

Polypropeenin fysikaalisten ominaisuuksien muutokset ekstruusioprosessissa

Ossi Parvela



Pro Gradu -tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Fysiikan laitos / Paccor Finland

21. toukokuuta 2013

Ohjaajat: Markku Kataja, Heikki Rantanen

Tiivistelmä

Tässä työssä on tutkittu isotaktisesta polypropeenilevystä lämpömuovaamalla valmistettujen kansien kieroutumista sekä mekaanisten ominaisuuksien muutoksia. Syitä kansien kieroutumiseen on etsitty tutkimalla isotaktisen polypropeenin moolimassajakauman sekä kiteisyysasteen muutoksia eri levynvalmistusprosessin parametreilla. Lisäksi on tutkittu lisäaineiden sekä uudelleenrouhitun raaka-aineen vaikutuksia levyn moolimassajakaumaan. Moolimassajakaumat mittaamiseen käytettiin geelipermeaatiokromatografiaa (GPC) ja kiteisyysasteet mitattiin differentiaalisella pyyhkäisykalorimetrilla (DSC). Prosessiparametreilla ei ollut vaikutusta kansien mekaanisiin ominaisuuksiin, mutta kansien kieroutuminen väheni huomattavasti tiettyillä keskitelan lämpötilan arvoilla.

Esipuhe

Tämän tutkimuksen lähtökohtana oli laadulliset ongelmat työnantajani Paccor Finlandin valmistamissa muovikansissa. Esitin työnantajalleni ehdotuksen, jossa laatuongelmia lähdetäisiin selvittämään aivan tuotantoprosessin alkuvaiheista - toisin kuin tähän asti oltiin tehty.

Tutkimuksen valmisteluissa kului kohtuullisesti aikaa, sillä aluksi lähdin selvittämään, mitkä ominaisuudet muovilevyssä ovat merkittäviä lopputuotteen laadun kannalta. Tämän jälkeen tuli selvittää, miten ja missä kyseisiä ominaisuuksia voidaan luotettavasti mitata sekä miten levynajoprosessin parametreilla pystyisi vaikuttamaan muovilevyn ominaisuuksiin. Lopuksi tarvitsi vielä suunnitella ja suorittaa levykoeajot, joita kertyi yhteensä 17 kappaletta. Tutkimus eteni hyvää vauhtia aina työnantajalle tehtyyn loppuraporttiin asti, mutta itse tutkielman kirjoitusosuus hidastui huomattavasti perheenisäyksen johdosta. Työn ja lapsiperheen arjen keskellä tutkielmaan käytettävä aika tuntui olevan kortilla.

Haluan kiittää kollegoitani saamastani tuesta, sekä erityisesti Hannu Ahosta tutkimuksen koeajovaiheen avustamisesta. Lisäksi haluan kiittää Heikki Rantasta työn tarkastamisesta sekä professori Markku Katajaa avustamisesta sekä työn tarkastamisesta. Tärkeimpänä haluan kuitenkin kiittää avovaimoani Kirsikkaa, joka lapsiperheen kiireiden keskellä mahdollisti tutkielman kirjoittamisen loppuun.

Ossi Parvela

ossi.t.parvela@jyu.fi

Jyväskylässä 21.05.2013

Sisältö

Esipuhe	ii
1 Johdanto	1
2 Polypropeenin tärkeimmät fysikaaliset ominaisuudet ekstruusiossa	2
2.1 Polypropeeni	2
2.2 Moolimassajakauma	3
2.3 Isotaktinen polypropeeni	5
2.3.1 Kiteytyminen ja polymorfismi	5
2.3.2 Kiteisyysaste	8
3 Mittausmenetelmät	10
3.1 Moolimassajakauma	10
3.2 Kiteisyysaste	11
3.2.1 Tehokompensoidun DSC:n toimintaperiaate	11
3.2.2 Sulamisentalpian määrittäminen DSC-käyrästä	13
3.2.3 Maksimikiteisyyden määrittäminen	16
4 Levykokeet tuotantoprosessissa	18
4.1 Levykoneen toimintaperiaate	18
4.2 Testilevyjen valmistus puhtaista raaka-aineista	19
4.3 Prosessin ajoparametrien muutokset	21
4.3.1 Keskitelan lämpötilan muutos	21
4.3.2 Massan lämpötilan muutos	22
4.4 Kokeet syvävetokoneella	23
5 Tulokset	24
5.1 Eri raaka-aineseosten moolimassajakaumia	24

5.1.1	Homopolymeeri HB300TF	25
5.1.2	Kopolymerin vaihdon vaikutukset	25
5.1.3	Rouheen ja lisäaineiden vaikutus levyn moolimassajakaumaan	27
5.2	Keskitelan lämpötilan vaikutus levyn kiteisyysasteeseen	29
5.3	Massan lämpötilan vaikutus levyn moolimassajakaumaan	30
5.4	Levynajoprosessin parametrien vaikutus lopputuotteeseen	31
6	Johtopäätökset	34

1 Johdanto

Paccor Finland valmistaa muovista kertakäyttöisiä elintarvikepakkauksia, muovirasioita sekä -kansia. Tuotantoprosessi koostuu kahdesta erillisestä osasta. Ensimmäisessä osassa raaka-aineet sekoitetaan ja sulatetaan ekstruusiolla, jonka jälkeen muovi ajetaan levyksi. Toisessa osassa levy lämmitetään lähelle sulamispistettä ja lämpömuovataan lopputuotteeksi.

Pääraaka-aine tuotteiden valmistuksessa on polypropeeni (PP), jonka fysikaaliset ominaisuudet vaikuttavat suurilta osin lopputuotteen ominaisuuksiin. Muita muovilevyn valmistuksessa käytettäviä aineita ovat väriaineet ja levyn staattista sähköisyyttä vähentävä antistaattiaine, joiden osuudet yhteensä muovilevyn massaan suhteutettuna ovat tyypillisesti noin viiden prosentin luokkaa.

