

# VÄRIAINOIDEN VAIKUTUS HOMOPOLYPROPEENIN OMINAISUUKSIIN

LAHDEN AMMATTIKORKEAKOULU

Tekniikan laitos

Muovitekniikan koulutusohjelma

Opinnäytetyö

Syksy 2006

Jarno Lindqvist

## ALKUSANAT

Tämä opinnäytetyö on tehty Lahden ammattikorkeakoulun Tekniikan laitoksen toimeksiannosta. Työn ohjaajana on toiminut Lahden ammattikorkeakoulun tekniikan laitoksen yliopettaja TkL Pirkko Järvelä. Tutkimukset ja testaukset suoritettiin Tekniikan laitoksen muovilaboratoriossa Reijo Heikkisen avustuksella.

Lahdessa 30.10.2006

Jarno Lindqvist

## SISÄLLYS

1 JOHDANTO .....	1
2 POLYPROPEENI MATERIAALINA (PP).....	2
3 MUOVIEN VÄRJÄYS .....	3
3.1 Yleistä muovien värjäyksestä .....	3
3.2 Ulkonäkö.....	3
3.3 Värin muodostuminen - perusteet.....	4
3.3.1 Heijastus .....	5
3.3.2 Tarkkailija.....	5
3.3.3 Objekti .....	5
3.4 Värin mittaus .....	5
3.5 Munsellin värijärjestelmä .....	6
3.6 Värisävy (hue) .....	7
3.7 Heijastuvuus, heijastussuhde, valoisuus (lightness).....	8
3.8 Täyteläisyys (chroma) .....	8
3.9 CIE-värijärjestelmä.....	8
4 VÄRIEN MITTAUSLAITTEET.....	10
5 MUOVIEN VÄRJÄYSMENETELMIÄ .....	11
5.1 Pigmentit.....	11
5.2 Tutkimuksessa käytetyt värimasterbatsit ja niiden pigmentit.....	13
6 TUTKIMUKSET .....	15
6.1 Koekappaleiden valmistus ruiskuvalulla .....	15
6.2 PP:n kiteytyminen.....	16
6.3 PP:n kutistumamittaukset .....	18
6.4 Värinmuutosmittaus.....	18
6.5 Mekaaninen aineenkoestus .....	18
6.5.1 Vetokoe.....	19
6.5.2 Iskukoe.....	20
6.6 Termoanalyttiset menetelmät.....	21
6.6.1 Kapillaarireometri.....	21
6.6.2 DSC – Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetria .....	21

7 TULOSTEN KÄSITTELY JA ANALYSOINTI.....	22
7.1 Muottikutistumatulokset.....	22
7.2 Vetokokeen tulokset .....	27
7.2.1 Murtolujuuden tulokset.....	27
7.2.2 Murtovenymän tulokset.....	29
7.3 Iskukokeen tulokset .....	31
7.4 Kapillaarireometrin tulokset .....	34
7.5 DSC-mittausten tulokset.....	36
8 POHDINTA JA PÄÄTELMÄT .....	38
8.1 Kiteisyyden vaikutus .....	38
8.2 Dispersion tasaisuus.....	38
8.3 Tutkimustulosten pohdintaa ja arviointia .....	39
8.4 Johtopäätökset ja yhteenveto .....	41
LÄHTEET	42
LIITTEET	44

## LYHENNELUETTELO

CIE	Commission Internationale de l'Eclairage, kansainvälinen valaistuskomissio
DSC	Differential Scanning Calorimetry, differentiaalinen pyykäisykalorimetri
HDT	Heat Distortion Temperature, taipumislämpötila
PE	Polyethylene, polyeteeni
PP	Polypropylene, polypropeeni
PVC	Polyvinyl chloride, polyvinyylikloridi
TiO <sub>2</sub>	Titanium oxide, titaanioksidi
UV	Ultraviolet, ultraviolettisäteily
3D	Three Dimensional, kolmiulotteinen

## 1 JOHDANTO

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena on tutkia homopolypropeenin ominaisuuksien muutoksia värjätessä sitä erivärisillä värimasterbatseilla. Ominaisuuksien muutoksia tutkitaan erilaisilla mekaanisilla aineenkoestuksilla ja reologisin menetelmin. Homopolypropeenina värjätään viidellä eri värillä: valkoisella, mustalla, sinisellä, punaisella sekä vihreällä. Kaikkia värillisiä koekappaleita valmistetaan vielä lisäksi kolmella eri väriainepitoisuudella. Värillisten kappaleiden tuloksia verrataan värjäämättömän homopolypropeenin kappaleen arvoihin ja ominaisuuksiin. PP:n väripitoisuuden muutoksilla epäillään olevan vaikutuksia mm. muottikutistumaan, värimittauksen heijastussuhteeseen, iskulujuuteen, murtolujuuteen, murtovenymään, reometriaan ja DSC-mittauksessa kiteytymisasteeseen.

Työssä keskitytään siis homopolypropeenin värjäyksen aiheuttamiin ominaisuuksien muutoksiin ja mahdollisiin värjäysongelmiin. Tutkimuksessa pyritään myös pohtimaan ominaisuuksien muutosten syitä ja seurauksia sekä mahdollisia korjaavia toimenpiteitä. Jotta muovien värjäyksen periaatteen ymmärtäisi, pitää lukijalla olla myös perustiedot värien muodostumisesta ja havainnoitsemisesta ja tämän takia tutkimuksen aluksi on käsitelty myös väriopin perusteita. Tutkimuksessa koekappaleet valmistetaan ruiskuvalamalla virallisia yleiskoekappaleita.

## 2 POLYPROPEENI MATERIAALINA (PP)

Polypropeeni on yksi nopeimmin kehittyvistä ja käytetyimmistä muoveista maailmassa heti polyeteenin ja PVC:n jälkeen. Polypropeeni on monilta ominaisuuksiltaan jopa hieman polyeteeniä parempi ja lähes yhtä edullinen osakiteinen muovi. Polypropeenia on saatavilla eri lajikkeina todella laajasti, todennäköisesti laajemmin kuin mitään muuta materiaalia. Se on hyvin räätälöity erilaisiin työstötarkoituksiin ja käyttösovelluksiin. Polypropeenien käytön lisääntyminen johtuu pääasiassa uusista polymeerintekniikoista, joiden avulla niiden ominaisuuksia on voitu huomattavasti parantaa. Tämän takia on odotettavaa, että se tulee syrjäyttämään monissa eri sovelluksissa toisia muovilajeja. Polypropeenin työstölämpötila on noin 210 - 290 °C. Polypropeenia voidaan työstää kaikilla kestopuovien valmistusmenetelmillä. (Kurri & Malen 2002.)

Polypropeenin etuja ovat hyvä väsymislujuus ja kulumisen kesto. PP on jäykempi kuin PE, ja se säilyttää mekaaniset ominaisuudet korkeammassa lämpötiloissa paremmin. Polypropeenilla on erinomaiset dielektriset ominaisuudet, ja se on edullinen ja elintarvikekelppoinen muovi, jossa voidaan myös käyttää täyte- ja lujiteaineita. Polypropeenin värjättävyys on rajaton. (Kurri & Malen 2002.)

Polypropeenin käyttöä rajoittaa haurastuminen kylmissä oloissa sekä UV-herkkyys ilman stabilointia. Polypropeenin liimaus ja painaminen on myös ongelmallista. Polypropeenista valmistetaan mm. pakkauslaatikoita, elektroniikkalaitteiden koteloita, säiliöitä, pulloja, lääkepakkauksia, putkia, kalvoja, kuituja, köysiä ja mattoja. (Kurri & Malen 2002.)

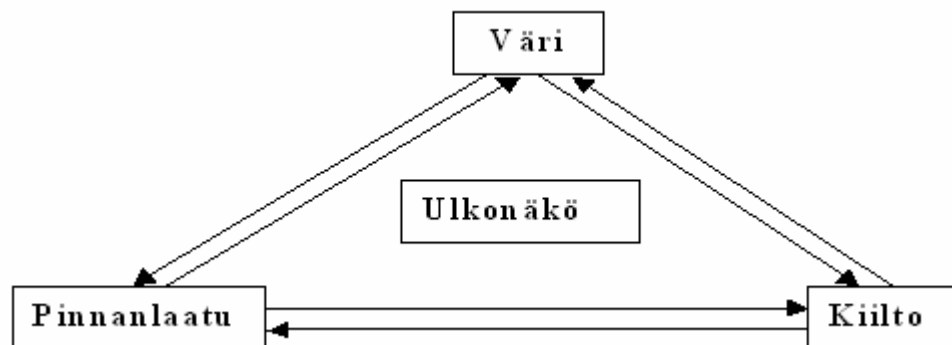
### 3 MUOVIEN VÄRJÄYS

#### 3.1 Yleistä muovien värjäyksestä

Värien mittaus ja yhteensovittaminen saattaa tuntua helpolta aiheelta, mutta tosiasias-  
sa se on muovituoteteollisuuden yksi suurimmista haasteista ja ongelmista. Värien  
ymmärtäminen on muutakin kuin vain sävyjen valintoja paperivärikartoista. Tuotteen  
saaminen laadullisesti asiakkaan toiveiden mukaiseksi riippuukin usein juuri tuotteen  
ulkonäköseikoista, sillä ensimmäiseksi asiakas kiinnittää huomiota tuotteen ulkonä-  
köön. Näin ollen virheet värisävyissä ja pinnanlaadussa ovat ratkaisevia tekijöitä os-  
topäätöksen tekemisessä. (Zeus Industrial Products Inc 2005.)

#### 3.2 Ulkonäkö

Väri on tärkeä tekijä kaikissa tuotteissa. Se auttaa ihmistä tunnistamaan, erottelemaan  
ja valitsemaan tuotteita. Kaikissa tuotteissa on myös muita ulkonäköön liittyviä teki-  
jöitä, kuten pinnanlaatu ja kiilto. Pinnanlaatu, kiillon taso ja väri muodostavat siis yh-  
dessä tuotteen lopullisen ulkonäön.



KUVIO 1. Ulkonäön muodostavat tekijät (Zeus Industrial Products Inc 2005)

**Väri** – tuotteen värin ajatellaan olevan ulkonäön osatekijöistä helpoimmin ratkaista-  
vissa. Kuitenkin ihmissilmä havaitsee värisävyn muutoksen helpommin kuin monet  
optiset laitteet ja koneet. Tämän takia värin laadun tarkka määrittäminen ja mittaus koneel-  
lisesti eivät olekaan niin yksinkertaisia asioita kuin ensi alkuun voisi tuntua.



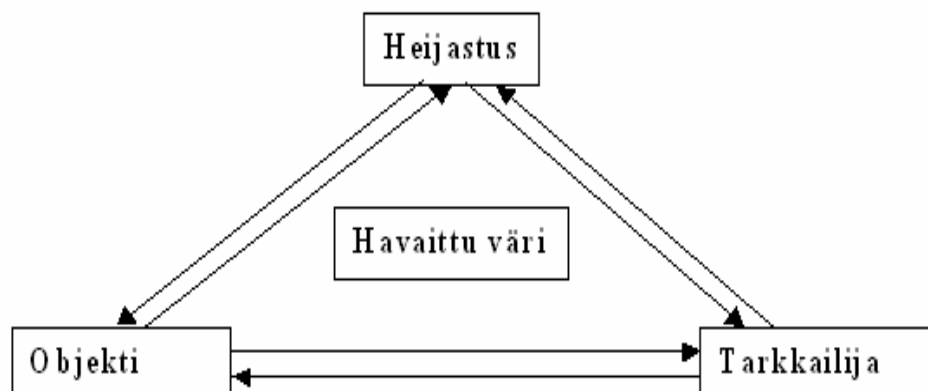
**Kiilto** – normaalissa päivänvalossa tuote, jolla on korkea pinnan kiilto, näyttää tavallisesti tummemmalta kuin mattapintainen matalan kiillon omaava tuote.

**Pinnanlaatu** – pinnanlaadulliset epätasaisuudet muuttavat kiiltoa ja vaikuttavat värin havainnointiin. Ihmissilmä on kriittisempi värimuutoksiin sileällä pinnalla kuin epätasaisemmalla mattapinnalla.

”Yksinkertaisen” värisopivuuden prosessointi voi olla turhauttavaa ja jopa mahdotonta, mikäli pinnanlaatu- ja kiiltoerot vaihtelevat suuresti. Erityisen ongelmallista värien sovitusta on tilanteissa, joissa suunnittelija on prosessoinut värinsävyn tietyille muotille ja geometrialle, mutta värisävyä käytetään myös suoraan muiden kappaleiden muotteissa. Tällöin jos komponentteja on useita erilaisia ja erimuotoisia, saattaa kokoonpanovaiheessa ilmetä värieroja eri osien kesken. Tämä johtuu usein muottipesien erilaisista pinnanlaaduista ja kiilloista. (Zeus Industrial Products Inc 2005.)

### 3.3 Värien muodostuminen - perusteet

Oikean värin saaminen tuotteeseen edellyttää tietoa siitä, miten väriä mitataan. Värin mittaaminen taas vaatii väriopin ja muovien perusteiden osaamista. Väri ei ole absoluuttinen ominaisuus, vaan värin näkyminen objektina riippuu kolmesta tekijästä: heijastuksesta, tarkkailijasta ja objektista.



KUVIO 2. Havaitun värin osatekijät (Zeus Industrial Products Inc 2005)

### 3.3.1 Heijastus

Heijastuma vaikuttaa havaittuun väriin merkittävästi. Havaittu väri on loistelampun, hehkulampun ja päivänvalossa kaikissa erilainen. Itse asiassa päivänvalo on kaikkein kontrolloimattomin valonlähde, koska vuorokaudenaika, sää, valosäteiden tulokulma jne. vaikuttavat värin mittaolosuhteisiin. Päivänvalo ei siis ole pysyvä stabiili valonlähde, vaan värin mittaukset tulisi aina suorittaa määritetyissä olosuhteissa, jotta takaisinheijastus olisi aina samankaltainen. (Zeus Industrial Products Inc 2005.)

### 3.3.2 Tarkkailija

Värin näköhavainnointiin tarvitaan aina joko ihminen tai optinen laite. Jokaisella henkilöllä on erilainen yksilöllinen kyky havaita väripoikkeamia lähestyttäessä määritettyä väriä. Yksilölliset havaintokyvyt vaihtelevat iän ja sukupuolen mukaan, kuten myös tarkkailijoiden käsitykset värin muutoksista. (Zeus Industrial Products Inc 2005.)

### 3.3.3 Objekti

Objektin värihavainnot riippuvat sen koosta ja muodosta. Suuret pinta-alat ilmenevät kirkkaampana kuin pienet värialat. Pinta-ala siis tehostaa väriä. Objektin värit näkyvät sameampana ja haaleampana kirkkaalla taustavalaistuksella kuin tummalla taustalla, jossa kontrastivaikutuksena värit näkyvät kirkkaina ja terävinä. Myös heijastuskulmat muuttavat värin voimakkuutta. Kohtisuoralla valolla takaisinheijastuma on paras ja myös värit näkyvät selkeimmin. (Zeus Industrial Products Inc 2005.)

## 3.4 Värin mittaus

Värin mittaus voidaan jakaa ihmisen suorittamaan värivertailumittaukseen tai instrumentaaliseen koneen suorittamaan mittaukseen. Käytettäessä ihmistä ”värimittarina” saadaan erittäin tarkkoja värieroja ja virheitä kartoitettua eri väreille, mutta ongel-

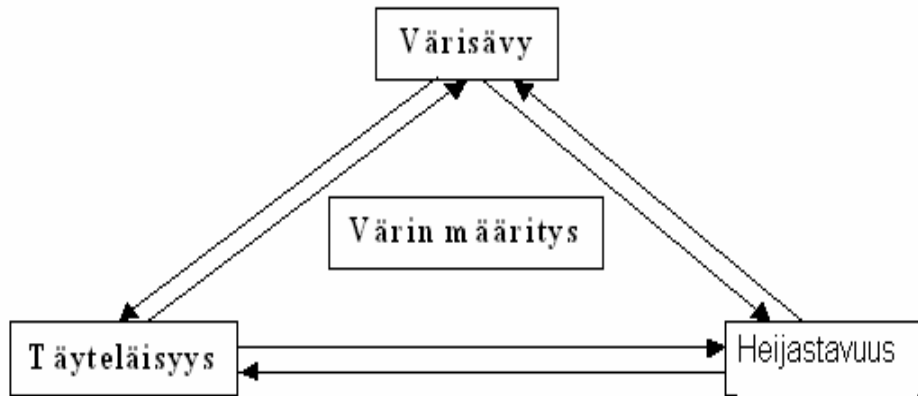
maksi muodostuu tiedon välittäminen ja muuttaminen muille tarkkailijoille sopivaksi ristiriidattomaksi väritiedoksi. Tällöin valvonta ja kontrollointi vaatisivat selkeämmät määrittelyrajat, joita voidaan helpommin soveltaa koneille sopiviksi. Koneiden värierojen tunnistus voi olla karkeampaa, mutta niillä on selkeät laatumääritykset sekä väsymätön vertailukyky annettuihin toleranssiarvoihin. Instrumentaalisessa värimitauksessa värit muutetaan numeeriseen muotoon ”väriavaruuteen”, jolloin kone pystyy vertailemaan arvoja ja laatuvaatimuksia. Kaikki värimittauslaitteet määrittävät numeeriset väriarvonsa kolmiulotteiseen koordinaattiavaruuteen. (Zeus Industrial Products Inc 2005.)

