: 12-May-2015 09:54
Instrument: DSC Q100 V9.8 Build 296



Sample: Lifoflex
Size: 8.2000 mg
Method: Isothermal for
Comment: UV 2000h

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\Lifoflex.009
Operator: rh
Run Date: 11-Jun-2015 11:54
Instrument: DSC Q100 V9.8 Build 296

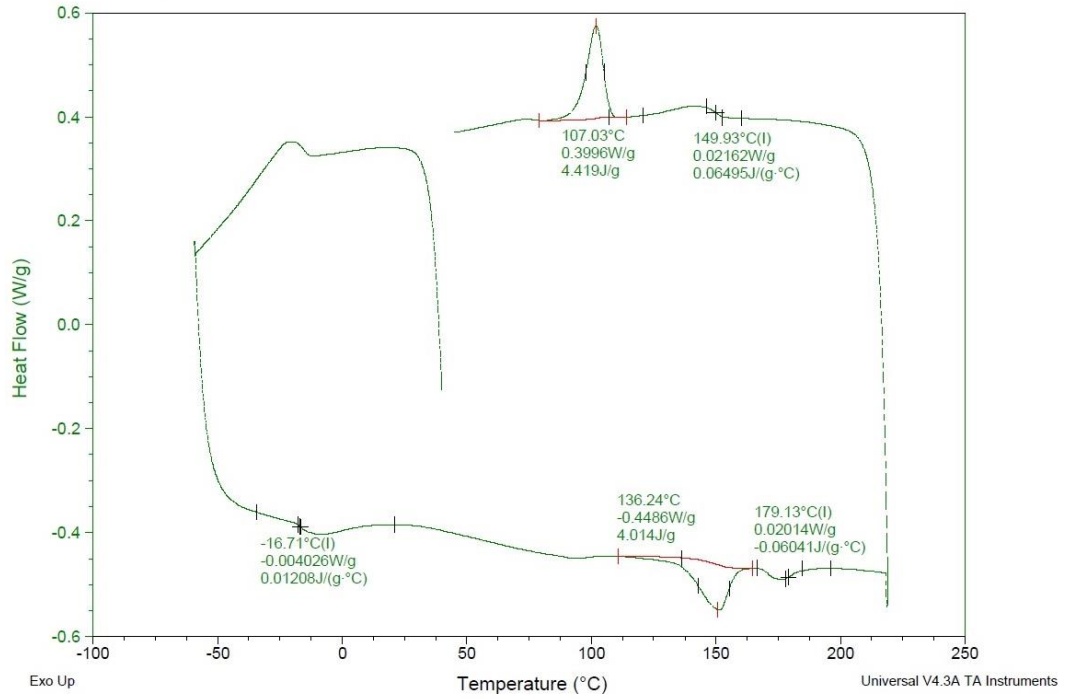


LIITE9. LIFOFLEX DSC- KÄYRÄ: 3 000 TUNTIA UV- VANHENNETTU.

Sample: Lifoflex
Size: 7.5000 mg
Method: Isothermal for
Comment: UV 3000 pinta

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\lifoflex.007
Operator: rh
Run Date: 24-Jul-2015 12:42
Instrument: DSC Q100 V9.8 Build 296