Tuotannossa käytettävien yksittäisten raaka-aineiden ominaisuudet ovat hyvin tiedossa, mutta niiden yhteisvaikutuksesta muun muassa ekstruusioprosessissa ei löydy aiempia tutkimuksia. Raaka-aineiden valmistajien antamat tiedot tuotteiden ominaisuuksista ovat lähes poikkeuksetta mitattu standardiolosuhteissa, jotka eroavat tuotannon prosessiolosuhteista. Lisäksi raaka-aineiden ominaisuudet hyvin todennäköisesti muuttuvat ekstruusioprosessin aikana, mikä hankaloittaa lopputuotteen ominaisuuksien ja siten myös laadun hallintaa.

Tällä hetkellä suurimmat ongelmat tuotannossa liittyvät polypropeenista valmistettuihin rasioiden kansiin. Ensimmäinen ongelma on kansien kieroutuminen muotoiluvaiheessa. Kyseinen ilmiö aiheuttaa ongelmia niin tuotannossa kuin asiakkaallakin. Tuotannossa kierot kannet aiheuttavat häiriöitä painokoneen syöttölaitteessa ja asiakkaalla kannen asettamisessa täytetyn muovirasian päälle. Toinen ongelma liittyy kansien helmojen vahvuuden vaihteluun, joka myös aiheuttaa ongelmia painokoneen syöttölaitteessa. Näihin ongelmiin on yritetty löytää ratkaisua etsimällä oikeita prosessiparametreja lämpömuovaukseen, mutta lämpömuovauksella ei tunnu juurikaan olevan vaikutusta kansien kieroutumiseen eikä helmojen vahvuuteenkaan ole pystytty vaikuttamaan riittävästi. Tästä syystä päätettiin lähteä etsimään ratkaisua näihin ongelmiin tuotantoprosessin alkupäästä eli ekstruusioprosessista.

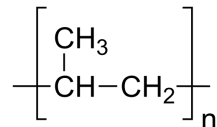
Polypropeenista valmistetussa levyssä on kaksi ominaisuutta, jotka pääosin vaikuttavat lämpömuovauksella valmistettavien kansien ominaisuuksiin. Levyn moolimassajakauma sekä kiteisyysaste määrittävät pitkälti valmiin kannen mekaaniset ominaisuudet sekä vaikuttavat osittain kannen materiaalijakaumaan [1] [2]. Lisäksi levyn kiteiden sekä molekyyliketjujen mahdollinen orientoituminen saattaa vaikuttaa kansien mekaanisiin ominaisuuksiin sekä materiaalijakaumaan [3]. Kiteiden ja molekyyliketjujen orientoitumista ei kuitenkaan voitu resurssien puitteissa tässä tutkimuksessa mitata.

2 Polypropeenin tärkeimmät fysikaaliset ominaisuudet ekstruusiossa

Tämän luvun tarkoituksena on pohjustaa tutkimuksessa esiintyvien ilmiöiden teoreettista taustaa ja antaa tarvittavat lähtötiedot tutkimuksessa esitettyjen tulosten ymmärtämiseksi. Lisäksi luvussa perehdytään tarkemmin polypropeenin rakenteeseen sekä kiteytymiseen tuotannossa tapahtuvien prosessien ymmärtämiseksi.

2.1 Polypropeeni

Polypropeenilla tarkoitetaan propeenista (CH_3) polymerisoimalla valmistettua polymeeriketjua. Polypropeenin kemiallinen kaava on $-\text{[CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3)]_n-$, joka on esitetty havainnollisemmin kuvassa 1. Kemiallinen kaava ilmaisee atomitasolla pienimmän mahdollisen rakennuspalikan, jota monistamalla n kertaa saadaan esitettyä aineen täydellinen rakennekaava. Polymeerien tapauksessa yksittäistä rakennuspalikkaa kutsutaan monomeeriksi. Polypropeenin tapauksessa n voi olla esimerkiksi 10 000.

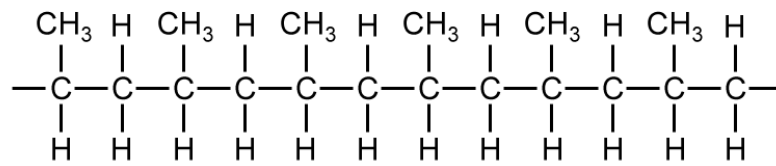


Kuva 1: Polypropeeni $-\text{[CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3)]_n-$

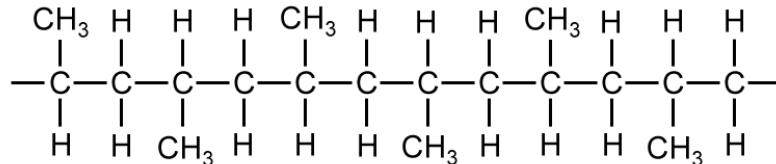
Polypropeenin runko muodostuu yksinkertaisilla sidoksilla toisissaan kiinni olevista hiiliatomeista (C). Runkoon on lisäksi kiinnittynyt metyyliryhmiä (CH_3) sekä vetyatomeita (H). Metyyliryhmien sijoittuminen toisiinsa nähden hiilirungossa määrittelee pitkälti polypropeenin ominaisuudet. Metyyliryhmä on kiinnittynyt joka toiseen hiilirungon atomiin ja ne voivat järjestäytyä kolmella eri tavalla, jotka on esitettyinä kuvassa 2.

Isotaktisessa polypropeenissa (iPP) kaikki metyyliryhmät sijaitsevat samalla puolella hiilirunkoa. Polypropeenin isotaktisuudella on suuri vaikutus polypropeenin kykyyn kiteytyä ja tästä syystä valtaosa teollisuudessa käytetystä polypropeenista on nimenomaan isotaktista.