### 3.5 Munsellin värijärjestelmä

Amerikkalainen taiteilija Albert Munsell esitti vuonna 1905 värijärjestelmän, jolla voidaan erotella värit toisistaan. Järjestelmä perustuu ihmisen tapaan visuaalisesti ymmärtää värejä. Jokainen väri voidaan kuvata pisteeksi Munsellin kolmiulotteisessa väriavaruudessa. Värijärjestelmässä määritellään kolme tekijää:

- (H) Munsell Hue (värisävy)
- (C) Munsell Chroma (täyteläisyys)
- (V) Munsell Value (heijastavuus).

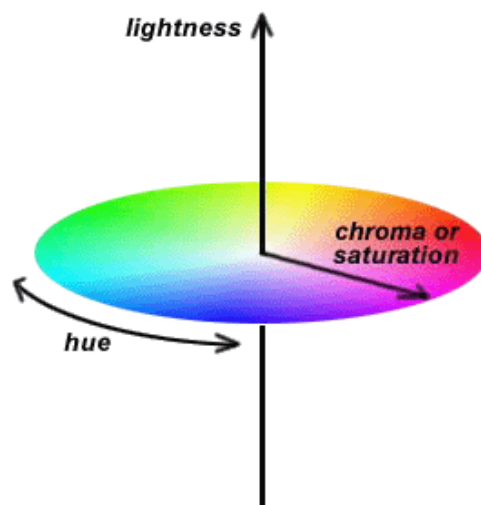
Munsellin malli on pallo, jonka ekvaattorin ympäri kiertää värejä. Pallon pystyakselilla on harmaasävyarvot, joista valkoinen on pohjoisnapa ja musta etelänapa. Vaakasuurassa tasossa värit muuttuvat neutraalista harmaasta puhtaaseen värin kirkkauteen. Näitä kolmea arvoa hän kutsui seuraavasti: Värisävy eli hue, heijastavuus eli value ja täyteläisyys eli chroma. (Zeus Industrial Products Inc 2005.)



KUVIO 3. Värin määrittämisen osatekijät (Zeus Industrial Products Inc 2005)

### 3.6 Värisävy (hue)

Värisävyn avulla ihminen erottaa värit toisistaan. Päävärisävyjä värijärjestelmässä on viisi: punainen, keltainen, vihreä, sininen ja violetti. Näiden viiden päävärin variaatioista syntyvät kaikki muut värisävyt. Värin sijainti ympyrällä määrittää värinsävyn.



KUVIO 4. Munsell-värijärjestelmän 3D-väriympyrä (Helsingin TKK, fotogrammetri-  
an ja kaukokartoituksen laboratorio 2005)

### 3.7 Heijastuvuus, heijastussuhde, valoisuus (lightness)

Heijastuvuus on pystysuora akseli, joka määrittää värin kirkkausasteen. Akselin yläpäässä heijastuvuus on korkeimmillaan, ja tällä alueella esiintyy vaaleat värisävyt (valkoinen). Akselin alapäässä vastaavasti heijastuvuus on pienimmillään eli värisävyt ovat tummia (musta). Värin sijainti pystyakselilla siis määrittää valoisuus-/tummuusasteen eri värisävyille. (Zeus Industrial Products Inc 2005.)



KUVIO 5. Heijastuvuuden pystysuuntainen väriakseli

### 3.8 Täyteläisyys (chroma)

Täyteläisyys ilmaisee eron puhtaan värisävyn ja harmaan sävyn välillä. Kaukana valoisuusakselilta olevat värit ovat puhtaampia ja lähellä valoisuusakselia olevat ovat harmaan sävyisiä. Täyteläisyys määrittelee siis värin puhtauden.

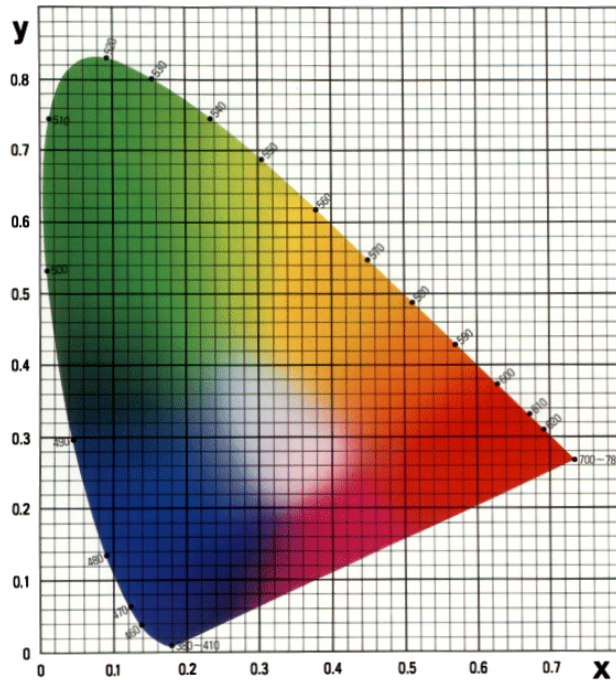


KUVIO 6. Värisävyn täyteläisyyttä kuvaava vaakasuuntainen akseli

### 3.9 CIE-värijärjestelmä

Värijärjestelmän on luonut kansainvälinen valaistuskomissio eli CIE (Commission Internationale de l'Eclairage). Kyseistä värijärjestelmää sanotaan ns. "tarkimmaksi" värijärjestelmäksi, jossa värien suhteelliset erot ovat ideaalisia. CIE on tämän hetken

laajasti käytetyin väristandardi. CIE-järjestelmä luotiin, jotta värejä voitiin verrata toisiinsa, ei niinkään määrittämään yksittäistä väriä. Värit määritetään Munsellin tapaan värisävyinä (Hue) ja täyteläisyytenä (Chroma). Näitä kromasiteetti-arvoja kutsutaan x-, y-, z-arvoiksi.



KUVIO 7. 1931 x-, y-täyteläisyyskuvaaja (Charvat 2004)

Täyteläisyyskoordinaatit x ja y sijaitsevat hevosenkengän muotoisessa väriavaruudellisessa diagrammissa. Näkyvän valon kaikki monokromaattiset värit sijaitsevat u-muotoisen käyrän ulkoreunoilla. Kaikkia värejä ei diagrammissa voi esittää, vain ne värit voidaan esittää, jotka sijaitsevat punaisen ja sinisen värin yhdistävän suoran (purple line) ja käyrän sisäpuolella. z-koordinaatti saadaan aina johdetuksi kaavasta  $x + y + z = 1$ .

Väriavaruudessa on määrätty valkoinen piste, joka esittää valolähteen sijaintia. Y-asteikko kasvaa valkoisesta pisteestä kohtisuoraan x-, y-tasoa vastaan ja saa arvoja 0-100. Käyttäen x-, y-, Y-koordinaattiarvoja voidaan kahta väriä verrata toisiinsa. (Helsingin TKK, fotogrammetrian ja kaukokartoituksen laboratorio 2005.)

#### 4 VÄRIEN MITTAUSLAITTEET

Muoviteollisuuden laajalti käyttämät värimittarit ovat tristimulus-värimittareita tai spektrofotometrejä. Näiden kahden värimittareiden erona on sensoreiden erilainen mittaustapa. Mittaustulokset saadaan mittarista riippuen tristimulus- tai spektriarvoiksi. (Tossavainen 2002.)

Mitattaessa pintavärejä kiinteistä tai jauhemaisista materiaaleista on molemmilla laitteilla samanlainen toimintaperiaate:

Salamavalon välähtää valkoisessa valosekoituskammiossa, jossa siitä tulee varjoton. Sen jälkeen valo ohjautuu mittaussaukon kautta näytteelle. Valo värjäytyy näytteessä ja heijastuu sieltä takaisin mittakennolle. Mitattavat materiaalit ja standardit määrittelevät tarkasti, missä kulmassa valon on kohdattava näyte ja missä kulmassa se mitataan. Levymäisissä kappaleissa pyritään mittaamaan kohtisuorasti kappaleen pintaan nähden. Valaistuksen pitää olla aina samanlainen mittaustaikojen ympäristössä. (Tossavainen 2002.)

Mahdollisia mittaongelmia:

Metamerismi:

Monet värisävyt saattavat näyttää eri valaistuksessa samoja arvoja. Esimerkiksi kaksi erilaista väriä saattaa saada samoja arvoja luonnonvalossa, mutta keinovalossa värien mittaustulokset eroavat toisistaan.

Lämpötila:

Useimmat väriarvot muuttuvat mittaushetken lämpötilamuutoksista.

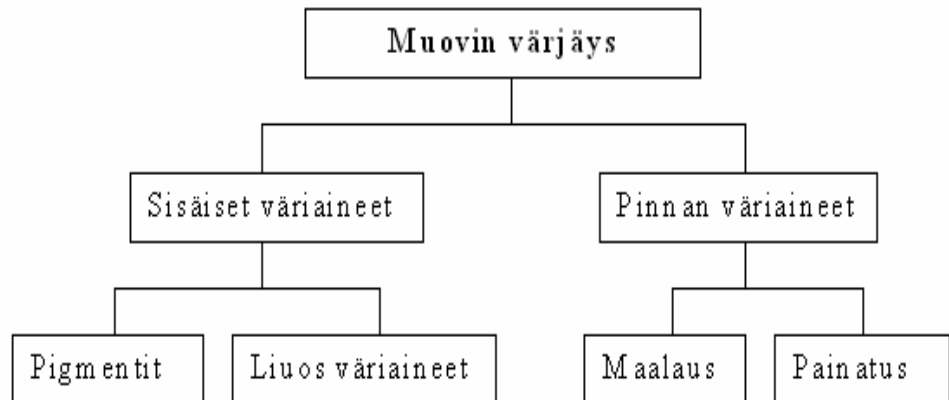
Kosteus:

Materiaalin kosteuspitoisuus mittaushetkellä vaikuttaa tuloksiin.

(Tossavainen 2002.)

## 5 MUOVIEN VÄRJÄYSMENETELMIÄ

Muovia voi värjätä monin tavoin.



KUVIO 8. Muovin värjäysmenetelmät (Zeus Industrial Products Inc 2005)

Väriaineet jaetaan pigmentteihin ja liuosväriin. Pigmentit jaetaan edelleen orgaanisiin ja epäorgaanisiin. Epäorgaaniset pigmentit kestävät orgaanisia paremmin säätöä ja lämpöä. Orgaanisilla pigmenteillä saadaan taas kirkkaammat ja puhtaammat värit. Liuosvärjäyksen väriaineet ovat orgaanisia, polymeeriin liukenevia aineita. Liuosväriin saadaan pigmenttejä, varsinkin epäorgaanisia pigmenttejä parempi läpinäkyvyys ja kirkkaus. Ne eivät kestä UV-säteilyä. (Zeus Industrial Products Inc 2005.) Tässä tutkimuksessa keskitytään tarkemmin masterbatsien avulla tapahtuvaan pigmenttivärjäykseen.

### 5.1 Pigmentit

Pigmenteillä, hienojakoisilla jauhemaisilla väriaineilla, saadaan aikaan läpinäkyvyyttä värillisiä kappaleita. Hienojakoiset partikkelit sekoitetaan eli dispergoidaan tasaisesti muovimassaan, jossa ne absorboivat tiettyä valon aallonpituuksia. Partikkelien heijastama valo näkyy siten tiettyä värinä. Pigmenttien hiukkaskoko on yleensä noin 0,01-1 µm. Lämpökäsiteltyillä pigmenteillä värjätessä kappaleen seinämän pak-



suus vaikuttaa värisävyyn. Epäorgaaniset pigmentit ovat yleensä polymeereihin liukenemattomia. Epäorgaaniset pigmentit voivat olla esim. erilaisia oksideja, sulfideja tai karbonaatteja. Yleisimmät epäorgaaniset pigmentit ovat titaanioksidi (valkoinen), nokihiili (musta), ja rautaoksidit. (Charvat 2004.)

Pigmenttien heijastavien pintojen ansiosta läpinäkyvä muovi saadaan kokonaisuutena heijastamaan joko kaikkia aallonpituuksia eli valkoista valoa tai vain joitakin aallonpituuksia eli tiettyä värillistä valoa. Heijastuksen voimakkuus määrittää värin voimakkuuden, joka riippuu mm. pigmentin partikkelikoosta ja muodosta.

Oksidi-väripigmentit ovat erilaisia raudan, titaanin, nikkelin, antimonin, kromin, sinkin ja koboltin oksideja, joilla saadaan aikaan punaisia, keltaisia, vihreitä, sinisiä ja ruskeita värejä. Ne kestävät yleensä hyvin korkeitten lämpötilojen vaikutusta ja niiden dispergointi on helppoa. (Wypych 2000.)

Sulfaattipigmenteillä saadaan aikaan punaisia, oransseja, keltaisia ja sinisiä värisävyjä. Haponkestävyys on sulfaattipigmenteillä yleensä huono. Jotkin tuotteet voivat helposti hapettua ja muuttaa väriään. (Wypych 2000.)

Muovituotteen värjäyksen tärkein vaihe on väriaineen ja muovimassan dispergoiminen. Onnistunut dispergoituminen koostuu neljästä osatekijästä:

- pigmentin agglomeraattien hajottaminen
- hiukkaspintojen kostuttaminen polymeerilla
- massan sekoittaminen tasaisesti polymeerin sekaan
- stabilointi, uudelleenagglomeroitumisen estäminen.

Huonosti onnistuneesta dispersiosta saattaa seurauksena olla mm. värin voimakkuuden vaihteluja, värisävyjen vaihteluja, juovien muodostusta, muotin täyttöongelmia ja niitten seurauksena pintavirheitä sekä myös mekaanisen lujuuden tai kestävyuden heikkenemistä. (Charvat 2004.)

## 5.2 Tutkimuksessa käytetyt värimasterbatsit ja niiden pigmentit

Homopolypropeenin värjäysmenetelmäksi valittiin värimasterbatsien eli väritiiviste-pellettien käyttö, niiden helppokäyttöisyyden takia. Masterbatsien rakenne koostuu kantoaineesta, värjäävistä pigmenttipartikkeleista ja mahdollisista erilaisista lisäai-neista, kuten dispergoitumista parantavista vahoista. Sopiva masterbatsi valitaan si-ten, että pigmentin kantoaineella ja värjättävällä muovilla on sama sulamispiste. Vä-rimasterbatsin konsentraation eli kantoaineen ja pigmentin suhde pelletissä täytyy ol-la myös sopiva. Masterbatsissa pigmenttien osuus on noin 40 - 60 %. Joissain mas-terbatseissa käytetään polyakrylaatti- ja esterivahoja parantamaan pigmenttipartikke-lien sekoittumista (dispergoitumista) muovimatriisiin joukkoon. Masterbatseihin on usein myös mahdollista lisätä erilaisia kaupallisia lisäaineita parantamaan esim. poly-propeenin työstettävyyttä tai UV-suojaa.

Tutkimuksen masterbatseissa käytetyt pigmentit:

**Punainen väriaine:**

Rautaoksidipunainen on epäorgaaninen pigmentti. Muoviteollisuuden väriaineena rautaoksidi valmistetaan synteettisesti. Synteettisten punaisten rautaoksidien vä-risävyt riippuvat valmistusprosessista. Kaikki punaiset rautaoksidipigmentit ovat peit-täviä, permanentteja ja edullisia. Niillä on samat ominaisuudet kuin luonnonrautaok-sideilla, mutta ne ovat kestävämpiä. Niiden lämmönkesto on hyvä ja kemiallinen kes-tävyys vaihtelee kohtalaisesta erinomaiseen käyttökohteen mukaan. (Charvat 2004.)

**Sininen väriaine:**

Ftalosyaniinisininen (kupaiftalosyaniinisininen) on orgaaninen pigmentti. Sillä on hyvä värjäysvoima, jolla saadaan aikaan kirkkaat vihertävän ja punertavan siniset vä-risävyt. Värisävyyteen vaikuttaa sekä kiteisyys että ftalosyanin rakenne. Ftalosyaniinisi-ninen on suosituin ja käytetyin kromaattinen väriaine. Sillä on hyvä lämmönkesto ja peittävyys. Värit ovat kirkkaita, puhtaita ja kestäviä. Se on myös edullinen. Ftalosya-anin dispergoituminen voi aiheuttaa joillain muovimateriaaleilla ongelmia. Suurilla väriainepitoisuuksilla väri voi nousta tuotteen pintaan, jos kiteytyminen ei ole riittä-

vää. Tällöin tuotteen pintaan tulee ruskeahko sävy. Olefiineilla ftalosyaniini voi aiheuttaa ruiskuvalussa tuotteen vääntyilyä. Tämä johtuu usein kiderakennemuutoksista.

#### Vihreä väriaine:

Ftalovihreä on orgaaninen pigmentti. Se on klorisoitu kupariftalosyaniini. Ftalovihreä on siis kupariftalosyaniinin sinisen muunnos, jossa molekyylin vetyatomit on korvattu klooriatomeilla. Pigmentin vihreän värin muodostavat klooriatomit, joita voi olla jopa viisitoista. Mitä korkeampi määrä klooria on, sen vihreämpi on pigmentti. Ftalovihreä on väripigmenttinä yhtä suosittu kuin ftalosyaniininsininenkin. Ftalovihreällä on lisäksi erinomainen lämmönkesto ja heijastavuus. Sen kemiallinen kestävyys ja sään kestävyys on hyvä. Ftalovihreällä voi myös olla dispergoitumisongelmia. (Charvat 2004.)