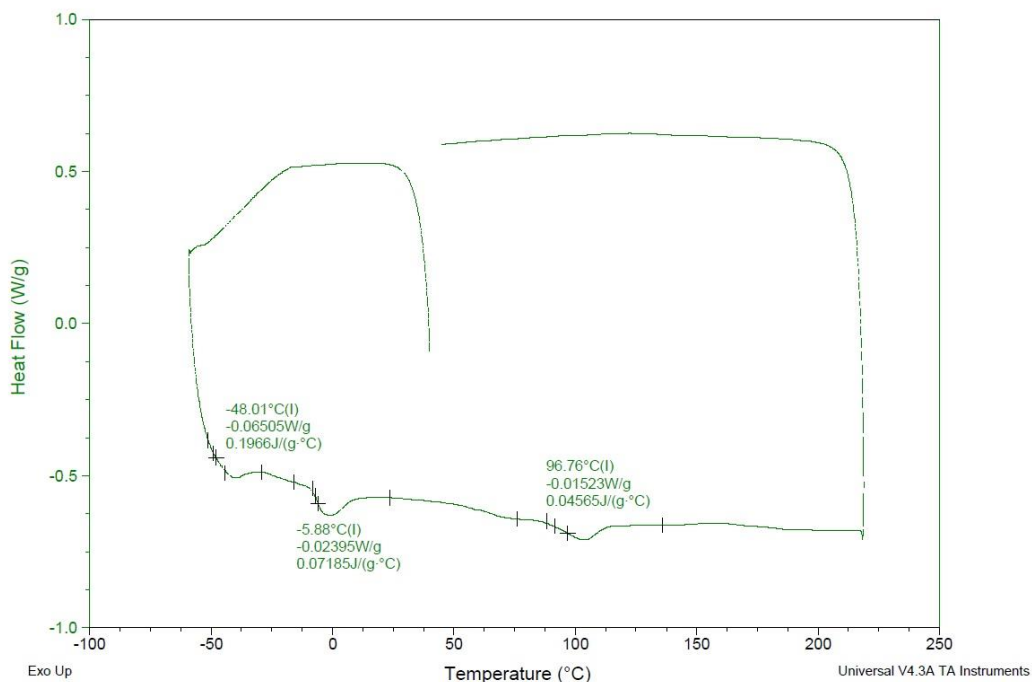


LIITE10. FLEXALLOY DSC- KÄYRÄT: NEITSEELLINEN JA 500 TUNTIA UV- VANHENNETTU.

Sample: teknorapex
 Size: 11.3000 mg
 Method: Isothermal for
 Comment: ei UV

DSC

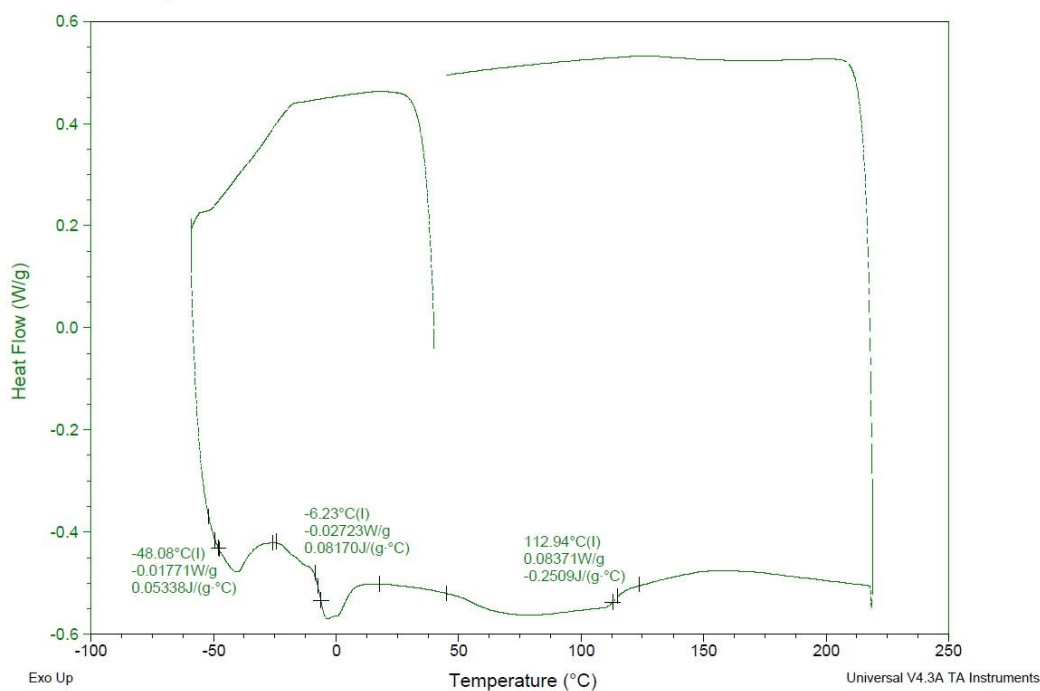
File: C:\TA\Data\DSC\teknorapex.001
 Operator: rh
 Run Date: 09-Apr-2015 10:16
 Instrument: DSC Q100 V9.8 Build 296



Sample: Teknor Apex
 Size: 8.8000 mg
 Method: Isothermal for
 Comment: UV 500h pinta

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\teknorapex.005
 Operator: rh
 Run Date: 12-May-2015 13:20
 Instrument: DSC Q100 V9.8 Build 296