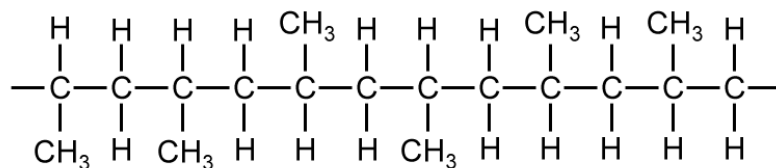
Syndiotaktisessa polypropeenissa (sPP) metyyliryhmät ovat jakautuneet tasaisesti molemmiin puolin hiilirunkoa. Säännöllisen rakenteensa vuoksi se myös kiteytyy hyvin, mutta se ei ole yhtä jäykkää kuin isotaktinen polypropeeni [4, Vol 7, sivu 76]. Isotaktisen polypropeenin esteettinen ongelma on sen sameus, kun taas syndiotaktinen polypropeeni on huomattavasti isotaktista polypropeenaa kirkkaampaa.



Isotaktinen polypropeeni



Syndiotaktinen polypropeeni



Ataktinen polypropeeni

Kuva 2: Polypropeenin taktisuus

Kolmas polypropeenin esiintymismuoto on ataktinen (aPP), jossa metyyliryhmät ovat sijoittuneet satunnaisesti hiilirungossa. Ataktisen polypropeenin kiteytyminen on kuitenkin heikkoa ja kiinteässä muodossa se on käytännössä täysin amorfista. Tästä syystä sen valmistaminen kaupalliseen käyttöön on marginaalista.

Polypropeenia, joka koostuu ainoastaan kuvassa 1 esitetystä monomeerista $-\text{[CH}_2-\text{CH(CH}_3\text{)]}-$, kutsutaan homopolymeeriseksi polypropeeniksi. Polypropeenin fysiikkaalisiin ja kemiallisiin ominaisuuksiin voidaan vaikuttaa lisäämällä siihen muita monomeereja. Tätä kutsutaan kopolymeroinniksi ja sen avulla muodostettua polypropeenia kopolymeriseksi polypropeeniksi. Yleisin teollisuudessa polypropeenin yhteydessä kopolymerina käytetty monomeeri on eteeni C_2H_4 .

2.2 Moolimassajakauma

Valmistettaessa polypropeenia Ziegler-Nattan menetelmällä saadaan aikaiseksi polypropeeniketjuja, joilla on tietty pituusjakauma [5]. Pituusjakauman sijasta yleisemmin käytetään termiä molekyyli­massajakauma tai moolimassajakauma. Moolimassa ilmaisee, kuinka monta grammaa painaa yksi mooli ainetta. Mooli tarkoittaa molekyylien, tai molekyyli­ketjujen, lukumäärää kerrottuna Avogadron luvulla

$6,022 * 10^{23}$. Näin ollen esimerkiksi yhdessä moolissa polypropeenia on $6,022 * 10^{23}$ polypropeeniketjua.

Aineen keskimääräinen moolimassa M_d voidaan laskea kaavalla

$$M_d = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}, \quad (1)$$

missä i on juokseva numero, joka käy läpi kaikki eripituiset molekyyliketjut. Indeksä i vastaavan molekyyliketjun moolimassa on M_i ja niitä on N_i kappaletta. Keskimääräinen moolimassa ei kuitenkaan ole kovin yleisesti käytetty luku polymeerien yhteydessä. Tämä johtuu siitä, että leveän moolimassajakaumat omaavilla polymeereilla pitkät molekyyliketjut antavat keskiarvoon enemmän kontribuutiota kuin pienet molekyyliketjut. Näin ollen näytteestä satunnaisesti poimitun molekyyliketjun moolimassa ei todennäköisesti ole lähellä näytteen keskimääräistä moolimassaa.

Keskimääräisen moolimassan sijasta käytetäänkin massapainotettua moolimassaa M_w , joka saadaan kaavalla [6, s. 7]

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}. \quad (2)$$

Teollisten polymeerien, kuten polypropeenin, moolimassajakauma on logaritmisella asteikolla usein muodoltaan normaalijakauman kaltainen. Tällöin jakauman leveyttä kuvaavat keskihajonta σ sekä varianssi σ^2 , joka määritellään yleisesti muuttujalle M

$$\sigma^2 = \langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2, \quad (3)$$

missä hakaset $\langle \rangle$ merkitsevät keskiarvoa. Polymeereille varianssi voidaan määrittellä keskimääräisen moolimassajakauman M_d avulla kaavaa 1 käyttäen seuraavasti

$$\sigma^2 = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i} - M_d^2. \quad (4)$$

Kertomalla ja jakamalla ensimmäinen termi sopivasti lausekkeella $\sum_i N_i M_i$ saadaan varianssin kaava muotoon

$$\sigma^2 = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i} \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i M_i} - M_d^2. \quad (5)$$

Yhtälöiden 1 ja 2 avulla lauseke saadaan sievennettyä muotoon

$$\sigma^2 = M_w M_d - M_d^2 = M_d^2 \left(\frac{M_w}{M_d} - 1 \right). \quad (6)$$

Täten keskihajonta σ voidaan kirjoittaa muodossa

$$\sigma = M_d \sqrt{\frac{M_w}{M_d} - 1}. \quad (7)$$

Jakauman leveyttä kuvaa keskihajonnan lisäksi variaatiokerroin CV, joka on dimensioton suure. Se määritellään keskihajonnan ja keskiarvon suhteena seuraavasti:

$$CV = \frac{\sigma}{M_d} = \sqrt{\frac{M_w}{M_d} - 1}. \quad (8)$$

Yhtälöstä 8 huomataan, että variaatiokerroimen suuruuteen vaikuttaa ainoastaan termi M_w/M_d . Tätä termiä kutsutaan polydispersiteetiksi PI ja se siis määritellään

$$PI = \frac{M_w}{M_d}. \quad (9)$$

Polydispersiteettiä voidaan siis käyttää jakauman leveyden kuvaamiseen yhtälön 8 perusteella. Variaatiokerroimen lausekkeen perusteella polydispersiteetin täytyy olla suurempi tai yhtäsuuri kuin yksi. Tämä tarkoittaa, että massapainotetun moolimassan M_w täytyy olla suurempi tai yhtäsuuri kuin keskimääräisen moolimassan M_d . Tämä pätee kuitenkin kaikille polydisperseille polymeereille [7, s. 22]. Yhtäsuuruus pätee ainoastaan monodisperseille polymeereille, kuten esimerkiksi proteiineille.