#### Musta väriaine:

Hiilimusta (nokimusta) on epäorgaaninen kivennäisväri. Se on lähes puhdasta hiiltä. Hiilimusta on voimakkaasti värjäävä, peittävä, samettinen musta, jonka valonkesto on hyvä. Se on stabiilein väripigmentti muovien värjäyksessä, koska polymeeritkin rakentuvat hiiliketjuista. Hiilimusta on erinomainen UV-valon suoja-aine, ja sillä on hyvä säänkesto. Hiiltä käytetäänkin pääaineena kumisovellutuksissa, kuten renkaissa. Hyvin dispergoituna hiili parantaa tuotteen mekaanisia ominaisuuksia, kuten kovuutta, vetolujuutta ja iskulujuutta. Hiilimustan partikkelikoko on pieni, joten se toimii taivassaisesti sekoitettuna tehokkaana ydinhiukkasena ja lisää osakiteisien muovien kiteisyyttä. (Wypych 2000.)

#### Valkoinen väriaine:

Titaanioksidi ( $\text{TiO}_2$ ) on epäorgaaninen kivennäisvalkoinen. Se heijastaa 97,2 % valosta ja on siten kirkkain valkoisista pigmenteistä. Titaanidioksidiin eivät vaikuta kuumuus, laimeat hapot tai alkalit. Sillä on myös hyvä valon- ja säänkesto.  $\text{TiO}_2$  :lla on valkoisista paras peittävyys ja sillä on hyvä värjäysvoima sekä permanentti. Titaanidioksidilla on kolme olomuotoa, brokiitti, rutiili ja anataasi, joista kahta jälkim-

mäistä käytetään pigmentteinä. Rutiilin tiheys on suurin, ja se on mineraalina kovempi kuin anataasi. Muovituotteissa sitä käytetään yleisesti läpinäkyvyyden peittämiseen ja on usein pohjana vaaleille pastellisävyille. Titaanioksidi on ominaisuuksien, hinnan, prosessoitavuuden ja ympäristöystävällisyyden takia käytetyin väripigmentti. Sen lämmönkesto, kirkkaus, säänkestävyys ja kemiallinen kestävyys ovat erinomaisia. Titaanioksidi toimii myös lievänä ydintäjäaineena ja lisää osakiteisten muovien kiteisyyttä. (Wypych 2000.)

## 6 TUTKIMUKSET

### 6.1 Koekappaleiden valmistus ruiskuvalulla

Ruiskuvalu on muovien työstömenetelmä, joka on tarkoitettu suurille valmistussarjoille. Se on nopea, edullinen ja helppo tapa valmistaa samanlaisia kappaleita. Ruiskuvalu valittiin koekappaleiden valmistusmenetelmäksi helpon värjäystapansa vuoksi, sillä masterbatsit voitiin sekoittaa suoraan neutraalisen homopolypropeenigranulaattien joukkoon ilman erillisiä värin sekoituslaitteistoja. Koekappaleet ruiskuvalettiin ISO 3167 ”Multipurpose Test Specimen”-yleiskoekappaleiden mukaisiksi. Kyseisiä koekappaleita käytetään yleisesti veto-, taivutus-, HDT- ja iskukoekappaleina. Koekappaleet valmistettiin mekaanisia ja reologisia tutkimuksia varten muovilaboratorion yksiruuvisella Battenfeld CD 200-ruiskuvalukoneella.

Ennen varsinaisia koesauvojen valmistusajoja ruiskuvalukoneen ajo-olosuhteet säädettiin homopolypropeenin vaatimiin sopiviin asetusarvoihin. Oikeat ajoarvot saatiin säätämällä koneen sylinterilämpötilat materiaalille sopivaksi. Jälkipaine ja jälkipaine-aika tuli optimoida imujen ja koesauvojen painon muuttumisen ehkäisemiseksi. Massatyyny säädettiin riittäväksi sekä valittiin oikea ruiskutusaine ja -aika. Muottilämpötilan oli myös pysyttävä vakiona. Koesauvojen materiaalina käytettiin homopolypropeeni Borealis HE120MO 26445, jonka sekaan lisättiin väritiivistegranulaatteja eli masterbatseja. Koesauvoja valmistettiin viittä eri väriä, joista jokaisesta väristä kolme eri väriainepitoisuutta: ”laiha” pitoisuus, valmistajan suosittelema pitoisuus ja

”rikas” pitoisuus. Koesauvojen värjäys suoritettiin lisäämällä värimasterbatseja neutseellisen värjäämättömän homopolypropeenigranulaattien joukkoon. Lisäksi valmistettiin vertailunäytteenä toimivia värjäämättömiä homopolypropeenisauvoja.

Käytetyt värimasterbatsit ja niiden pitoisuudet koesauvoissa olivat seuraavat:

Valkoinen: 1 %, 2 %, 3 % - Prewhite PE 10 - 50, Premix (TiO<sub>2</sub>)

Musta: 0,5 %, 1 %, 2 % - Preblack PE-702 - 50, Premix (Hiilimusta)

Punainen: 1 %, 3 %, 5 % - ERS1501 RED, (Rautaoksidi punainen)

Sininen: 1 %, 2 %, 3 % - PE Blue S8222-BU-50, (Kupariftalosyaniinisininen)

Vihreä: 0,5 %, 1 %, 2 % - PEZ 182834X, Clariant, (Ftalovihreä).

Erilaiset väriainepitoisuudet saatiin lisäämällä neutseelliseen homopolypropeeniin (300 gramman annos) värimasterbatseja seuraavasti:

0,5 % = n. 298,5 g (PP) + 1,5 g (masterbatsia)

1 % = n. 297,0 g (PP) + 3,0 g (masterbatsia)

2 % = n. 294,0 g (PP) + 6,0 g (masterbatsia)

3 % = n. 291,0 g (PP) + 9,0 g (masterbatsia)

5 % = n. 285,0 g (PP) + 15,0 g (masterbatsia)

Punnitsemismittaukset pyrittiin tekemään mahdollisimman tarkasti, jotta väriainepitoisuudet saataisiin riittävän tarkaksi.

## 6.2 PP:n kiteytyminen

Osakiteisen polypropeenin kiteytyminen tapahtuu sulamispisteen ( $T_m$ ) ja lasisiirtymälämpötilan ( $T_g$ ) välissä. Kiteisyysaste kertoo, kuinka monta prosenttia sisäisestä rakenteesta on kiteytynyt. Kiteytyminen vaatii aikaa, eli jäähtymisnopeuden kasvaessa kiteytymisaste laskee. Jos muovimateriaali ei ehdi kiteytyä riittävästi ruiskuvalussa, se pyrkii jatkamaan kiteytymistä myöhemmin aiheuttaen jälkikiteytymistä. Jälkikiteytymisestä seuraa, että kappaleen mitat ja ominaisuudet muuttuvat eli kappale kutistuu jäähtyessään vielä muotista poiston jälkeen. Muotista poistetun kappaleen kutistu-

misilmiötä kutsutaan kappaleen muottikutistumaksi. Muottikutistumaa voidaan vielä tarkkailla jälkikutistumamittauksilla esimerkiksi viikon kuluttua. Silloin nähdään varsinainen kokonaiskutistuma, sillä jälkikiteytymistä tapahtuu vielä useiden tuntien, jopa päivien jälkeen.

Orgaanisten pigmenttien on havaittu lisäävän muottikutistumaa, koska väripigmentti-partikkelit toimivat usein sferuliittien ytiminä sopivan hiukkaskokonsa ansiosta. Hiukkaset siis toimivat sferuliittien ydintäjäaineina, joiden ympärille polymeerilamellit kiinnittyvät ja synnyttävät yhä useampia sferuliitikiteitä. Kidekoko pysyy myös pienenä kun ydinhiukkasia on paljon. Pienet kiteet täyttävät kappaleen tiiviimmin, joka voi taas muuttaa muovin mekaanisia ja optisia ominaisuuksia merkittävästikin. (Jacoby 1998.)

Polypropeenin yleisin kidemuoto on  $\alpha$ -kiteisyys. Sen sulapiste on noin 160 °C homopolypropeenilla. Ruiskuvaletuissa kappaleissa 95 % on  $\alpha$ -kiteitä. Toinen tunnettu kidemuoto on  $\beta$ -kiteisyys, jota on yleensä alle 5 % kappaleesta.  $\beta$ -kiteiden sulamispiste on yleensä n. 12-14 °C alle  $\alpha$ -kiteisyyden sulamispisteen. Jos polypropeeni sisältää kumpaakin kidemuotoa, DSC-analyyssissä näkyy kaksi sulamispisteen huippua. (Mai, Wang & Zeng 2002.)

Polypropeenille on monia apuaineita, joilla pyritään kasvattamaan kiteisyyttä ydinhiukkasia lisäämällä. Yleensä ydintäjäaineella lisätään  $\alpha$ -kiteisyyttä. Etuna korkeammasta kiteisyydestä on lyhyempi jaksonaika, kun kappale jäähtyy nopeammin. Lyhyt jaksonaika valmistuksessa taas parantaa huomattavasti tuottavuutta. Lisäksi kiteisyys lisää jäykkyyttä ja lujuutta. Ydintäjäaineet synnyttävät enemmän ja pienempiä sferuliitteja, mikä taas parantaa lopputuotteen kirkkautta.  $\beta$ -kiteisyys muuttaa polypropeenin mekaanisia ominaisuuksia, kuten parantaa iskulujuutta ja alentaa murtovenymää.  $\beta$ -kiteisyyttä lisääviä ydintäjäjäaineita on markkinoilla vähemmän kuin  $\alpha$ -kiteisyyttä. Yksi tunnettu ydintäjäväriaine on kinakridonipunainen. Kaupallisia värittömiä lisäaineita on jo nykyään monia. (Jacoby 1998.)

### 6.3 PP:n kutistumamittaukset

Jokaisesta valmistetusta värisävyerästä valittiin satunnaisotoksella viisi koesauvaa. Näistä koesauvoista mitattiin dimensiot muottikutistuman laskemista varten. Mittaus suoritettiin jäähtyneistä koesauvoista vakiojäähdytysajan eli yhden tunnin jälkeen digitaalisella työntömitalla. Samat koesauvat mitattiin vielä viikon kuluttua, jotta saatiin laskettua jälkikutistuma.

### 6.4 Värimuutosmittaus

Värimuutosmittaukset suoritettiin muovilaboratoriossa Minoltan Thermal Color Meter -värimittarilla, joka ilmoitti tulokset CIE-värijärjestelmän mukaisesti x-, y-, Y-asteikolla. CIE-värijärjestelmä on kehitetty eri värisävyjen keskinäiseen vertaamiseen ja näin ollen sillä ei voi määrittää pelkästään yksittäistä väriä. Tuloksissa x- ja y-koordinaatti määrittää värin sijainnin värin täyteläisyystaulukossa ja Y ilmoittaa kappaleen heijastussuhteen. Heijastussuhde määritetään kohteesta heijastuneen säteilyn määrä jaettuna kohteeseen tulleella säteilyllä.

### 6.5 Mekaaninen aineenkoestus

Materiaalien mekaanisella testaamisella pyritään arvioimaan niiden käyttäytymistä ulkoisessa kuormituksessa. Muovien mekaaniset ominaisuudet riippuvat sisäisistä rakenneominaisuuksista sekä ulkoisista tekijöistä. Kemiallinen koostumus, moolimassajakauma, ristisilloittaminen, kiteisyysaste ja morfologia, orientaatio ja lisäaineet ovat kaikki sisäisiä rakenneominaisuuksia, jotka määräävät materiaalin mekaaniset ominaisuudet. Sen lisäksi mekaniisiin ominaisuuksiin vaikuttaa myös ulkoiset tekijät, kuten kosteus, lämpötila, paine ja kuormitus.

### 6.5.1 Vetokoe

Vetokoe määrittää materiaalin vetokimmomoduulin, vetolujuuden ja murtovenymän. Se on yleisesti käytetty mekaaninen testausmenetelmä, joka kertoo koemateriaalin lujuudesta, sitkeydestä ja jäykkyydestä. Standardin mukaista koesauvaa venytetään vakionopeudella ja mitataan venytystä vastustavaa voimaa. Vetokokeesta saadaan voima-venymä-käyrä, jonka avulla materiaaleja voidaan jaotella hauraisiin, sitkeisiin, koviin ja pehmeisiin. KUVIOSSA 9. on nähtävillä neljä erimuotoista vetokäyrää:

a esittää hauraiden kertamuovien tai jäykkien komposiittien tyypillistä vetokäyrää, b ja c ovat sitkeiden materiaalien vetokäyriä, joilla on myötökohtia. D kuvaa sitkeitä materiaaleja, joilla ei ole myötökohtia, kuten esimerkiksi elastomeerejä.

Jännitys-venymäkäyrästä saadaan määritettyä

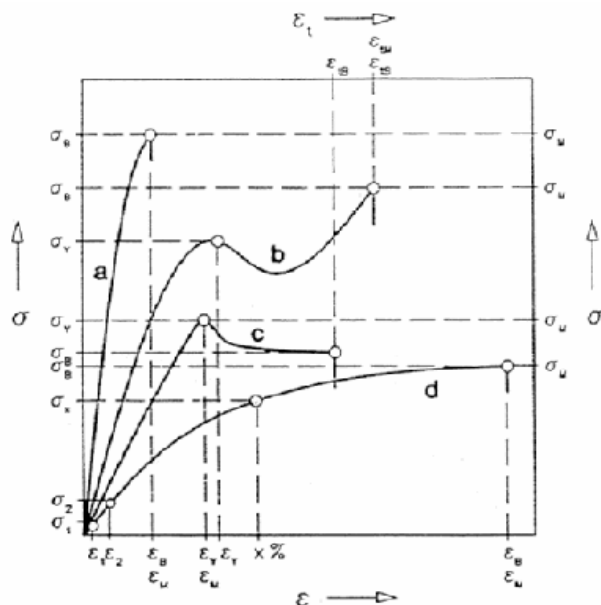
myötölujuus (vetonopeus 50mm/min)

murtolujuus

kimmomoduuli (vetonopeus 1mm/min)

myötövenymä tai suhteellisuusraja

murtovenymä.



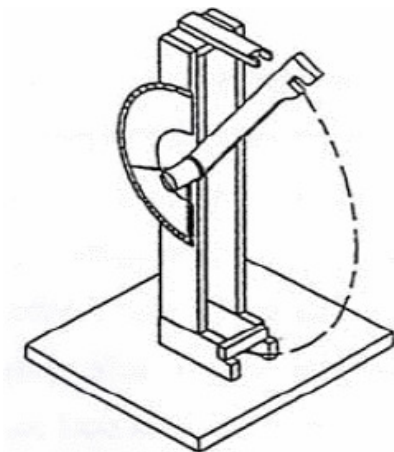
KUVIO 9. Tyypillisiä vetokäyriä muoveille



### 6.5.2 Iskukoe

Iskukokeella mitataan kappaleen murtumiseen tarvittavaa energiaa. Kokeessa heiluri-iskuri iskeytyy koekappaleeseen murtaen sen. Mitä enemmän materiaali pystyy absorboimaan iskun tuottamaa energiaa, sitä parempi on sen iskunkestävyys. Lämpötila vaikuttaa muovin iskunkestävyyteen usein huomattavasti. Huoneenlämpöä alhaisempi lämpötila alentaa ja korkeampi vastaavasti parantaa muovien iskunkestävyyttä.

Iskukokeet jaetaan Izod- ja Charpy-menetelmään. Izod-menetelmässä koekappale asetetaan pystyyn, kun taas Charpy-menetelmässä koekappale asetetaan vaakasuoraan. Izod-menetelmässä koekappale on aina lovettu. Charpy-menetelmässä voidaan käyttää sekä lovettua että loveamatonta kappaletta.



KUVIO 10. Izod-iskukokeen heilahdus-iskurilaitteisto

Iskulujuus lasketaan absorboidun energian ja kappaleen poikkipinta-alan suhteenä:

*Iskulujuus*

$$\frac{E}{(bh)} * 10^3 \quad [kJ / m^2]$$

E = iskuenergia [ J ]

b = kappaleen leveys loven kohdalta [mm]

h = kappaleen paksuus [mm].

## 6.6 Termoanalyttiset menetelmät

Termisillä analyysimenetelmillä tutkitaan muovien ominaisuuksien muutoksia nousevassa tai laskevassa lämpötilassa. Näillä analyysimenetelmillä määritetään muovimateriaalin lasittumislämpötila, kiteisyysaste, sulamis- ja kiteytymislämpötila, lämmönkestävyys.

### 6.6.1 Kapillaarireometri

Kapillaarireometrillä mitataan muovin ominaisuuksia sulassa tilassa. Tutkimuslaitteessamme on kaksi sylinteriä, joilla puristetaan vertailtavat muovisulat eripituisten suuttimien läpi. Molemmissa suuttimissa on samansuuruinen reikä, mutta suutinholkit ovat eripituiset. Toisessa sylinteripesässä suutinholkin pituus on 1 mm ja toisessa 10 mm. Vertailemalla näytteiden lämpötiloja, läpivirtausaikoja, puristuspaineita ja painehäviöitä saadaan muoville määritettyä mm. viskositeetti, leikkausoheneminen, kokoonpuristuvuus ja lämmönkesto.

### 6.6.2 DSC – Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetria

DSC-menetelmällä voidaan tutkia näyttemateriaalin reaktiotyyppiä laitteen antaman analyysikäyrän avulla. Näytteen vapauttaessa energiaa lämpötilan funktiona reaktio on eksotermien ja vastaavasti näytteen sitoessa energiaa lämpötilan funktiona on se endotermien. Analyysikäyrän piikin suunta kertoo reaktiotyyppin, piikin sijainnista saadaan tapahtumislämpötila ja pinta-alasta entalpian muutoksen suuruus. DSC:n toiminta perustuu näyte- ja vertailu-upokkaan lämpötilaeron mittaamiseen. Laite mittaa näytteisiin tuodun/luovutetun energian määrän, jonka perusteella se piirtää lämpötila-energia analyysikäyrän, joka kertoo aikayksikössä sitoman tai luovuttaman energian lämpötilan funktiona.