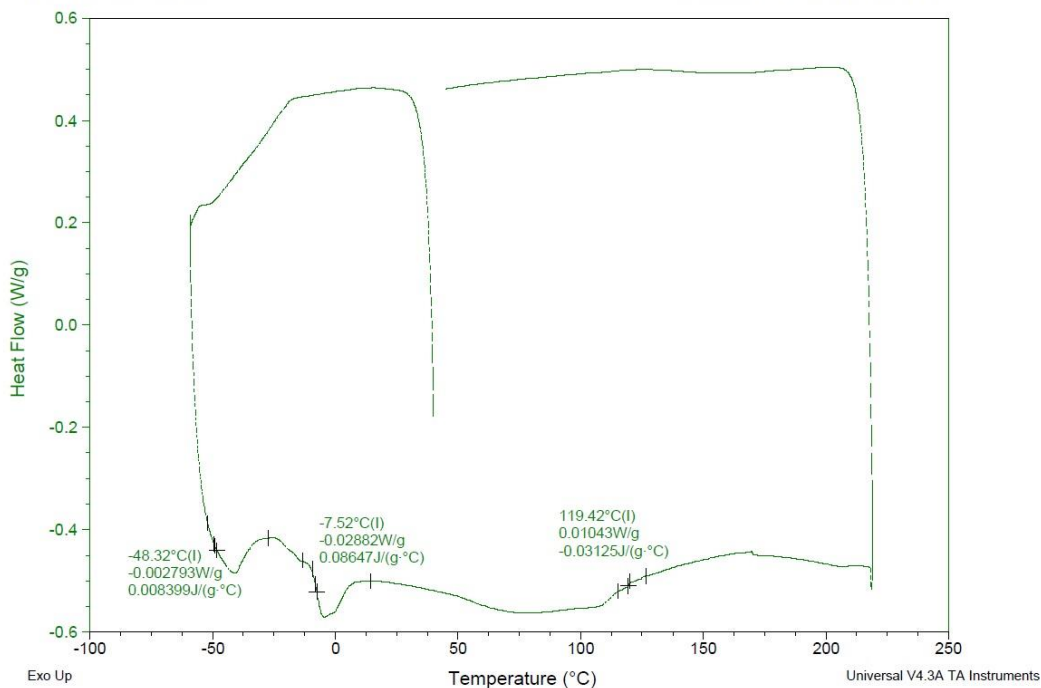


LIITE11. FLEXALLOY DSC- KÄYRÄT: 1 000 JA 2 000 TUNTIA UV-VANHENNETUT.

Sample: Teknor Apex
 Size: 8.9000 mg
 Method: Isothermal for
 Comment: UV 1000h pinta

DSC

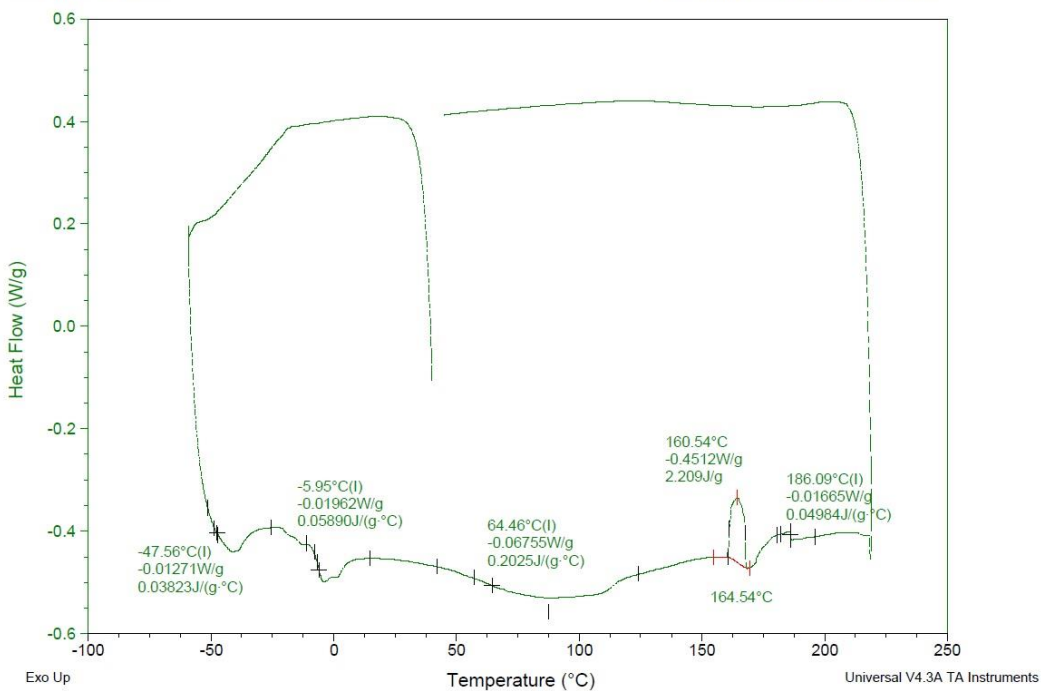
File: C:\TA\Data\DSC\teknorapex.007
 Operator: rh
 Run Date: 12-May-2015 14:21
 Instrument: DSC Q100 V9.8 Build 296



Sample: Teknor Apex
 Size: 8.2000 mg
 Method: Isothermal for
 Comment: UV 2000h

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\teknorapex.009
 Operator: rh
 Run Date: 11-Jun-2015 12:55
 Instrument: DSC Q100 V9.8 Build 296



LIITE12. FLEXALLOY DSC- KÄYRÄ: 3 000 TUNTIA UV- VANHENNETTU.

Sample: Teknor apex
Size: 8.0000 mg
Method: Isothermal for
Comment: UV 3000 pinta

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\teknorapex.010
Operator: rh
Run Date: 24-Jul-2015 14:53
Instrument: DSC Q100 V9.8 Build 296