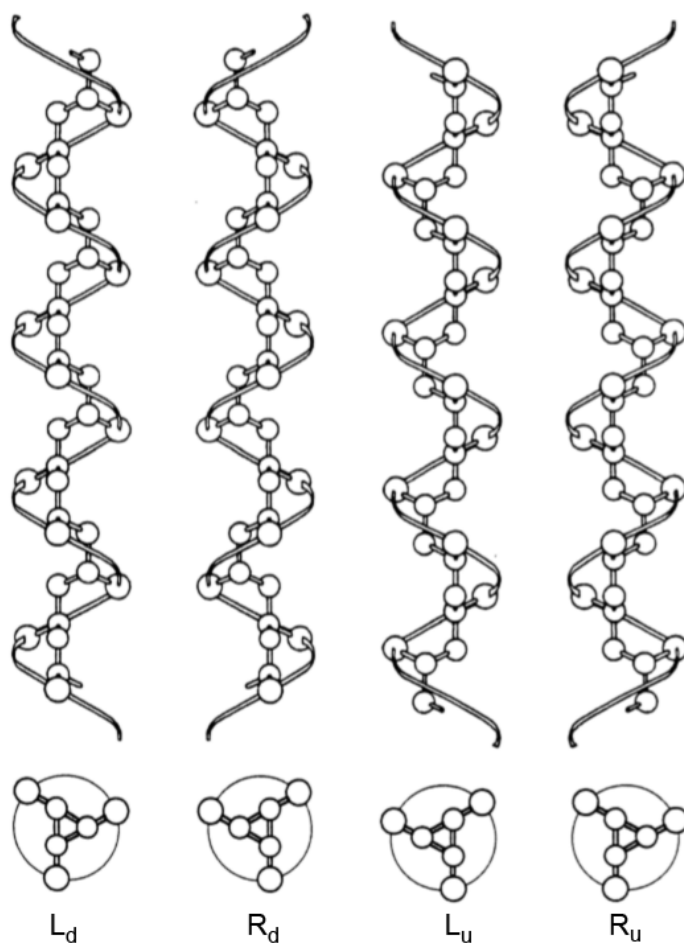
2.3 Isotaktinen polypropeeni

2.3.1 Kiteytyminen ja polymorfismi

Kiteytyntä polypropeenia esiintyy sekä isotaktisessa, että syndiotaktisessa muodossa. Tässä tutkimuksessa keskitytään kuitenkin ainoastaan isotaktisen polypropeenin kiteytymiseen, sillä Paccor Finland käyttää tuotannossaan vain isotaktista polypropeenia. Isotaktisella polypropeenilla, kuten monilla muillakin kiteytyvillä polymeereillä, esiintyy polymorfismia. Polymorfismi tarkoittaa sitä, että aineella voi olla useita toisistaan eroavia kiderakenteita. Isotaktisella polypropeenilla niitä on neljä: α , β , γ , sekä smektinen kiderakenne. Tarkastelu rajoitetaan kuitenkin ainoastaan α -kiderakenteeseen sekä sen muodostumiseen.

Isotaktisen polypropeenin kiteytymisen teoria lähtee liikkeelle iPP-ketjun muodosta, joka on kierteelle kääntynyt spiraali. Yhteen kierrokseen pituusakselin ympäri tarvitaan kolme propeenimolekyyliä [8]. Lisäksi iPP on raseeminen polymeeri, joka tarkoittaa, että iPP-ketjuja esiintyy yhtä paljon sekä vasen- (L) että oikeankätisenä (R). Molemmat iPP-ketjut on esitetty havainnollisemmin kuvassa 3, josta nähdään,

että vasen- ja oikeankätiset ketjut ovat keskenään peilisymmetrisiä, jolloin vasenkätisestä ketjusta saadaan aikaan oikeankätinen ketju peilaamalla se pituusakselinsa suhteen. Lisäksi iPP-ketjulla on vielä kaksi mahdollista konfiguraatiota, jotka saadaan kääntämällä ketjua 180° pituusakselin normaalin ympäri [9]. Näistä konfiguraatioista käytetään usein nimitystä ylös (u) ja alas (d). Näin ollen iPP-ketjulla on yhteensä neljä erilaista molekyylikonfiguraatiota: L_u , L_d , R_u sekä R_d . Kiderakenteita tarkasteltaessa voidaan kuitenkin selkeyden vuoksi jättää u- ja d-konfiguraatiot huomioimatta.



Kuva 3: Isotaktisen polypropeenin mahdolliset molekyylikonfiguraatiot [10]

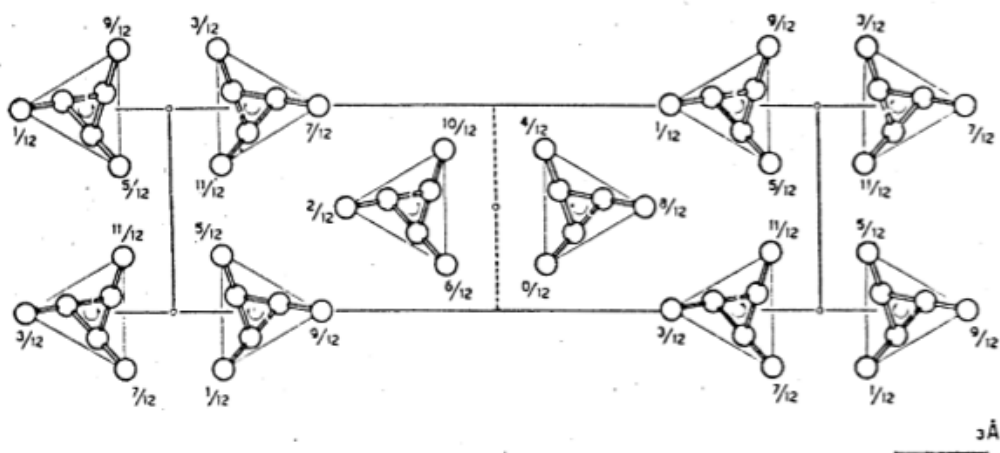
Isotaktisen polypropeenin kiteytyessä kiderakenne määräytyy iPP-ketjujen kätisyyden perusteella [11]. α -kiteisen polypropeenin (α iPP) kiderakenne muodostuu vuorottelevista L- ja R-ketjutasoista [8]. Kiderakenne ilmenee havainnollisemmin kuvasta 4, jossa α -kiderakenne on kuvattuna ba^* -tasossa. L- ja R-ketjutasot ovat suuntautuneet a^* -akselin suuntaisesti ja tasot vuorottelevat b-akselin suuntaisesti. Molekyyliketjut ovat kuvattu niin sanotusti ylhäältä päin, toisin sanoen iPP-ketjujen