## 7 TULOSTEN KÄSITTELY JA ANALYSOINTI

### 7.1 Muottikutistumatulokset

Kaikilla muoveilla tapahtui mittamuutoksia muottikutistumamittauksissa. Viikon kulluttua uusitus jälkikutistumamittauksissa kutistuman havaittiin kasvaneen vielä runsaasti edellisistä mittauksista. Jälkikutistumasta saadaankin siis todenmukaisempia tuloksia väriaineiden vaikutuksista kutistuvuuteen, kun vertaillaan värikohtaisia eroja. Niinpä tuloksien vertailussa kannattaa kiinnittää huomio kokonaiskutistumaa kuvaavaan jälkikutistumaan. Värjäämättömän PP 120MO:n jälkikutistuma oli 1,55 % ja värjäämättömän PP125MO:n 1,48 %. (LIITE 1 ja KUVIO 11.)

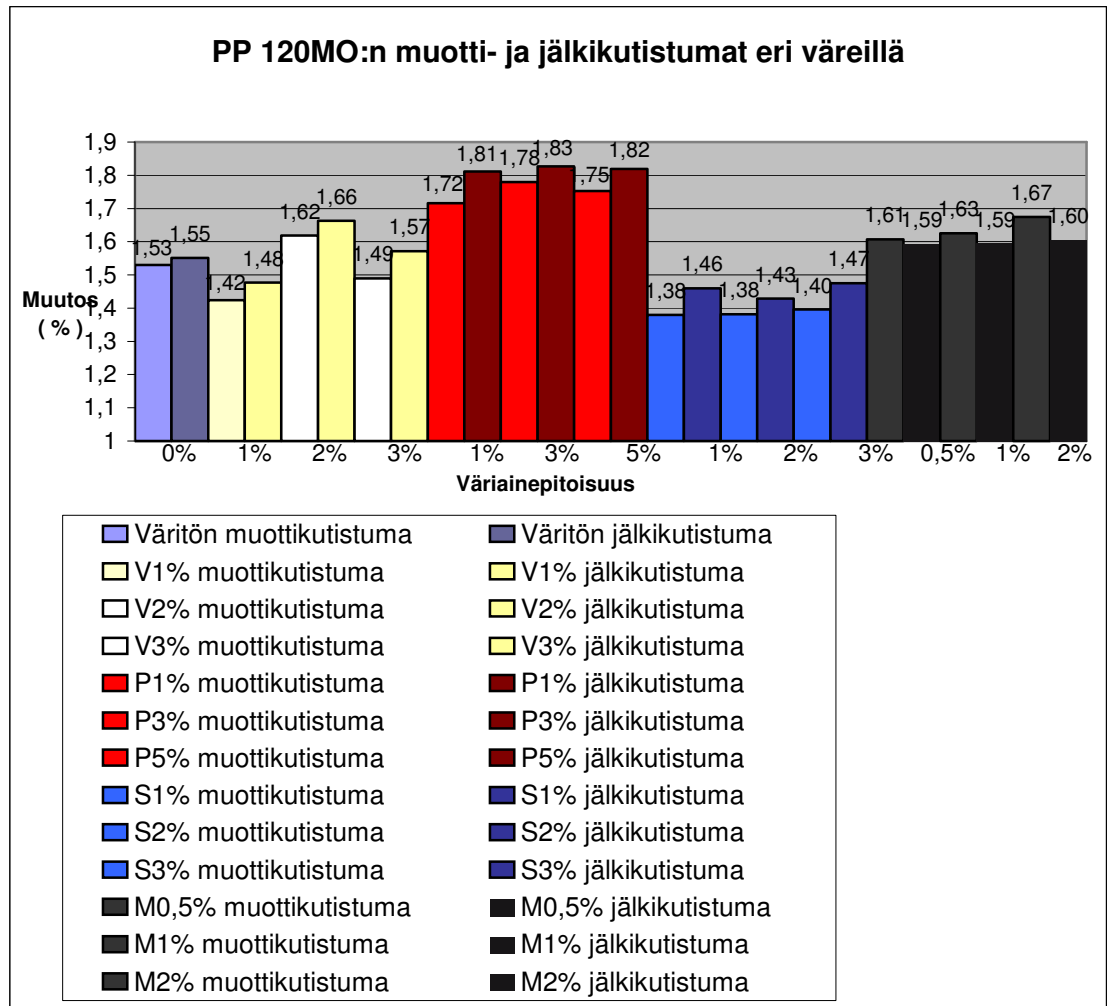
Valkoisella jälkikutistuma vaihteli pitoisuuksien mukaan. 1 %:n pitoisuudella jälkikutistuma jäi pienemmäksi (1,48 %) kuin värjäämättömän kutistuma. 2 % -pitoisuudella taas kutistuma kasvoi hieman suuremmaksi (1,66 %) vertailuarvoon nähden ja 3 % -pitoisuudella jälkikutistuma palasi samalle tasolle (1,57 %) värjäämättömän PP120MO:n kanssa. Kaiken kaikkiaan kutistuman muutokset olivat vähäisiä verrattuna värjäämättömään polypropeeniin. (KUVIO 11.)

Punaisella jälkikutistuma oli kaikista väriaineista suurinta. Väripitoisuuksien määrällä ei ollut suurta eroa kutistumaan, koska kaikilla pitoisuuksilla se oli yli 1,8. Punaisella väriaineella oli siis selkeästi kutistumaa kasvattava vaikutus. (KUVIO 11.)

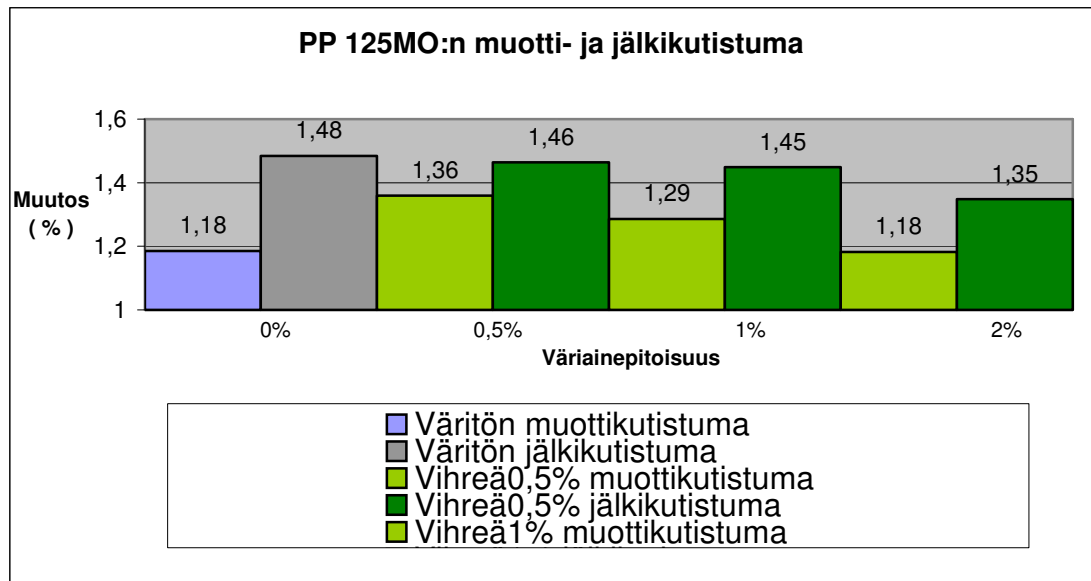
Sinisellä jälkikutistuman määrä laski kaikilla pitoisuuksilla verrattuna värjäämättömään polypropeeniin. Kaikilla pitoisuuksilla kutistuma jäi noin 1,45 %. Sinisellä väriaineella on siis kutistumaa ehkäisevä vaikutus. (KUVIO 11.)

Mustalla jälkikutistumat olivat hieman kasvaneet. Kaikilla pitoisuuksilla koekappaleen prosentuaalinen pituudenmuutos oli noin 1,6 % vähemmän kuin alkuperäisten kappaleiden pituudet eli jälkikutistuma oli 1,6 %. Mustalla oli siis kutistumaa lisäävä vaikutus. (KUVIO 11.)

Vihreällä jälkikutistumat pienenevät pitoisuuden kasvaessa. Pienimmän kutistumisprosentin vihreä väri saavutti 2 % -pitoisuudella, jolloin jälkikutistuma oli 1,35 % (LIITE 2). Värjäämättömällä PP 125MO:lla kutistumaprosentti oli siis noin 1,48 %. Vihreällä oli tutkimuksissa kutistumaa vähentäviä ominaisuuksia. (KUVIO 12.)



KUVIO 11. Muotista poistetun kappaleen mittapituuden kutistumaprosentti



KUVA 12. Muotista poistetun värillisen kappaleen mittapituuden muutosprosentti

## 7.2 Värimittauksen tulokset

Spektrometrillä suoritetuissa mittauksissa määritetään heijastussuhde, joka ilmaisee värin valoisuuden (kirkkauden). Heijastussuhde määritellään kohteesta heijastunut säteily jaettuna kohteeseen tulleella säteilyllä. Värin täyteläisyys- ja sävyarvot ilmoitetaan x- ja y-koordinaatein värialuetta kuvaavassa kuvaajassa. Mittaustulokset esitetään x-, y-, Y-mittauspöytäkirjassa (LIITE 3).

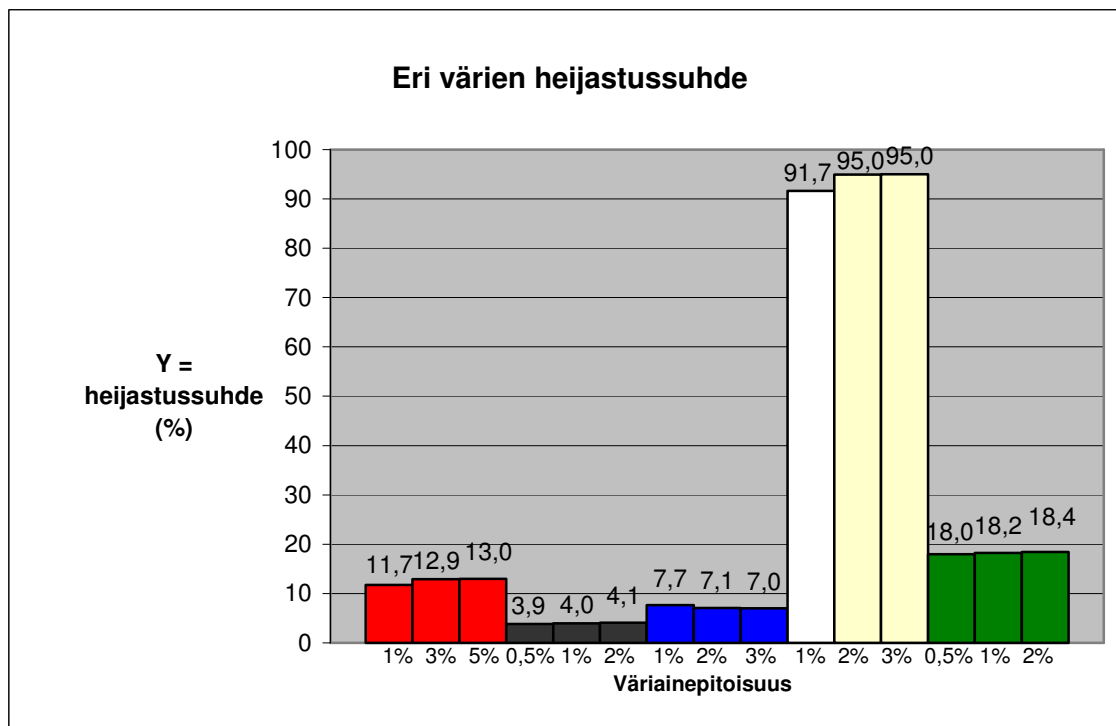
Punaisella värillä heijastussuhde nousi tasaisesti väripitoisuuden kasvaessa. 1 % -pitoisuudella kirkkautta ja valoisuutta kuvaava heijastussuhde oli 11,7 % ja 5 % -pitoisuudella 13 % (KUVIO 13). Värin täyteläisyyttä kuvaavassa kuvaajassa 1 % -pitoisuuden punainen piste poikkesi eniten muista punaisten pitoisuuksien pisteistä. Myös silmämääräisessä värinmäärityksessä väri erottui haaleudellaan muista punaisista selvästi. Punaisten pisteiden sijoittumisesta x-, y-täyteläisyyskuvaajassa voi todeta, että pitoisuuden kasvaessa x-koordinaatin arvo kasvaa eli värin ”pisteiskemä” liikkuu oikealle parantaen värikylläisyyttä (KUVIO 14).

Mustalla heijastussuhde kasvoi vain vähän pitoisuuden kasvaessa. Mustalla heijastussuhde oli noin 4 %:n luokkaa (KUVIO 13). Hiilimustan tiedetään olevan erittäin hyvin värjäävää ja peittävää, joten heijastussuhteen oletettiin jäävän alhaiseksi ja melko muuttumattomaksi. Mustan väripisteet eivät myöskään x-, y-täyteläisyyskuvaajassa liikkuneet juuri ollenkaan, sillä sen täyteläisyys- ja värisävyarvot ovat aina melko vakiot (KUVIO 14).

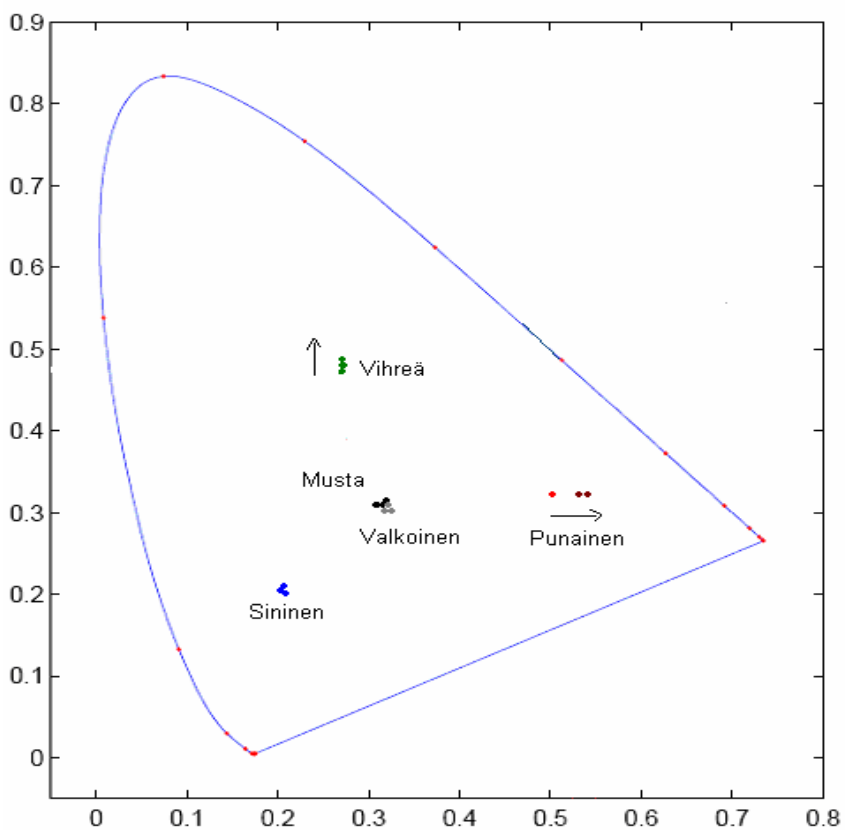
Sinisen heijastussuhde poikkesi muista arvoista, sillä se sai väheneviä arvoja väripitoisuuden kasvaessa. Sen heijastussuhde oli 1 % -pitoisuudella 7,7 %, 2 % -pitoisuudella 7,1 % ja 3 % -pitoisuudella 7 % (KUVIO 13). Sinisen värin kirkkaus siis muuttui ja siitä tuli syvemmän ja tummemman sävyinen väriainepitoisuuden kasvaessa. Täyteläisyyskuvaajassa sen arvopisteet pysyivät lähes samoina kyseisillä pitoisuuksilla (KUVIO 14).

Valkoisen (titaanioksidin) heijastussuhde on aina korkea. 1 % -pitoisuuden heijastussuhde oli 91,7 %. Suuremmilla pitoisuuksilla heijastussuhde nousikin jo 95 prosenttiin, joka on jo lähes maksimiarvo titaanioksidi valkoiselle (KUVIO 13). Valkoisen täyteläisyys- ja sävyarvot pysyvät aina samoina (KUVIO 14).

Vihreän heijastussuhde oli tasaisesti hieman kasvava. Heijastussuhteen arvot olivat pitoisuus järjestyksessä 18 %, 18,2 % ja 18,4 % eli kasvumuutosta tapahtui vain vähän (KUVIO 13). Vihreiden pisteiden sijoittuminen x-, y-täyteläisyyskuvaajassa osoittaa, että pitoisuuden kasvaessa y-koordinaatin arvo kasvaa eli ”pisteiskemä” siis liikkuu ylöspäin parantaen värin kirkkautta ja puhtautta (KUVIO 14).



KUVIO 13. Eri värien heijastussuhteen muutoksia väripitoisuuksittain



KUVIO 14. Spektrofotometrillä mitatut väripisteet x-, y-täyteläisyyskuvaajassa

## 7.2 Vetokokeen tulokset

Vetokokeella saatiin tutkittua väriaineen vaikutuksia murtolujuuteen ja murtovenymään. Vetokokeessa saatujen murtovoimien ja vetosauvojen pinta-alojen avulla määritettiin murtolujuus. Murtolujuus lasketaan jakamalla vetokokeessa saatu maksimi-voima koesauvan alkuperäisellä pinta-alalla. Murtovenymä saadaan määritettyä koesauvan mittamerkkien avulla suoraan murtuneesta koesauvasta. Murtovenymä ilmoitetaan prosentteina alkuperäisestä mittapituudesta. Tulokset esitetään mittauspöytäkirjoissa (LIITE 4 ja LIITE 5), jonka pohjalta tulokset on taulukoitu vertailun mahdollistamiseksi. (KUVIO 15 ja KUVIO 16.)