pituusakselin normaali on ba^* -tason suuntainen. α iPP:n kiderakenne voidaan esittää muodossa

$$\dots RL \rangle \langle RL \rangle \langle RL \rangle \langle RL \dots,$$

missä symboli $\rangle \langle$ tarkoittaa, että molekyylitasot ovat sijoittuneet lomittain [11]. Lisäksi on mahdollista, että kiteeseen muodostuu peräkkäin kaksi samankätistä ketjutasoa. Tällöin kiteen kasvusuunta kääntyy joko noin 80° tai noin 100° , minkä seurauksena kiderakenne haaroittuu. Haaroittumista voidaan kuvata symbolilla #, jolloin haaroittunut kiderakenne voidaan kirjoittaa muodossa

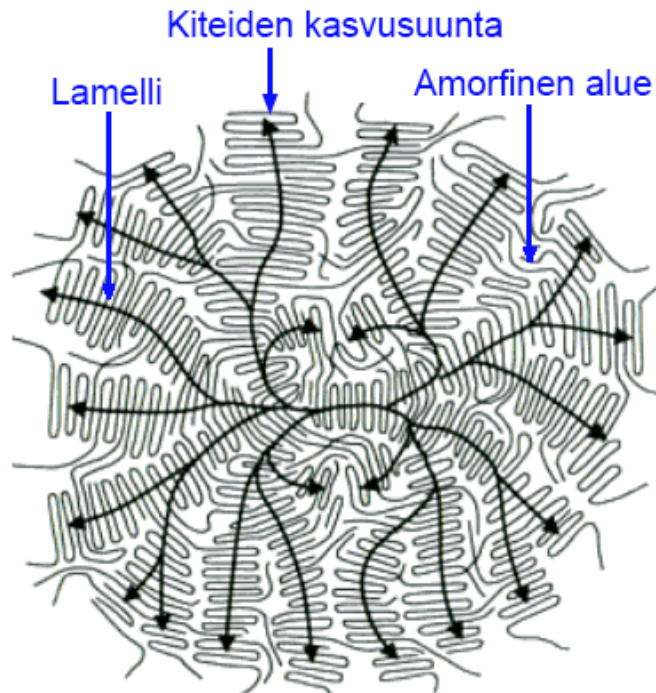
$$\dots RL \rangle \langle RL \rangle \langle RL \rangle \# \langle LR \rangle \langle LR \rangle \langle LR \dots$$



Kuva 4: α -kiteisen polypropeenin kiderakenne ba^* -tasossa [8]

Kiderakenteen haaroittuminen α iPP:n kiteytymisprosessissa on suhteellisen yleistä ja täten α iPP:n kiderakenne on usein oksamainen [11, Fig. 3]. α iPP:n kiteytyessä ensisijainen kiderakenne on juuri oksamainen [12]. Oksamaista kiderakennetta ympäröivä alue jää olosuhteista riippuen joko amorfiseksi tai kiteytyy osittain myöhemmin. Kiderakenteen oksat muodostuvat polypropeeniketjujen laskostuessa haitarimaiseksi kiderakenteeksi eli lamelleiksi. Tällöin oksan kasvusuunta on kiderakenteen kasvun suuntainen.

Kiderakenteista alkaa usein kasvamaan pallomaisia rakenteita, niin sanottuja sferuliitteja. Sferuliitit koostuvat haaroittuneista kiteistä siten, että kiderakenteen kasvusuunta on sferuliittien säteen suuntainen. Sferuliittien rakenne on esitettynä havainnollisemmin kuvassa 5. Sferuliitit tarvitsevat syntyäkseen kasvualustan, jonka ympärille sferuliitti alkaa muodostua. Kasvualustana voi toimia joko kiteytyvän materiaalin seassa olevat epäpuhtaudet tai sopiva kiderakenne. Sopiva kiderakenne muodostuu, kun lamelli alkaa kasvaa kahteen suuntaan, jonka jälkeen se alkaa haaroittua ja laajeta [4, s. 22-26].



Kuva 5: Sferuliitin periaatteellinen rakennekuva [13]

Sferuliittien säde on hyvin riippuvainen sferuliittien määrästä tutkittavassa aineessa. Sferuliitin kasvu pysähtyy toisen sferuliitin kohtaamiseen, joten sferuliittien määrällinen kasvu pienentää sferuliittien keskimääräistä sädettä. Sferuliittien määrän lisäämiseen voidaan vaikuttaa lisäämällä tarkasteltavaan aineeseen tarkoituksellisesti epäpuhtauksia. Näitä epäpuhtauksia kutsutaan nukleointiaineiksi ja niitä lisätään raaka-aineeseen sen valmistusvaiheessa.

Polypropeenin kestävyys laskee huomattavasti sferuliittien keskimääräisen säteen funktiona. Lisäksi nukleoidulla polypropeenilla on huomattavasti suurempi venymäkestävyys [14, s. 84]. Näin ollen sferuliittien koko on hyvä pitää mahdollisimman pienenä, mikäli tuotteella halutaan olevan hyvät mekaaniset ominaisuudet. Tämä tarkoittaa siis sitä, että mekaanisten ominaisuuksien parantamiseksi polypropeeni on syytä nukleoida.

2.3.2 Kiteisyysaste

Polymeerien kiteisyysaste voidaan määrittellä usealla eri tavalla mittaussuunnitelmissa riippuen [15]. Yleisimmät menetelmät kiteisyysasteen mittaamiseen ovat laajakulmainen röntgensironta (WAXS), differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri (DSC) sekä tiheyksien mittaamiseen perustuva menetelmä. Kaikilla näillä menetelmillä pyritään

selvittämään kiteytyneiden polymeerien osuutta mitattavassa näytteessä.

Kiteisyysasteen määrittäminen röntgensironnalla perustuu röntgendiffraktioon, jossa röntgensäteet siroavat näytteestä Braggin lain mukaan tietyissä kulmissa, jotka ovat riippuvaisia näytteen rakenteesta. Menetelmällä pystytään kiteisyysasteen lisäksi määrittämään näytteestä muun muassa kiderakenteiden tyyppi ja niiden koko.

Tiheysmittausmenetelmä perustuu käytännössä näytteen tiheyden määrittämiseen. Kun näytteen tiheys on saatu selville, voidaan näytteen kiteisyysaste laskea sillä edellytyksellä, että tiedetään täysin kiteisen näytteen sekä täysin amorfisen näytteen tiheydet. Menetelmän hyvä puoli on se, ettei kiteisyysasteen määrittämiseen tarvita kallista laitteistoa. Toisaalta menetelmä vaatii, että täysin kiteisen ja täysin amorfisen näytteen tiheydet ovat tiedossa.

Yleisin ja suoraviivaisin menetelmä polymeerin kiteisyysasteen määrittämiseen on DSC, jota on myös käytetty tässä tutkimuksessa. DSC:n toimintaperiaate on kuvattu tarkemmin kappaleessa 4.2.1. Tämän menetelmän vahvuus on sen suoraviivaisuus ja nopeus, minkä vuoksi DSC on yleisesti käytössä kiteisyysasteiden mittauksessa. Toisin kuin röntgensironnalla, DSC:llä ei saada tietoa näytteen kiderakenteesta tai kiteiden koosta. Lisäksi absoluuttisen kiteisyysasteen määrittämiseen tarvitaan täysin kiteytyneen näytteen sulamisentalpian arvo, joka täytyy etsiä kirjallisuudesta. Näitä kirjallisuusarvoja löytyy kuitenkin vain yleisimmille yksikomponenttisille polymeereille, kuten puhtaalle polypropeenille. Täten absoluuttisen kiteisyysasteen määrittäminen tässäkin työssä tutkittaville monimutkaisille polymeeriseoksille on mahdotonta.

Absoluuttisen kiteisyysasteen sijaan voidaan kuitenkin mitata näytteen suhteellinen kiteisyysaste, joka määritellään

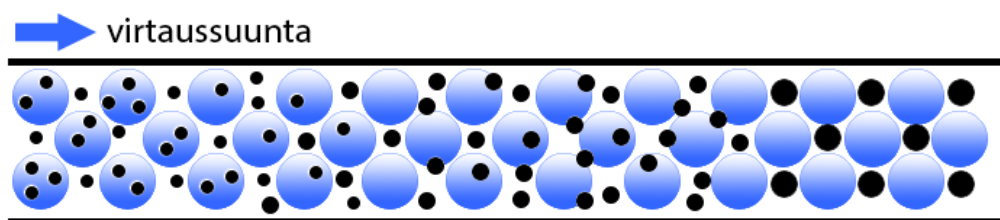
$$X_c = \frac{\Delta H_s}{\Delta H_{ref}}, \quad (10)$$

missä ΔH_s on mitatun näytteen sulamisentalpia ja ΔH_{ref} on referenssinä pidettävän sulamisentalpian arvo. Referenssiarvo ei siis tässä tapauksessa tarkoita täysin kiteisen näytteen sulamisentalpian arvoa, vaan kokeellisesti mahdollisimman hyvin kiteytetyn näytteen sulamisentalpian arvoa. Yhtälö 10 kuvaa siis sitä, miten hyvin näyte on kiteytynyt suhteessa siihen, kuinka hyvin se voisi kiteytyä.

3 Mittausmenetelmät

3.1 Moolimassajakauma

Polymeerien moolimassajakaumia on mahdollista mitata käyttäen kokoeksklusiokromatografiaa (SEC). Menetelmä perustuu laitteen kykyyn erotella liuotetun näytteen molekyylit niiden koon perusteella. Laitteessa käytetään putkimaisia kolonneja, jotka sisältävät kiinteässä faasissa olevaa huokoista ainetta, jonka läpi liuotettu näyte ajetaan. Kuvassa 6 on esitetty periaatekuva molekyylien separoitumisesta kolonnin sisällä. Pienet molekyylit ajautuvat suuria molekyyliä herkemmin huokosiin, jolloin niiden kulku hidastuu. Täten suuret molekyylit kulkeutuvat nopeimmin kolonnin läpi ja pienimmät molekyylit tulevat kolonnista ulos viimeisenä. Vastaava analogia pätee myös polymeereille, jolloin moolimassaltaan suurimmat polymeerit kulkeutuvat kolonnin läpi nopeimmin. [16, s. 4-5]



Kuva 6: Periaatekuva näytteen molekyylien kulkeutumisesta kolonnin läpi

Polymeerien moolimassajakaumien mittaamiseen käytetään yleisimmin geelipermeaatiokromatografiaa (GPC), jossa laitteen kolonneissa on käytetty geeliä. Geelin sisältämät mikrohuokokset hidastavat pienempien molekyylien liikettä, jolloin saadaan aikaan haluttu molekyylien separoituminen kolonnin sisällä. Laajan moolimassajakauman omaavilla polymeereillä, kuten polypropeenilla, molekyylien separointiin joudutaan käyttämään useita eri kolonneja. Jokaisessa kolonnissa on erikokoiset huokokset ja jokainen kolonni pystyy separoimaan molekyylit tietyltä moolimassaväliltä. Käyttämällä useita eri kolonneja sarjaan kytkettynä saadaan täten separoinnissa katettua hyvin laaja moolimassaskaala.