### 7.2.1 Murtolujuuden tulokset

Valkoisen värin murtolujuus ei muuttunut kuin suurimmalla 3 % -pitoisuudella ja silloinkin muutos oli vähäinen (n. 1 MPa). Valkoinen titaanioksidi on tutkimuksissa osoittautunut hyvin stabiiliksi väriaineeksi, jolla ei ole suuria vaikutuksia polypropeenin lujuuteen. (KUVIO 15.)

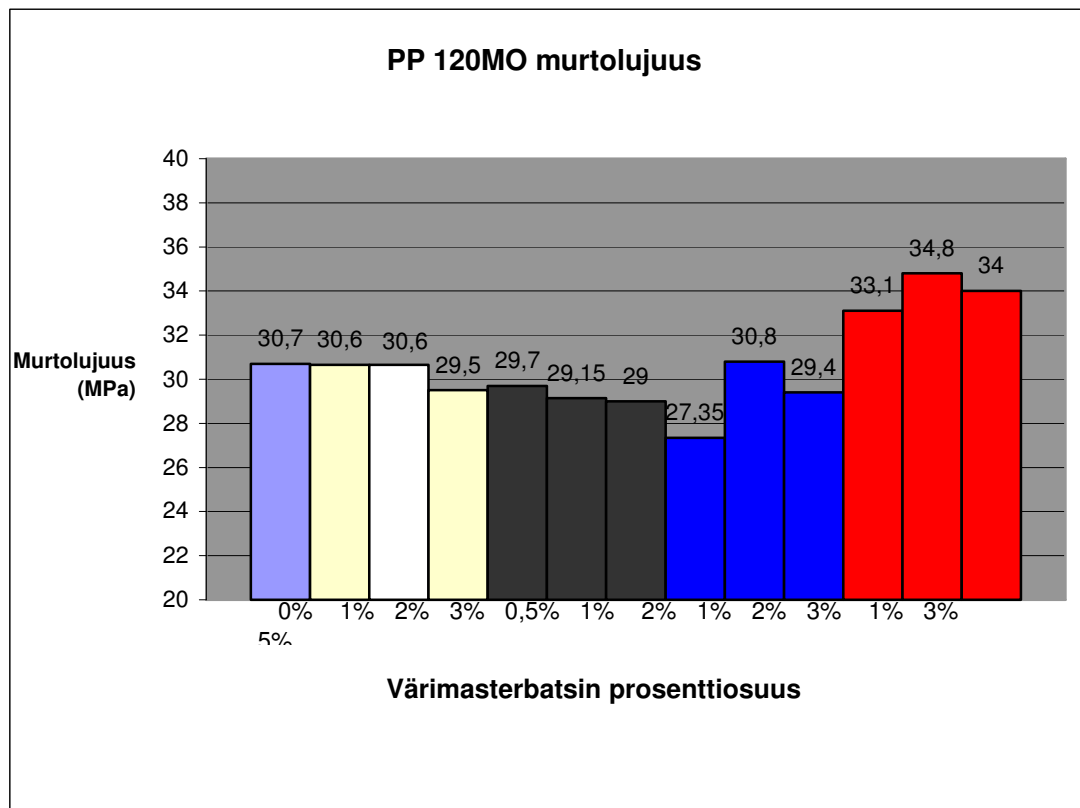
Mustan murtolujuus heikkeni tasaisesti pitoisuuden lisääntyessä. Murtolujuuden aleneminen oli kuitenkin vain vähäistä. 3 % -pitoisuudella murtolujuus oli 1,7 MPa alempi värjäämättömään verrattuna. (KUVIO 15.)

Sinisellä vain suositusarvo, 2 % -pitoisuus yliti samalle tasolle värjäämättömän kanssa. Alhaisimmalla, 1 % -pitoisuudella sinisen murtolujuus oli kaikista väreistä huonoin. Murtolujuus huononi 10,9 % -yksikköä verrattuna värjäämättömään polypropeeniin, murtolujuuden ollessa tällöin 27,35 MPa. Suurimmalla, 3 % -pitoisuudella murtolujuus oli myös alhaisempi kuin värjäämättömän. (KUVIO 15.)

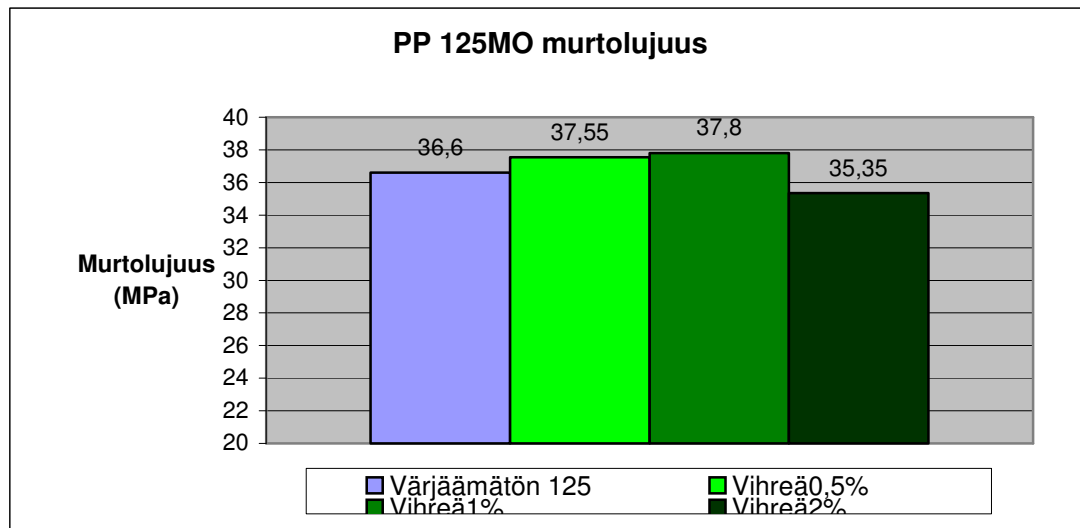
Merkittävästi murtolujuuden arvot kasvoivat vain punaisella, jolla lujuus nousi 3 - 4 MPa pitoisuudesta riippuen. Parhaan tuloksen antoi punaisen suosituspitoisuus eli 3 %, jolla murtolujuus oli 34,8 MPa. Kasvua punaisella oli tällöin 11,8 %-yksikköä verrattuna värjäämättömään 120MO polypropeenin murtolujuuteen. (KUVIO 15.)



Vihreällä värillä oli myös lievää murtolujuuden parannusta 0,5 % - ja 1 % - pitoisuudella, mutta 2 % -pitoisuudella vastaavasti murtolujuus heikkeni yli MPa:n verrattuna värjäämättömään 125MO polypropeeniin. (KUVIO 16.)



KUVIO 15. PP 120MO:n murtolujuudet väreittäin ja pitoisuuksittain järjesteltyinä



KUVIO 16. PP 125MO:n murtolujuudet vihreän eri pitoisuuksien mukaan järjesteltyinä

### 7.2.2 Murtovenymän tulokset

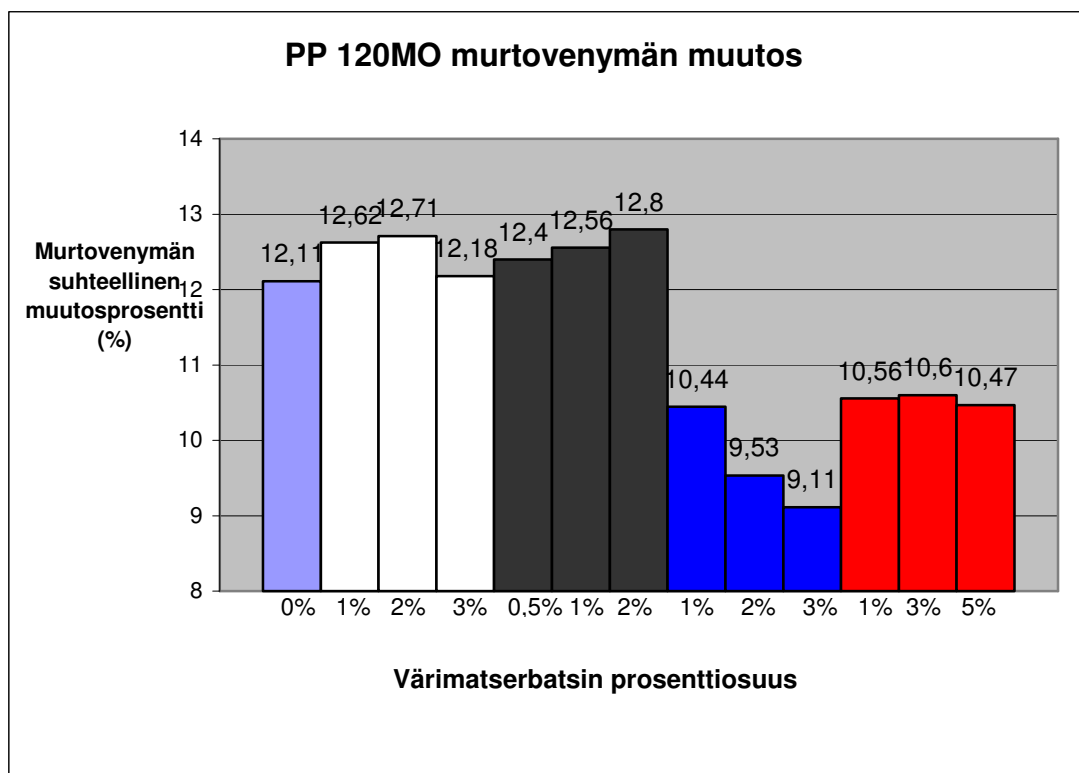
Valkoisella titaanioksidilla murtovenymän muutosprosentti kasvoi hieman 1 % - ja 2 % -pitoisuuksilla. 3 % -pitoisuudella valkoinen sai samoja arvoja värjäämättömään polypropeenin kanssa. Mittauksissa valkoisen ei siis havaittu muuttavan murtovenymää. (KUVIO 17.)

Mustalla murtovenymän muutosprosentti kasvoi tasaisesti väripitoisuuden mukaan. Mustan murtovenymän muutoksen kasvu 3 % -pitoisuudella oli kaikista väriaineista suurinta (12,8 %). Hiilimustalla oli tutkimuksessa tutkitulle homopolypropeenille sitkeysominaisuutta lisäävää vaikutusta, sillä suhteellinen murtovenymä parani lievästi väriainepitoisuuden kasvaessa. (KUVIO 17.)

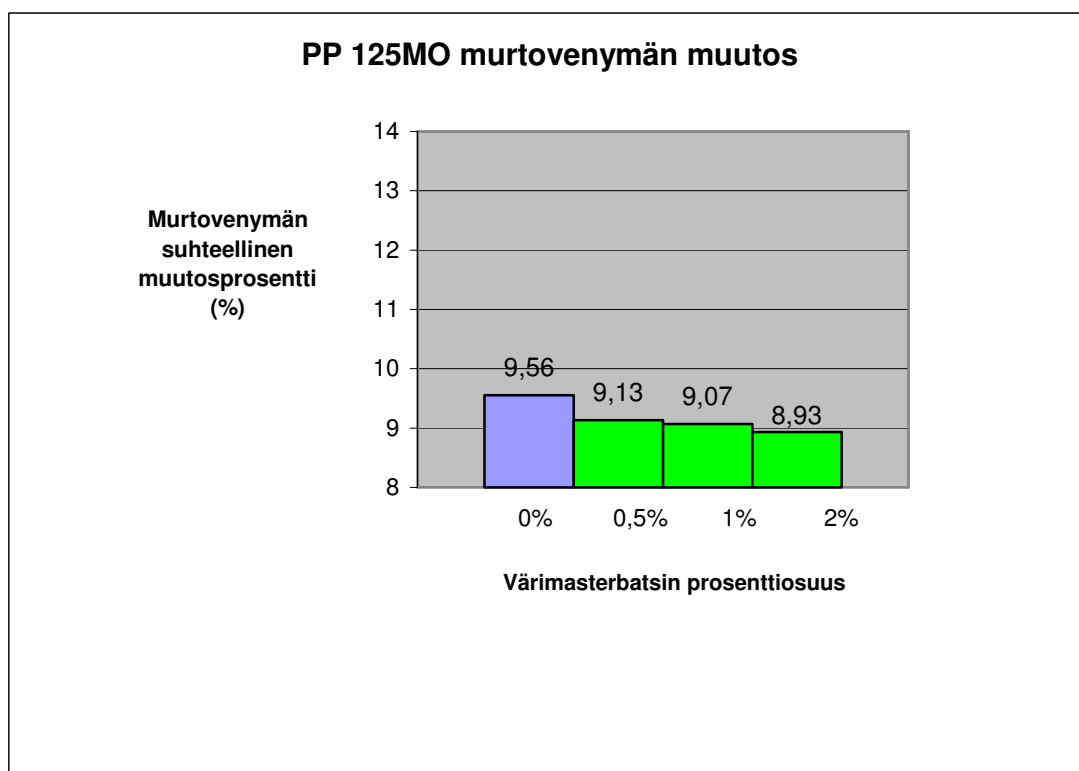
Sinisellä murtovenymä pieneni huomattavasti väripitoisuuksien kasvaessa. Sinisellä väriaineella murtovenymän muutos olikin tutkituista väreistä kaikkein pienintä. 3 % -pitoisuudella muutosprosentti oli vain 9,1 %. Sinisen väriaineen havaittiin tutkimuksissa siis haurastavan homopolypropeenin. (KUVIO 17.)

Punaisella murtovenymän muutosprosentti pieneni noin 10,5 prosenttiin kaikilla väriainepitoisuuksilla. Tutkimustuloksista voi siis olettaa, että myös rautaoksidipigmentillä on homopolypropeenille haurautta lisäävää vaikutusta. (KUVIO 17.)

Vihreällä murtovenymän muutos aleni myös hieman verrattuna värjäämättömään polypropeeniin. Ftalovihreällä muutokset olivat kuitenkin vain vähäisiä. Murtovenymä pysyi siis melkein samalla tasolla, joten vihreän ei katsota vaikuttavan tämän tutkimuksen ominaisuuksiin. (KUVIO 18.)



KUVIO 17. PP 120MO:n murtovenymän suhteellinen muutosprosentti väreittäin



KUVIO 18. PP 125MO:n murtovenymän suhteellinen muutosprosentti vihreällä vä-  
rillä

### 7.3 Iskukokeen tulokset

Iskukoemittauksien tuloksien pohjalta (LIITE 6) tehtiin vertailutaulukot, jossa vertailaan suhteellisia iskulujuuden muutoksia värjäämättömään homopolypropeeniin (KUVIO 19 ja KUVIO 20).

Valkoisen väriaineen iskulujuus nousi lievästi 1 % - ja 2 % -pitoisuudella, mutta vastaavasti laski takaisin samalle tasolle värjäämättömän polypropeenin kanssa 3 % -pitoisuudella. Valkoisen titaanioksidin iskulujuutta parantavista ominaisuuksista ei tutkimuksissa näkynyt merkkejä, koska muutokset olivat niin vähäisiä. (KUVIO 19.)

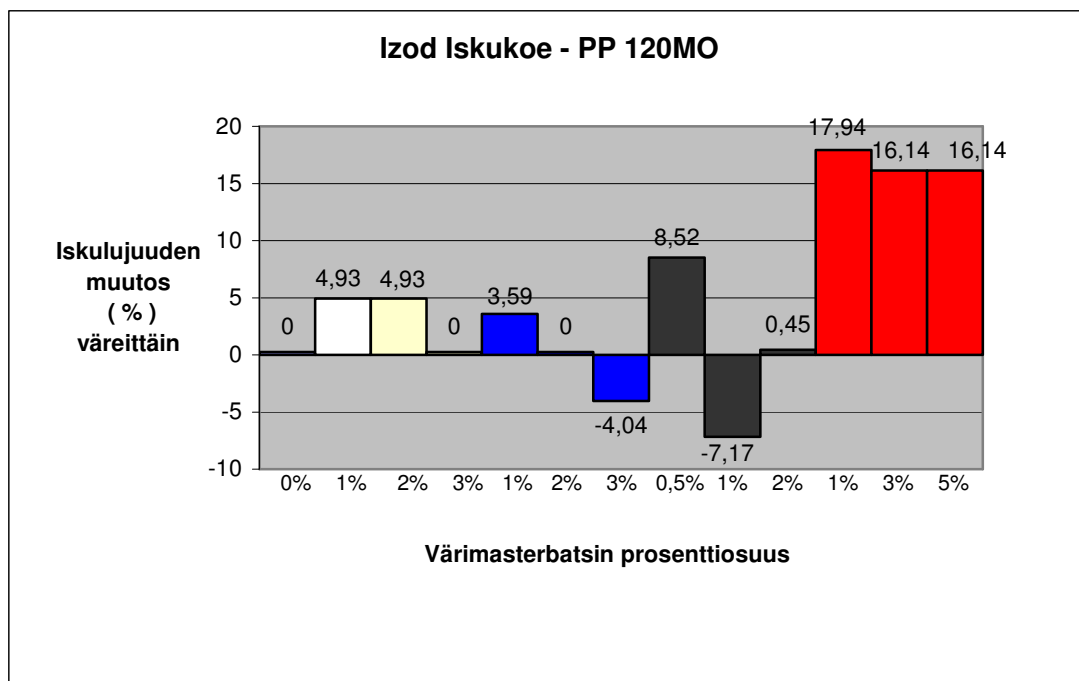
Sinisen väriaineen iskulujuus parani 1 % -pitoisuudella, jonka jälkeen alkoi huonota pitoisuuden kasvaessa. 3 % -pitoisuudella iskulujuus huononi 4 % -yksikköä verrattuna värjäämättömään. Sinisellä värillä iskulujuus parani pienillä pitoisuuksilla, mutta kääntyi laskuun pitoisuuksien lisääntyessä. (KUVIO 19.)