Tehtaalla kokeissa valmistettujen näytteiden moolimassajakaumat piti alunperin mitata Jyväskylän yliopiston kemian laitoksella. Tähän tarkoitukseen kemian laitoksella on käytössään kokoeksklusiokromatografi. Mittauksia ei kuitenkaan pystytty suorittamaan, sillä polypropeeninäytteet eivät lienneet huoneenlämmössä mihinkään käytössä olleeseen liuottimeen. Lopulta selvisi, että käyttämämme polypropeenin saa liukenemaan liuottamalla sitä muutaman tunnin ajan triklooribentseenissä

(TCB), jonka lämpötila on $140\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tähän tarkoitukseen soveltuva laitteisto löytyy Aalto-yliopiston polymeeritekniikan osastolta.

Mittauksia ei ollut mahdollista suorittaa itse, joten näytteet lähetettiin postissa polymeeritekniikan osastolle mitattaviksi. Mittaukset suoritti polymeeritekniikan tutkimusryhmään kuuluva henkilö, joka lähetti mittalaitteen antamat mittaustulokset sähköpostilla. Mittaustuloksista löytyy taulukoituna jokaista mittalaitteen erittelemää logaritmista moolimassan arvoa vastaava molekyylien suhteellinen esiintymismäärä. Asettamalla kuvaajaan logaritminen moolimassa vaaka-akselille ja molekyylien suhteellinen esiintymismäärä pystyakselille saadaan aikaiseksi moolimassajakauma.

Käytännössä mittaustapahtuma on hyvin yksinkertainen. Ensiksi näyte liuotetaan laitteessa käytettävään ajoliuokseen, tässä tapauksessa TCB:iin. Tämän jälkeen näytteestä suodatetaan pois mahdolliset nukleointiaineet, jolloin jäljelle jää ainoastaan polypropeeniketjut. Sitten näyte asetetaan mittalaitteeseen, joka ajaa näytteen kolonnisarjan läpi

3.2 Kiteisyysaste

3.2.1 Tehokompensoidun DSC:n toimintaperiaate

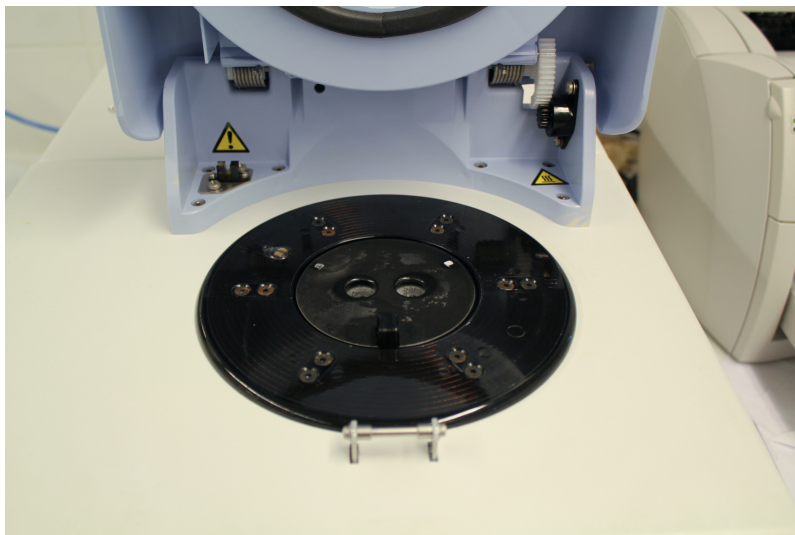
Kiteisyysasteen mittaamiseen käytettiin Jyväskylän Yliopiston kemian laitoksen tehokompensoitua Perkin Elmer Pyris Diamond DSC -laitteistoa. Laitteisto koostuu kahdesta toisistaan sekä ympäristöstä lämpöeristetyistä uunista, jäähdytys- ja lämmitysjärjestelmästä sekä tietokoneesta. Koko laitteisto tietokonetta lukuunottamatta on rakennettu yhtenäiseksi yksiköksi, joka on esitetty kuvassa 7. Koko yksikkö on hyvin suojattu ja eristetty, joten käyttäjä näkee laitteistosta ainoastaan uunit, joihin mitattava näyte sekä referenssi asetetaan. Uunit sijaitsevat laitteen kannen alla (kuva 8).

Kuvassa 9 on esitetty uunien periaatekuva. Uuneihin asetetaan suljetut alumiiniset astiat, joista toisessa on mitattava näyte (S) ja toisessa on referenssi (R). Uuneissa on myös lämpömittari (2) sekä lämmitysvastus (1). Uunien lämmitys tapahtuu siis sähkövastuksen avulla jopa $500\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Uunien jäähdytyksen hoitaa erillinen jäähdytysjärjestelmä, joka jäähdyttää uunien ympärillä olevaa jäähdytysblokkia. Jyväskylän Yliopiston kemian laitoksella jäähdytykseen käytetään nestemäistä typpeä, jonka avulla näytettä pystytään jäähdyttämään nopeimmillaan $200\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Mitattava näyte preparoidaan leikkaamalla siitä ensin alumiiniastian sopiva pala siten, että näytteen kontaktipinta alumiiniastian kanssa on mahdollisimman suuri. Näytepala ei kuitenkaan saa olla kosketuksissa astian reunoihin, jotta reunat eivät



Kuva 7: Jyväskylän Yliopiston kemian laitoksen Perkin Elmer Pyris Diamond DSC -laitteisto



Kuva 8: DSC-näytteiden mittauspaikat

vahingossakaan jää kannattelemaan näytettä. Tällöin on mahdollista, että astian pohjan ja näytteen väliin jää rako, jolloin mittaustuloksista tulee virheelliset. Oikeaoppinen preparointi on esitetty kuvassa 10. Tämän jälkeen astian päälle asetetaan alumiinikansi ja näyteastia puristetaan kiinni siihen tarkoitettulla puristimella. Puristin leikkaa lisäksi näyteastiasta ylimääräisen reunan pois.