Mustan väriaineen iskulujuus parani myös alhaisimmalla, 0,5 % -pitoisuudella 8,5 %, mutta vastaavasti 1 % -pitoisuus huononsi iskulujuutta 7,2 % -yksikköä. Suurimmalla pitoisuudella mustan iskulujuus oli samalla tasolla värjäämättömän kanssa (KUVIO 19). Kirjallisuuden tietojen mukaan mustan väriaineen (hiilimustan) pitäisi parantaa iskulujuutta, mikäli pitoisuus on riittävä ja dispergoituminen on tapahtunut tasaisesti. Vastaavasti iskulujuus voi huonota, jos dispergoituminen on ollut huonoa ja hiilipartikkelit ovat agglomeroituneet. (Charvat 2004.)

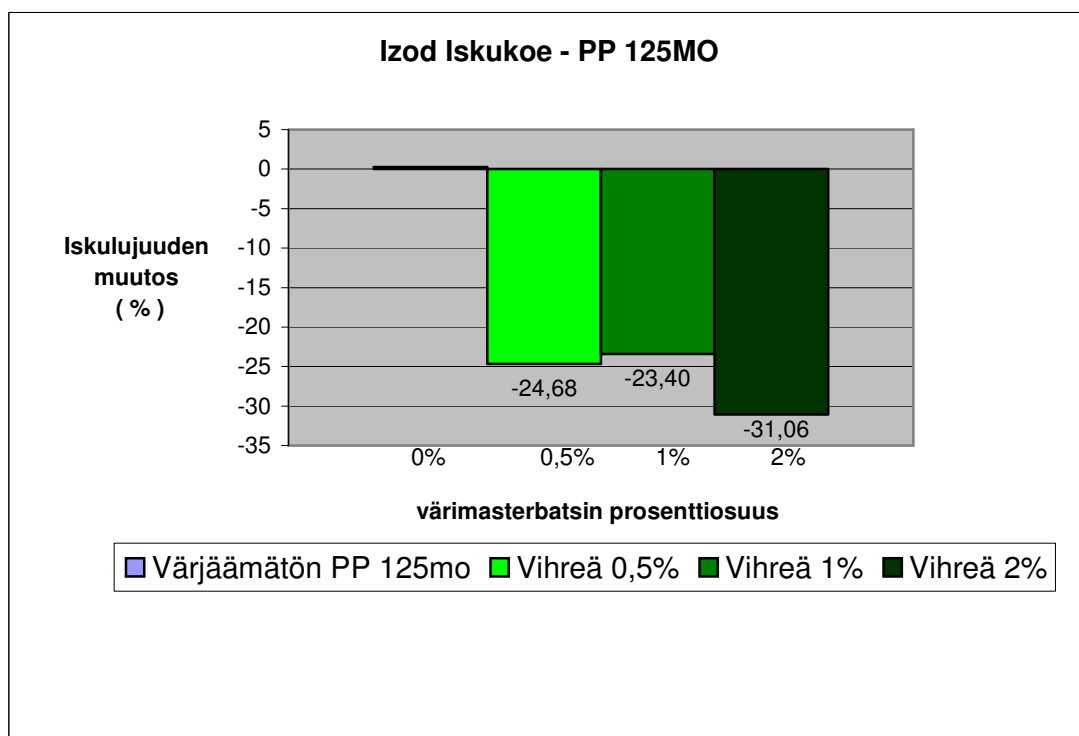
Punaisen väriaineen vaikutus näyttää selvästi lisäävän iskulujuutta. Punaisella värillä väriainepitoisuudet olivat korkeampia kuin muilla väreillä. Parhaan iskulujuuden polypropeeni sai 1 % -pitoisuudella punaista värimasterbatsia, jolloin iskulujuus parani 17,9 %-yksikköä. 3 % - ja 5 % -pitoisuuksien iskulujuudet alenivat vain hieman 1 % -pitoisuuden iskulujuudesta. (KUVIO 19.)

Vihreän väriaineen vaikutus alensi iskulujuutta tuntuvasti polypropeenilla. 0,5 % - ja 1 % -väripitoisuuksilla iskulujuus aleni noin 23 - 25 % ja 2 % -väripitoisuudella jopa 31 %. Ftalovihreällä pigmentillä oli tutkimuksissa iskulujuutta huonontavia vaikutuksia. (KUVIO 20.)

Iskukoemittauksissa saaduissa tuloksissa sinisellä, mustalla ja vihreällä värillä keskihajonnat olivat suuria verrattuna punaiseen ja valkoiseen (LIITE 6). Suuret keskihajonnat mittauksissa kertovat, että näillä väreillä on mahdollisesti tapahtunut epätasaisesti värien jakautumista kappaleessa eli dispersio ei ole ollut kovin hyvää. Tällöin myös iskulujuudet voivat heittelehtiä jopa samoilla pitoisuuksilla. Toinen mahdollinen syy voi olla mahdollinen mittausvirhe. Polypropeeni oli erittäin loviherkkä, joten saadut arvot olivat vaikeita määrittää tarkoiksi.



KUVIO 19. Iskulujuuden suhteellinen muutosprosentti mitattuna PP 120MO:lla



KUVIO 20. Iskulujuuden suhteellinen muutosprosentti mitattuna PP 125MO:lla

#### 7.4 Kapillaarireometrin tulokset

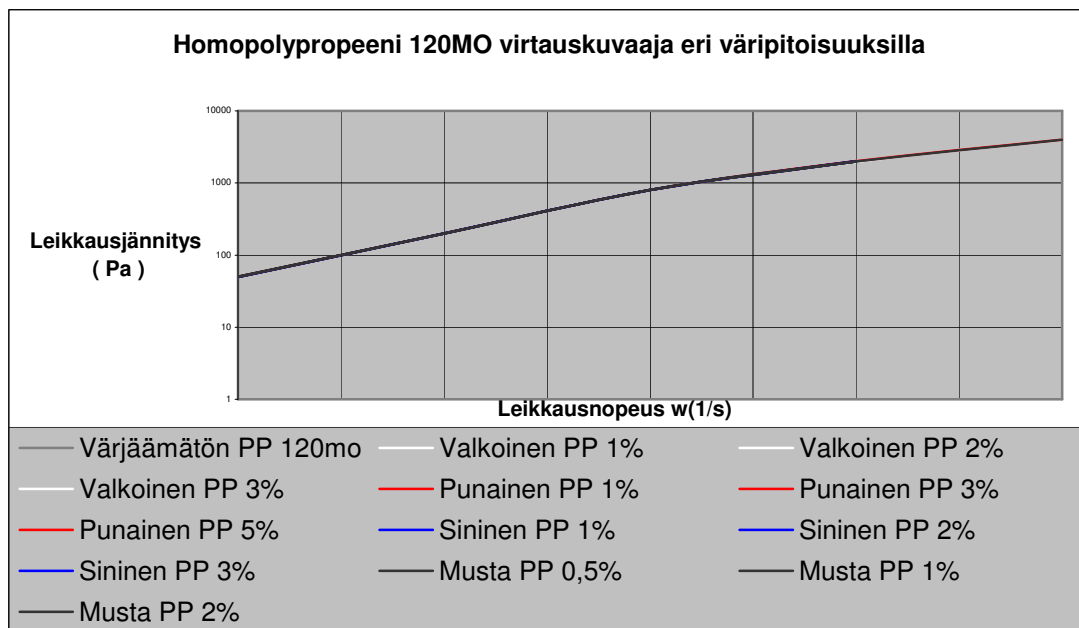
Tutkimuksessani kapillaarireometrin tulokset eivät osoittaneet väriaineiden muuttavan homopolypropeenin sulaominaisuuksia ja reologiaa. Väriainepitoisuudet olivat ilmeisesti niin alhaisia, että niillä ei ollut vaikutuksia homopolypropeenin leikkausnopeuksiin, leikkausjännityksiin tai viskositeettiin. Virtauskuvaajista ja viskositeetti-kuvaajista tuli kaikilla väriaineilla ja pitoisuuksilla samanlaisia eikä eroavia merkittävyyksiä ilmennyt. (KUVIO 21 ja KUVIO 22.)

Runsaille väripitoisuuksilla polypropeenin viskositeetti olisi todennäköisesti voinut muuttunut enemmän, sillä kirjallisuudessa oli esitetty viitteitä, että ainakin hiilimusta aiheuttaa suurilla pitoisuuksilla leikkausnopeuksien ja viskositeetin kasvua. Hiilimustan pienet partikkelit leikkautuvat suurilla nopeuksilla ja hajoavat muotin seinämien reunoilla aiheuttaen näin kitkaa ja lisäten viskositeetin kasvua. Viskositeetin kasvu vaikuttaa kappaleen pinnan ja värisävyn epätasaisuuteen.

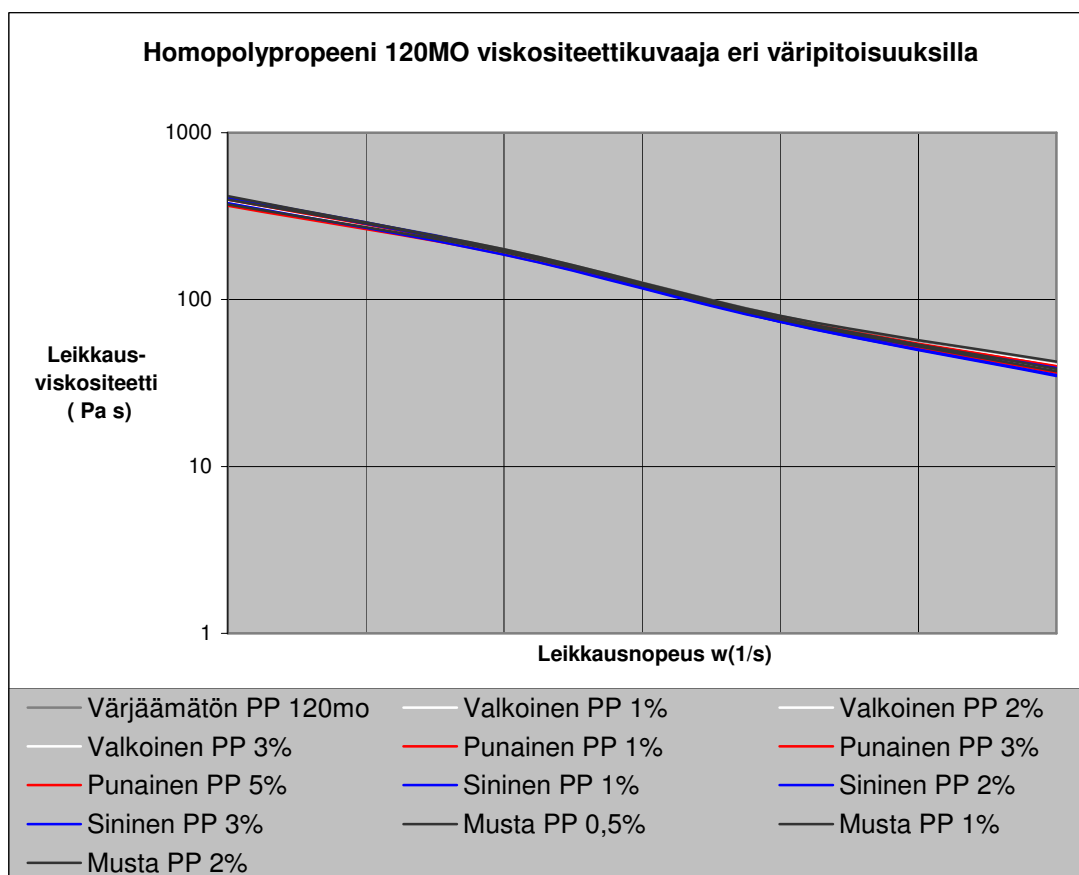
Viskositeetin kasvua voidaan siis ehkäistä valitsemalla sopiva värimasterbatsi, jonka pigmentin kantoaineella on sama sulamispiste. Värimasterbatsin konsentraation eli kantoaineen ja pigmentin suhde pelletissä täytyy olla myös sopiva. Lisäksi joissain masterbatseissa käytetään polyakrylaattierivahoja parantamaan pigmenttipartikkelien sekoittumista (dispergoitumista) muovimatriisin joukkoon.

Agglomeroitumista eli pigmenttipartikkelien yhteen tarttumista voidaan ehkäistä leikkausnopeutta lisäämällä. Pigmenttien partikkelikoko ja muoto ovat myös tärkeitä huomioida reologisten ominaisuuksien tutkittaessa.

Väriaineiden vaikutuksia morfologiaan on tutkinut mm. kiinalainen Li Pei-Ren artikkelissaan *The effect of various pigments on the rheological behaviour and morphology of polypropylene*. Tutkimuksessaan hän huomasi mm. ftalosyaniinin sinisen, hiilimustan ja titaanioksidin kasvattavan viskositeettiä ja rautaoksidi punaisen vastavasti alentavan viskositeettiä. (Pei-Ren 1986.)



KUVIO 21. Logaritmisessa taulukossa esitetyt värjättyjen polypropeenien virtauskuvaajat



KUVIO 22. Logaritmisessa taulukossa esitetyt PP:n viskositeetikuvaajat



## 7.5 DSC-mittausten tulokset

Värimasterbatsien värikonsentraation onkin oltava aina oikea, jotta dispergoituminen tapahtuu tasaisesti. Joillain väriaineilla agglomeroituminen voi olla ongelma, jos väriaineen pitoisuus on väärä ja sekoittuminen eli dispergoiminen on puutteellista. Tasainen väriaineen jakautuminen taas parantaa kiteisyyttä kappaleessa kauttaaltaan. Useimmat väriaineiden partikkelit toimivat siis kiteytymisprosessissa sferuliittien ytiminä, joka lisää kiteiden määrää ja sitä kautta kiteisyysastetta. Kiteytymisasteen nousu taas parantaa useita mekaanisia ja optisia ominaisuuksia sekä nostaa käyttölämpötilaa.

Masterbatsin väriaineen konsentraation vaikutus on myös selkeästi nähtävissä DSC-mittauksieni tuloksissa, sillä kiteisyyserot vaihtelivat eri väripitoisuuksien välillä paljon, mutta parhaan kiteytymisasteen eri värit saavuttivat aina suositusarvoilla (KUVIO 24).

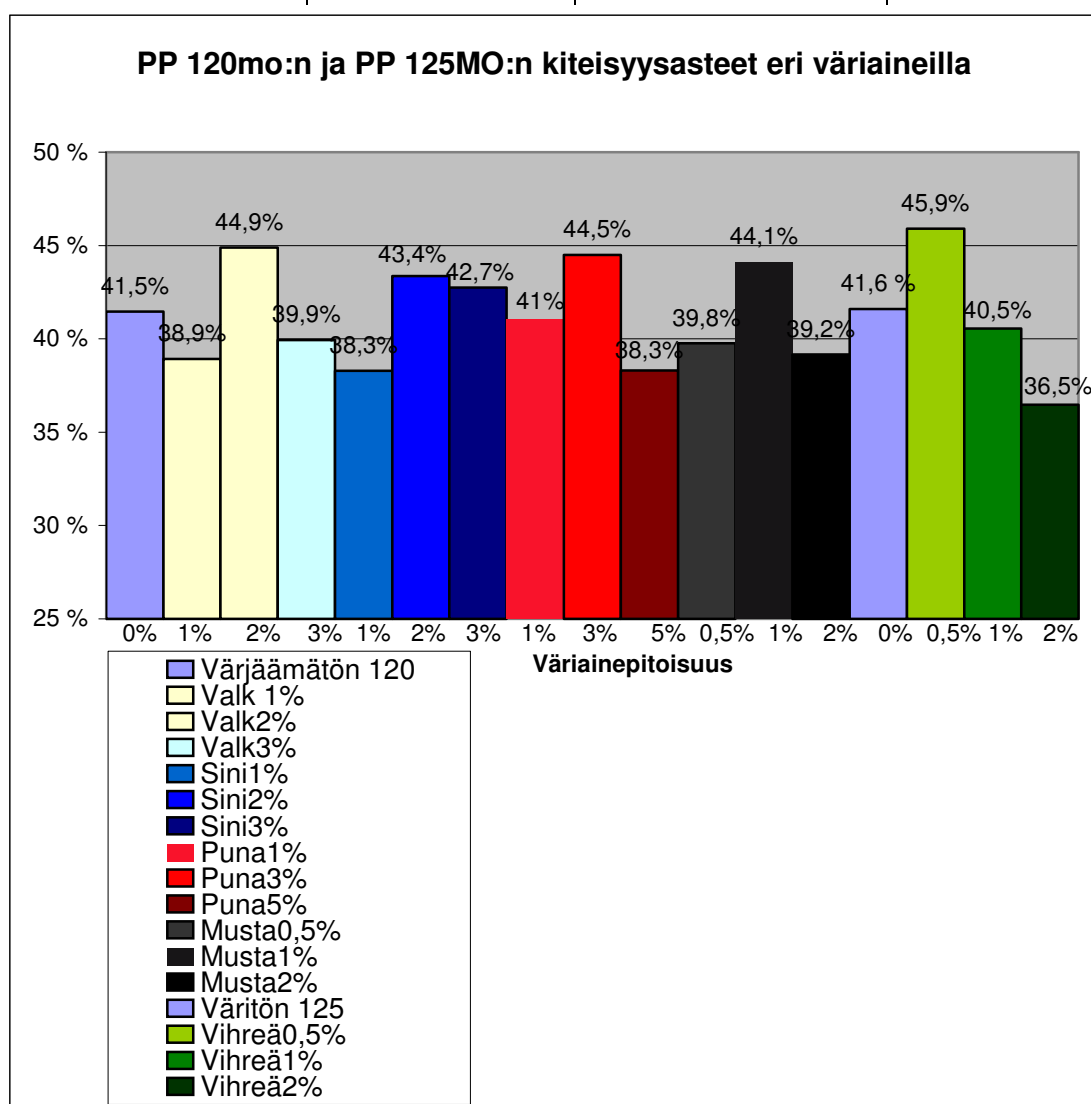
Sulamispisteen muutoksiin tutkittavat väriaineet vaikuttivat vain vähäisesti. Reilusti poikkeavia sulamislämpötilojen muutoksia ei ollut. Punaisella värillä sulamispiste kasvoi eniten eli 2,7 °C ja vastaavasti vihreällä värillä sulamispiste laski eniten eli 4,4 °C (TAULUKKO 23).

Väriainevalmistajan suositusten mukaisilla pitoisuuksilla melkein kaikkien värien kiteisyysaste kasvoi. Suosituspitoisuudet olivat valkoinen 2 %, sininen 2 %, punainen 3 %, musta 1 % ja vihreä 1 %.

Vihreällä oli ainoa väriaine, jolla kiteisyys jäi suosituspitoisuudella hieman alle värijäämättömän polypropeenin 125MO:n kiteisyysasteesta. Kuitenkin vihreän kiteisyysaste 0,5 % -pitoisuudella kasvatti kiteisyysastetta 4,3 % -yksikköä. Koska vihreän suositusarvo on valmistajalla annettu 0,5 prosentin tarkkuudella, niin 0,5 % -pitoisuutta voidaan käyttää vertailuarvona eri värien kesken.

TAULUKKO 23. PP:n kiteisyysasteet ja sulamispisteet taulukoituna eri väreillä

Väri	Kiteisyysaste (%)	Kiteisyysasteen kasvu (% -yksikköä)	Sulamispiste (°C)
Värjäämätön120MO	41,5	0	162
Valkoinen 2 %	44,9	3,4	162,2
Sininen 2 %	43,4	1,9	161,2
Punainen 3 %	44,5	3	164,7
Musta 1 %	44,1	2,6	162,8
Värjäämätön125MO	41,6	0	171,3
Vihreä 0,5 %	45,9	4,3	166,9



KUVIO 24. Värien kiteisyysasteen vaihtelut eri väripitoisuuksilla

## 8 POHDINTA JA PÄÄTELMÄT

### 8.1 Kiteisyyden vaikutus

Homopolypropeeni on osakiteinen kestopuovi. Tämä tarkoittaa, että vain osa rakenteesta on kiteistä loppuosan jäädessä amorfiseen tilaan. Kiteisemmällä polypropeenilla tiedetään olevan paremmat jäykkyys-, käyttölämpötila- ja tuottavuusominaisuudet kuin amorfisemmaksi jääneellä homopolypropeenilla. Kiteisyyden säätelyllä voidaan myös vaikuttaa muottikutistumaan ja kappaleen vääntyilyyn. Amorfisuus puolestaan parantaa kappaleen läpinäkyvyyttä. Tiheään syntyneet sferuliitit taas heikentävät kiteisen rakenteen valon läpäisykykyä eli värien peittävyys paranee. Kiteisemmän rakenteen tiedetään myös vähentävän kappaleen kierrätettävyysherkettä, koska kiteisen rakenteen uudelleen sulattaminen ja dispergoiminen lyhentää polymeeriketjuja.

Tutkimuksessani tehtyjen mittausten perusteella voi havaita, että väriaineilla on jo pienilläkin pitoisuuksilla lieviä vaikutuksia kiteisyysasteen kasvuun homopolypropeenilla. Kaikilla väreillä kiteisyysaste kasvoi noin 2 - 4 prosenttiyksikköä.

### 8.2 Dispersion tasaisuus

Onnistuneen värjäyksen perusedellytys on pigmenttipartikkelien tasainen leviäminen kappaleeseen. Vaikeudet liittyvät yleensä pigmentteihin ja pigmenttihiukkasista koostuvien agglomeraattien hajottamiseen eli dispergoimiseen. Huonosti onnistuneesta dispergoinnista saattaa seurauksena olla mm. värin voimakkuuden vaihteluja, värisävyjen vaihteluja, juovien muodostusta, muotin täyttöongelmia ja niiden seurauksena pintavirheitä sekä myös mekaanisen lujuuden tai kestävyysominaisuuksien heikkenemistä.

Väripigmentit ovat yleisesti karkearakenteisia, mutta liiallinen dispergoiminen on yhtä haitallista kuin liian vähäinenkin. Pigmenttien stabiilisuus muovimatriisissa on tär-

keää, sillä jotkut orgaaniset pigmentit voivat liueta tai hajota liiallisessa lämpötilassa prosessoitaessa. Yleisesti suurien partikkelikokojen pigmentit, kuten titaanioksidit, ovat helposti käsiteltäviä. Dispersio-ongelmia tuottaakin yleensä hienojakoisemmat ja pienemmät partikkelit, kuten esim. hiilimusta.

Orgaaniset pigmentit ovat usein suuripartikkelisia. Ne ovat usein myös kevyitä ja pehmeitä, sekä jotkut voivat olla sähköisesti varautuneita, jolloin niiden dispersio voi aiheuttaa ongelmia. Epäorgaaniset pigmentit kestävät orgaanisia paremmin säätämistä ja lämpöä. Orgaanisilla pigmenteillä taas saadaan kirkkaammat ja puhtaammat värit. Pienikokoiset partikkeliset pigmentit tuottavat usein vahvan värin muoville, mutta usein haittana voi olla myös ominaispainon muuttumisesta johtuvat mittaus- ja punnitusvirheet. Hyvän dispersion saavuttamiseksi sekoituksen keston tulee olla myös riittävä.

### 8.3 Tutkimustulosten pohdintaa ja arviointia

Epäorgaaninen rautaoksidi punainen oli ainoa, jonka tutkimuksissa saaduista tuloksista voi päätellä, että sillä on homopolypropeenin ominaisuuksia muuttavia vaikutuksia. Mittaustulokset poikkesivat muiden väriaineiden saamista tuloksista selkeimmin. Punainen sai vertailuarvoihin poikkeavia tuloksia ainakin iskulujuuden mittauksissa, murtolujuuden mittauksissa ja kutistuman mittauksissa.

Valkoinen (titaanioksidi) ja musta (hiilimusta) olivat tutkimuksissa erittäin stabiileita ja niiden vaikutukset homopolypropeenin ominaisuuksien muuttumiseen jäivät ole-mattomiksi. Tutkitut pitoisuudet olivat mahdollisesti liian alhaisia, jotta merkittäviä muutoksia olisi ilmennyt. Iskukoemittauksissa mustan iskulujuus sai hieman alempia arvoja kuin värjäämätön polypropeenin. Tämä saattoi johtua hienojakoisen hiilimustan huonosta dispersiosta ruiskuvaluprosessissa, koska ruiskuvalukoneella tehdyt koekappaleet plastisoitiin ja ruiskutettiin suhteellisen nopeasti. Hiilimustan tiedetään aiheuttavan ongelmia agglomeraation kanssa, jos dispersio on huonoa. Todennäköi-

sempänä selityksenä pidän kuitenkin epätarkkuutta mittauksessa, koska 0,5 % - ja 2 % -pitoisuuksilla iskulujuus sai värjäämättömään polypropeeniin verrattuna parempia arvoja.

Myöskään orgaanisia pigmenttejä sisältäneet sininen (ftalosyaniinin sininen) ja vihreä (ftalovihreä) eivät vaikuttaneet tutkituilla väripitoisuuksilla homopolypropeenin reologisiin eivätkä mekaanisiin arvoihin merkittävästi. Ainoat selkeät muutokset verrattuna värjäämättömiin vertailukappaleisiin tapahtuivat myös iskukokeen mittauksissa. Molemmilla väreillä oli viitteitä, että väripitoisuuden kasvu laskisi iskulujuutta. Sinisellä iskulujuuden lasku väripitoisuuden kasvaessa oli kuitenkin merkitsevyyden kannalta hyvinkin olematonta. Vihreällä iskulujuuden suhteellinen muutosprosentti oli värjäämättömään PP125MO verrattuna kuitenkin jo 25 - 30 % -yksikköä pienempi kaikilla mitatuilla väripitoisuuksilla. Vihreällä värillä (ftalovihreällä) voidaan siis epäillä olevan vaikutusta homopolypropeenin iskulujuuden huononemiseen.

Mahdolliset mittausvirheet ja laiteongelmat voivat myös joissain tutkimuksissa aiheuttaa epätarkkuuksia mittaustuloksiin. Suurin epäily kohdistuu iskukoemittauksien suoritukseen, ja tuloksissa voidaan epäillä olevan pientä epätarkkuutta. Mittausvaiheessa laitteiston kalibrointi koekappaleille oli hankalaa, sillä värjätyt polypropeenikoesauvat olivat erittäin loviherkkiä eikä laitteistolla saanut riittävän tarkkoja mittatuloksia. Loveamattomana koesauvat eivät murtuneet suurimmallakaan iskuri-vasarapunnuksella. Lopulta iskukokeet suoritettiin 2 millimetriä ohuemmilla (8 mm \* 4 mm) koekappaleilla, kuin standardin mukaista olisi (10 mm \* 4 mm). Tämän takia iskulujuusarvoja voi vertailla vain keskenään suhteellisella iskulujuuden muutosprosentilla. Tuloksista saa kuitenkin viitteitä punaisen värin iskulujuuden kasvusta ja vastaavasti vihreän värin iskulujuuden alentumisesta, koska iskulujuuksien muutosprosenttiarvot muihin väreihin ja värjäämättömiin koekappaleisiin oli kaikilla väripitoisuuksilla samankaltaisia.

#### 8.4 Johtopäätökset ja yhteenveto

Iskukokeen mahdolliset epätarkat iskuenergian määritykset olivat ainoat selvästi etukäteen tiedossa olleet tutkimusvirhettä aiheuttavat tekijät. Kaikki muut osatutkimukset ja testaukset sujuivat ongelmitta ja tulokset olivat odotetunlaisia. Kapillaari-reometrin tulokset olivat suhteellisen odotettuja jo etukäteen, koska väriainepitoisuudet olivat alhaisimmillaan ja enimmilläänkin vielä lähellä valmistajien suosituspitoisuuksia. Näin ollen väriaineet toimivat hyvin stabiilisti eivätkä aiheuttaneet suuria muutoksia homopolypropeenin ominaisuuksiin monillakaan testausmenetelmillä. Rautaoksidipunainen oli ainoa, jonka väripitoisuudet olivat ilmeisesti riittävän suuria aiheuttamaan homopolypropeenille vähäisiä tai jopa kohtalaisia ominaisuuksien muutoksia. Merkittävimpiä muutokset olivat iskulujuuden ja murtolujuuden kasvussa sekä kutistuman suurentumisessa.

## LÄHTEET

## Painetut lähteet

Charvat, R. A. 2004. Coloring of Plastics Fundamentals. 2. painos. Cleveland, Ohio: Wiley – Interscience.

Kurri, V & Malen, T. 2002. Muovitekniikan Perusteet. 3. tarkistettu painos. Helsinki: Opetushallitus.

Wypych, G. 2000. Handbook of fillers. 2. painos. Toronto: ChemTec.

## Painamattomat lähteet

Helsingin TKK, fotogrammetrian ja kaukokartoituksen laboratorio. 2005. Värijärjestemät [verkkojulkaisu]. Helsinki [viitattu 20.10.2006].

Saatavissa: <http://foto.hut.fi/opetus/350/k04/luento3/luento3.html>

Jacoby, J. 1998. Beta Nucleation of Polypropylene [verkkojulkaisu]. Peachtree Indiana [viitattu 17.10.2006].

Saatavissa: <http://www.mayzo.com/Paper/BetaNucleationPolypropylene.pdf>

Mai, K., Wang, K. & Zeng, H. 2002. Multiple Melting Behavior of Nucleated Polypropylene [verkkojulkaisu]. Sun Yat-Sen University, Guangzhou, Kiina [viitattu 18.10.2006].

Saatavissa: <http://www.paper.edu.cn/scholar/download.jsp?file=maikancheng-16&title>

Pei-Ren, L. 1986. The effect of various pigments on the rheological behaviour and morphology of polypropylene [verkkójulkaisu]. Peking, Kiina [viitattu 20.10.2006].

Saatavissa:

<http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/abstract/104064390/ABSTRACT>

Tossavainen, N. 2002. Valonlähteen vaikutus värinäytteiden spektreihin eri mittalaitteilla [verkkójulkaisu]. Fysiikan laitos, Joensuun yliopisto [viitattu 17.10.2006].

Saatavissa: <http://spectral.joensuu.fi/publications/tossavainen.pdf>

Zeus Industrial Products Inc. 2005. Coloring of Plastics [verkkójulkaisu]. Väriainevalmistajan tiedote. Orangeburg, USA [viitattu 19.10.2006].

Saatavissa: [http://www.zeusinc.com/pdf/Zeus\\_Coloring.pdf](http://www.zeusinc.com/pdf/Zeus_Coloring.pdf)



## LIITELUETTELO

- LIITE 1 Muotti- ja jälkikutistumamittauksen tulokset PP120MO:lla
- LIITE 2 Muotti- ja jälkikutistumamittauksen tulokset PP125MO:lla
- LIITE 3 Värin mittauksen mittauspöytäkirja
- LIITE 4 Vetokokeen tulokset PP120MO:lla
- LIITE 5 Vetokokeen tulokset PP125MO:lla  
DSC-mittauksen tulokset
- LIITE 6 Iskukokeiden mittauspöytäkirja
- LIITE 7 Tutkimustulokset suositusväriarvoilla
- LIITE 8 DSC:n analyysikäyriä värimasterbatsien suosituspitoisuuksilla
- LIITE 9 DSC:n analyysikäyriä värimasterbatsien suosituspitoisuuksilla

## Muotti- ja jälkikutistumamittaukset PP120MO:lla

Muottikutistuma (1h)	Väritön 120MOValk1%	Valk2%	Valk3%	Puna1%	Puna3%	Puna5%
mittaus 1	167,14	167,25	167,03	167,12	166,77	166,84
mittaus 2	167,18	167,24	167,03	167,09	167,1	166,92
mittaus 3	167,41	167,18	167,05	167,07	166,76	166,83
mittaus 4	167,4	168,09	167,06	167,1	166,81	166,79
mittaus 5	167,32	167,15	167,09	167,97	166,99	166,81
ka.	167,29	167,38	167,05	167,27	166,88	166,82
keskihajonta	0,124	0,397	0,024	0,391	0,151	0,096
muottikutistuma (%)	1,5304	1,4240	1,6183	1,4899	1,7161	1,7526
Jälkikutistuma (1vko)	Väritön 120MOValk1%	Valk2%	Valk3%	Puna1%	Puna3%	Puna5%
mittaus 1	167,13	167,24	166,97	166,97	166,66	166,71
mittaus 2	167,14	167,17	166,93	167,04	166,73	166,73
mittaus 3	167,23	167,08	167	167,03	166,75	166,59
mittaus 4	167,08	167,88	166,99	166,93	166,49	166,76
mittaus 5	167,25	167,09	166,99	167,69	166,99	166,77
ka.	167,166	167,29	166,97	167,13	166,72	166,71
keskihajonta	0,071	0,335	0,027	0,315	0,180	0,039
jälkikutistuma (%)	1,5512	1,4770	1,6631	1,5712	1,8115	1,8268
Muottikutistuma (1h)	Sini1%	Sini2%	Sini3%	Musta0,5	Musta1%	Musta2%
mittaus 1	167,5	167,22	167,28	166,98	167,25	166,99
mittaus 2	167,48	167,36	167,32	166,98	166,82	166,96
mittaus 3	167,46	167,43	167,4	167,05	167,04	166,94
mittaus 4	167,43	167,44	167,47	167,32	167,02	166,94
mittaus 5	167,42	167,82	167,68	167,03	167,07	166,95
ka.	167,45	167,45	167,43	167,07	167,04	166,95
keskihajonta	0,033	0,222	0,157	0,142	0,153	0,020
muottikutistuma (%)	1,3792	1,3816	1,3957	1,6065	1,6254	1,6749
Jälkikutistuma (1vko)	Sini1%	Sini2%	Sini3%	Musta0,5	Musta1%	Musta2%
mittaus 1	167,29	167,39	167,13	167,05	167,2	167,13
mittaus 2	167,19	167,36	167,35	166,93	167,14	167,09
mittaus 3	167,38	167,39	167,32	167,28	167,05	167,05
mittaus 4	167,37	167,37	167,19	167,18	166,97	167,06
mittaus 5	167,38	167,36	167,49	167,04	167,1	167,05
ka.	167,32	167,37	167,29	167,09	167,09	167,07
keskihajonta	0,082	0,015	0,141	0,135	0,087	0,034
jälkikutistuma (%)	1,4593	1,4287	1,4746	1,5924	1,5948	1,6042

## Muotti- ja jälkikutistumamittaukset PP125MO:lla

Muottikutistuma (1h)	Väritön 125MO	Vihreä0,5%	Vihreä1%	Vihreä2%
mittaus 1	167,4	167,59	167,61	168,08
mittaus 2	168,02	167,38	167,89	168,59
mittaus 3	167,3	167,65	167,35	167,46
mittaus 4	168,89	167,45	167,6	167,35
mittaus 5	167,33	167,39	167,63	167,48
ka.	167,78	167,49	167,61	167,79
keskihajonta	0,683	0,121	0,191	0,529
muottikutistuma (%)	1,1849	1,3592	1,2862	1,1825
Jälkikutistuma (1vko)	Väritön 125MO	Vihreä0,5%	Vihreä1%	Vihreä2%
mittaus 1	167,18	167,29	167,41	167,78
mittaus 2	167,65	167,31	167,52	168,1
mittaus 3	167,17	167,22	167,28	167,08
mittaus 4	167,27	167,34	167,23	167,2
mittaus 5	167,13	167,41	167,26	167,39
ka.	167,28	167,31	167,34	167,51
keskihajonta	0,213	0,069	0,121	0,423
jälkikutistuma (%)	1,4840	1,4640	1,4487	1,3486

## Värien mittauksen mittauspöytäkirja

Punainen				Musta			
	Y	x	y		Y	x	y
	11,49	0,4943	0,3195		3,86	0,3074	0,3145
1 %	12,19	0,5243	0,3228	0,50 %	3,82	0,3075	0,3144
	11,54	0,5023	0,3205		3,89	0,3078	0,3138
ka.	11,74	0,5069	0,3209		3,856	0,3075	0,3142
muutos %	9,133	6,0650	0,3623		3,098	0,1836	0,1696
	12,97	0,5403	0,3222		4,07	0,3087	0,3151
3 %	12,95	0,5393	0,3221	1 %	4,01	0,3076	0,3141
	12,84	0,5395	0,322		3,86	0,3081	0,3151
ka.	12,92	0,5397	0,3221		3,98	0,3081	0,3147
muutos %	0,3855	0,2955	-0,2178		2,21	0,2805	0,2006
	12,92	0,5403	0,3218		4,09	0,3091	0,3153
5 %	12,95	0,539	0,3209	2 %	4,04	0,3087	0,3149
	13,04	0,5446	0,3215		4,08	0,3092	0,316
ka.	12,97	0,5413	0,3214		4,07	0,309	0,3154
Valkoinen				Vihreä			
	Y	x	y		Y	x	y
	90,54	0,308	0,3155		17,99	0,2698	0,4724
1 %	92,34	0,3085	0,3158	0,50 %	17,65	0,2723	0,4695
	92,1	0,3083	0,3156		18,37	0,27	0,4766
ka.	91,66	0,3082	0,3156		18,003	0,2707	0,4728
muutos %	3,464	0,312	0,2108		1,3336	-0,544	0,5608
	94,41	0,3091	0,3161		18,15	0,2697	0,4744
2 %	94,34	0,3091	0,3162	1 %	18,63	0,269	0,4766
	96,1	0,3095	0,3166		17,96	0,269	0,4755
ka.	94,95	0,3092	0,3163		18,246	0,2692	0,4755
muutos %	0,024	0,0323	0,1158		1,0126	-0,447	1,2255
	96,1	0,3097	0,3166		18,4	0,2682	0,4798
3 %	94,45	0,3094	0,3165	2 %	18,62	0,2684	0,4819
	94,37	0,3089	0,3169		18,28	0,2675	0,4825
ka.	94,97	0,3093	0,3166		18,43	0,2680	0,4814
Sininen							
	Y	x	y				
	7,89	0,2002	0,209				
1 %	7,59	0,2067	0,2033				
	7,56	0,2085	0,2088				
ka.	7,68	0,205133	0,2070				
muutos %	-8,83	1,29912	-4,228				
	7,04	0,2054	0,1992				
2 %	6,92	0,2083	0,1967				
	7,21	0,2098	0,2001				
ka.	7,05	0,2078	0,1986				
muutos %	-0,23	0,3676	-1,240				
	6,95	0,2076	0,1954				
3 %	7,12	0,2096	0,1972				
	7,05	0,2086	0,196				
ka.	7,04	0,2086	0,196				

## Vetokokeen tulokset PP120MO:lla

	Värjääm. 120MO	Valk 1%	Valk 2%	Valk 3%	Musta 0,5%	Musta 1%	Musta 2%
murtovoima	1,21	1,24	1,24	1,2	1,18	1,19	1,15
	1,2	1,22	1,21	1,18	1,2	1,14	1,15
	1,2	1,23	1,2	1,19	1,18	1,17	1,17
	1,26	1,23	1,28	1,18	1,19	1,17	1,17
	1,27	1,21	1,2	1,15	1,19	1,16	1,16
ka.	1,23	1,23	1,23	1,18	1,19	1,17	1,16
keskihajonta	0,034	0,011	0,034	0,018	0,008	0,018	0,01
murtolujuus (Mpa)	30,7	30,65	30,65	29,5	29,7	29,15	29
murtovenymä	11,3	11,8	11,2	10,9	11,4	11,2	11,8
	10,7	11	11,6	11	12	11,4	11,3
	10,7	11,1	11,9	10,9	10,6	11,2	11,1
	11,3	11,5	11,7	11,1	11	10,9	11,5
	10,5	11,4	10,8	10,9	10,8	11,8	11,9
ka.	10,9	11,36	11,44	10,96	11,16	11,3	11,52
keskihajonta	0,374	0,320	0,439	0,089	0,554	0,331	0,334
venymän muutos-%	12,11	12,62	12,71	12,18	12,4	12,56	12,8
		Sininen 1%	Sininen 2%	Sininen 3%	Pun 1%	Pun 3%	Pun 5%
murtovoima		1,09	1,22	1,18	1,31	1,38	1,37
		1,09	1,23	1,2	1,28	1,42	1,38
		1,09	1,24	1,16	1,32	1,38	1,4
		1,09	1,23	1,19	1,38	1,39	1,34
		1,11	1,24	1,15	1,33	1,39	1,31
ka.		1,09	1,23	1,18	1,32	1,39	1,36
keskihajonta		0,009	0,008	0,020	0,036	0,016	0,035
murtolujuus Mpa		27,35	30,8	29,4	33,1	34,8	34
murtovenymä		9	8,3	8,6	9,7	9,3	9,7
		9,6	8,8	8	9,5	9,6	9,3
		9,6	8,2	8	9,4	9,4	9,5
		9,3	9,3	8,3	9,6	9,8	9,2
		9,5	8,3	8,1	9,3	9,6	9,4
ka.		9,4	8,58	8,2	9,5	9,54	9,42
keskihajonta		0,254	0,465	0,254	0,158	0,194	0,192
venymän muutos-%		10,44	9,53	9,11	10,56	10,6	10,47

## Vetokokeen tulokset PP120MO:lla

	Värijäämätön			
	PP 125MO	Vihreä 0,5%	Vihreä 1%	Vihreä 2%
murtovoima	1,46	1,49	1,48	1,46
	1,49	1,54	1,51	1,41
	1,48	1,52	1,51	1,42
	1,48	1,46	1,5	1,4
	1,41	1,5	1,56	1,38
ka.	1,46	1,50	1,51	1,41
keskihajonta	0,032	0,030	0,029	0,029
murtolujuus (Mpa)	36,6	37,55	37,8	35,35
murtovenymä	8,9	8,2	8,2	7,7
	8,2	8,2	8	8,3
	8,7	8,2	8,1	8,2
	8,7	8,5	8,4	8
	8,5	8	8,1	8
ka.	8,6	8,22	8,16	8,04
keskihajonta	0,264	0,178	0,151	0,230
venymän muutos-%	9,56	9,13	9,07	8,93

## DSC -mittauksen tulokset

	Värijäämätön						
	120MO	Valk 1%	Valk2%	Valk3%	Sini1%	Sini2%	Sini3%
Kiteisyysaste (%)	41,46 %	38,93 %	44,89 %	39,93 %	38,29 %	43,36 %	42,74 %
Muutos-% värijäämättömään	-	-2,53 %	3,43 %	-1,53 %	-3,17 %	1,90 %	1,28 %
Sulamispiste (°C)	162	163,6	162,2	162,5	162,7	161,2	161,2
		Musta0,5%	Musta1%	Musta2%	Puna1%	Puna3%	Puna5%
Kiteisyysaste (%)		39,77 %	44,12 %	39,17 %	41,03 %	44,50 %	38,31 %
Muutos-% värijäämättömään		-1,69 %	2,66 %	-2,29 %	-0,43 %	3,04 %	-3,15 %
Sulamispiste (°C)		161,1	162,8	160,8	163,3	164,7	165,7
		Väritön					
		125MO	Vihreä0,5%	Vihreä1%	Vihreä2%		
Kiteisyysaste (%)		41,60 %	45,91 %	40,56 %	36,47 %		
Muutos-% värijäämättömään		0,14 %	4,45 %	-0,90 %	-4,99 %		
Sulamispiste (°C)		171,3	166,9	167,5	168,5		

## Iskukokeiden mittauspöytäkirja

	Värjäämätön 125MO	Vihreä 0,5%	Värjäämätön 120MO	Valk1%	Sininen1%	Musta0,5%	Puna1%
Iskuenergia E	2,35	1,85	2,15	2,3	2,25	2,4	2,75
	2,3	1,95	2,35	2,25	2,45	2,55	2,6
	2,35	1,7	2,25	2,45	2,35	2,25	2,55
	2,4	1,7	2,25	2,4	2,15	2,55	2,65
	2,35	1,65	2,15	2,3	2,35	2,35	2,6
ka.	2,35	1,77	2,23	2,34	2,31	2,42	2,63
keskihajonta	0,035	0,125	0,084	0,082	0,114	0,130	0,076
Iskulujuus (kJ/m <sup>2</sup> )	73,43	55,31	69,68	73,12	72,18	75,62	82,18
muutos-%	0%	-24,66%	0%	4,96%	3,59%	8,52%	17,93%
		Vihreä 1%		Valk2%	Sininen2%	Musta1%	Puna3%
Iskuenergia E		1,8		2,25	2,15	1,95	2,55
		1,85		2,45	2,1	2,05	2,5
		1,85		2,4	2,05	2,25	2,7
		1,75		2,25	2,2	2,55	2,6
		1,75		2,35	2,65	1,55	2,6
ka.		1,8		2,34	2,23	2,07	2,59
keskihajonta		0,050		0,089	0,241	0,370	0,074
Iskulujuus kJ/m <sup>2</sup>		56,25		73,12	69,68	64,68	80,93
muutos prosentti		-23,42%		4,93%	0,5%	-7,17%	16,14%
		Vihreä 2%		Valk3%	Sininen3%	Musta2%	Puna5%
Iskuenergia E		1,95		2,35	2,05	2,15	2,5
		1,35		2,2	2,1	2,45	2,6
		1,7		2,15	2,15	2,1	2,65
		1,65		2,25	2,05	2,05	2,55
		1,45		2,2	2,35	2,45	2,65
ka.		1,62		2,23	2,14	2,24	2,59
keskihajonta		0,233		0,076	0,124	0,195	0,065
Iskulujuus (kJ/m <sup>2</sup> )		50,62		69,68	66,87	70	80,93
Muutos-% värjäämät.		-31,06%		0,53%	-4,03%	0,44%	16,18%

Kootut tutkimustulokset väriaineiden suositusarvoilla mitattuna.

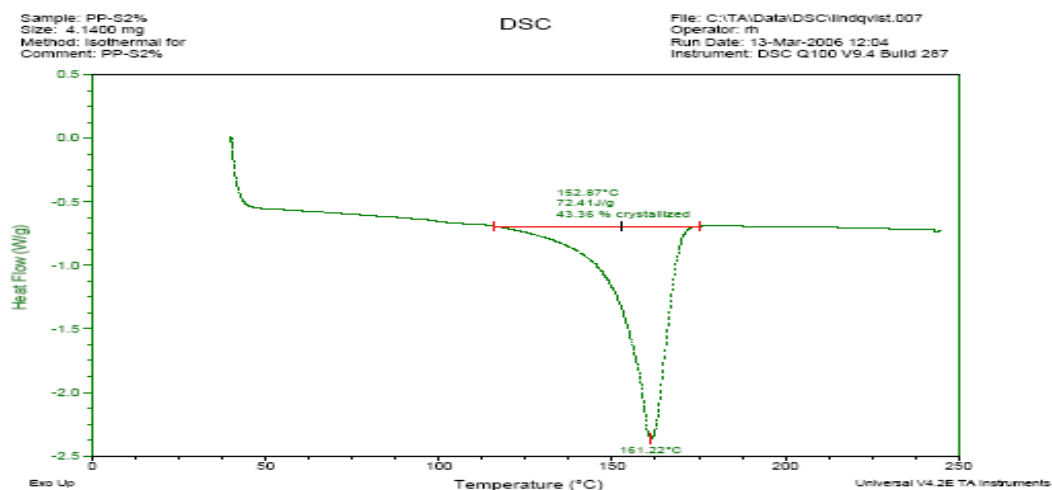
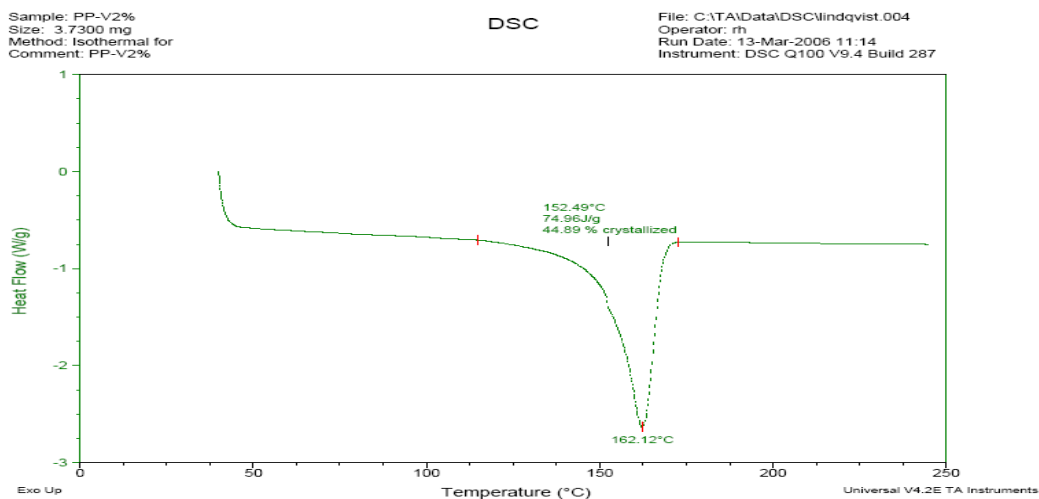
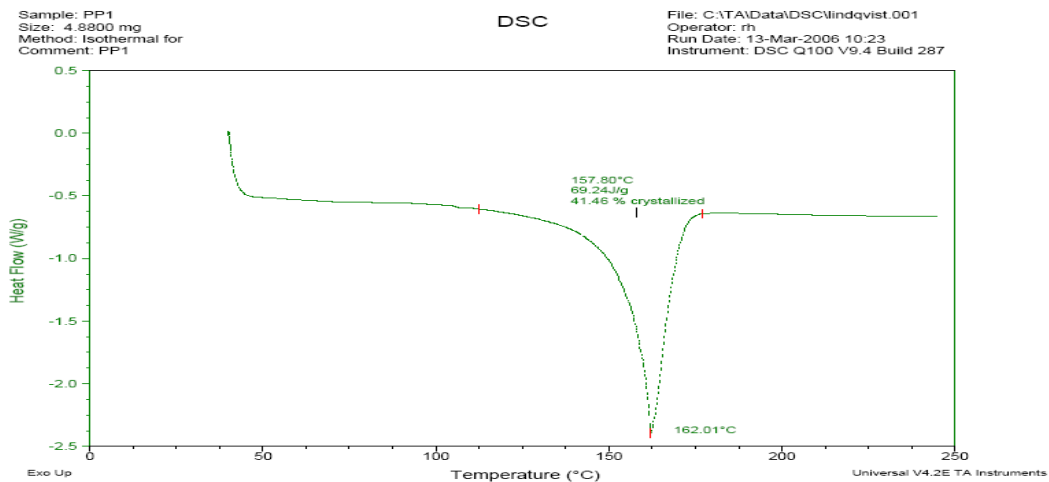
	Värjäämätön PP120MOmo	Värjäämätön PP125MOmo
Jälkikutistuma (%)	1,55	1,48
Heijastussuhde Y (%)	-	-
Murtolujuus (MPa)	30,7	36,6
Murtovenymän suhteellinen muutos (%)	12,1	9,6
Iskulujuuden muutos (%)	0	0
Sulamispiste (°C)	162,0	171,3
Kiteisyysaste (%)	41,5	41,6

	Valkoinen	Sininen	Punainen	Musta	Vihreä
Jälkikutistuma (%)	1,66	1,43	1,83	1,59	1,45
Heijastussuhde Y (%)	95	7,1	12,9	4,0	18,2
Murtolujuus (MPa)	30,6	30,8	34,8	29,2	37,8
Murtovenymän suhteellinen muutos (%)	12,7	9,5	10,6	12,6	9,1
Iskulujuuden muutos (%)	4,9	0	16,1	-7,2	-23,4
Sulamispiste (°C)	162	161,2	164,7	162,8	166,9
Kiteisyysaste (%)	44,9	43,4	44,5	44,1	45,9



DSC:n analyysikäyriä värimesterbatsien suosituspitoisuuksilla:

Värjäämätön PP 120MO, valkoinen 2 %-pitoisuus, sininen 2 %-pitoisuus.



DSC:n analyysikäyriä värimasterbatsien suosituspitoisuuksilla:

Punainen 3 %-pitoisuus, musta 2 %-pitoisuus ja vihreä 1 %-pitoisuus.