Mittauksen alussa molempia näyteastioita kuumennetaan yhtä suurella teholla. Mittausohjelmasta valitaan ennen mittauksia nopeus, jolla näytettä halutaan kuumentaa ja laitteen säätöjärjestelmä säätää lämmitystehoa sen mukaisesti. Standardinopeutena useimmissa mittauksissa käytetään arvoa 10 °C/min. Laitteisto mittaa kuumennuksen aikana jatkuvasti sekä näytteen että referenssin lämpötilaa. Mikäli näytteen ja referenssin lämpötilat alkavat jossain kohti erota toisistaan, esimerkiksi näytteen sulamisen tai kiteytymisen vuoksi, säädin alkaa kuroa lämpötilaeroa umpeen lisäämällä näytteen lämmitysvastukseen kompensatiotehon ΔP . Kompensatiotehon suuruutta säätelee P-säädin, jolloin tehon suuruus on lineaarisesti verrannollinen näytteen ja referenssin lämpötilaeroon ΔT seuraavasti: [17, s. 19]

$$\Delta P = -k_1 * \Delta T, \quad (11)$$

missä k_1 on P-säätimen lämpötilasta riippumaton sisäinen korjauskerroin. Lämpötilaerosta ΔT voidaan määrittää myös näytteen ja ympäristön välillä siirtyvä lämpövuoto Φ_m :

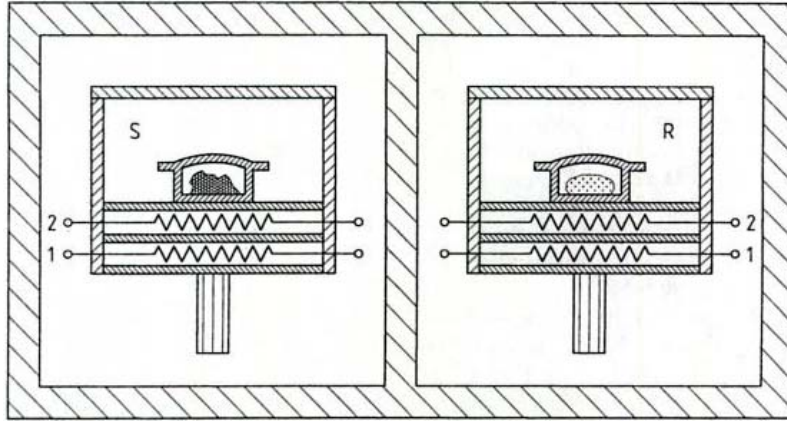
$$\Phi_m = -k_2 * \Delta T, \quad (12)$$

missä k_2 on mittauslaitteiston kalibroinnin kautta määritettävä vakio. Kalibrointi tehdään aina ennen mittausten aloittamista. Siinä suoritetaan testimittaus standardinäytteellä, jonka lämpövuoto lämpötilan funktiona tunnetaan.

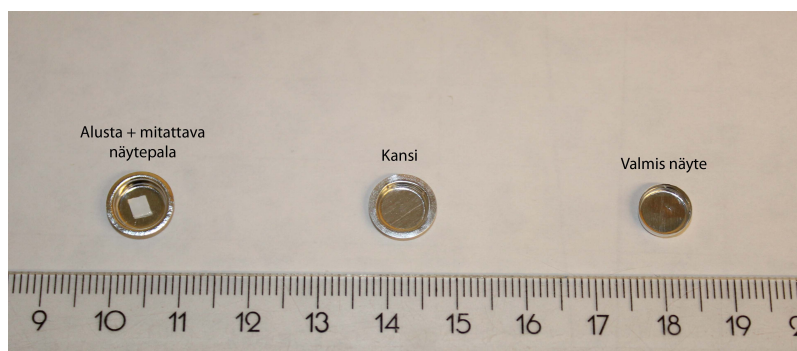
Mittauksen aikana ohjelma piirtää kuvaajaa, jossa on esitettyinä lämpövuoto Φ_m lämpötilan T funktiona. Mittauksessa tapahtuvat näytteen olomuodon muutokset, kuten sulaminen ja kiteytyminen, ilmenevät poikkeamina (Φ_m, T) -käyrällä.

3.2.2 Sulamisentalpian määrittäminen DSC-käyrästä

Aineen sulamisentalpia on voimakkaasti kytköksissä sen lämpökapasiteettiin C . Määrittäessä sulamisentalpiaa DSC-laitteistolla mittaukset suoritetaan vakiopaineessa, joten sulamisentalpian laskemisessa voidaan käyttää vakiopaineista lämpökapasiteettia C_p . Mikäli aineen lämpökapasiteetti lämpötilan funktiona tunnetaan, voidaan entalpian muutos ΔH_s lämpötilojen T_0 ja T_1 välillä laskea kaavalla [17, s. 121]



Kuva 9: Tehokompensoidun DSC:n uunien periaatekuva [17, s. 18]



Kuva 10: Mitattavan näytteen valmistus

$$\Delta H_s = \int_{T_0}^{T_1} C_p(T) dT. \quad (13)$$

DSC-laitteet eivät kuitenkaan pysty suoraan mittaamaan näytteen lämpökapasiteettia lämpötilan funktiona. Sen sijaan se pystyy määrittämään näytteen ja ympäristön välisen lämpövuon Φ_m lämpötilan funktiona edellisessä kappaleessa mainitulla tavalla. Vakioaineessa lämpökapasiteetti voidaan esittää muodossa [18, s. 179]

$$C_p = \frac{1}{m_s} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, \quad (14)$$

missä m_s on mitattavan näytteen massa ja $\partial H/\partial T$ on differentiaalin entalpian muutos näytteen kokiessa differentiaalisen lämpötilanmuutoksen ∂T .

Yhtälö 14 voidaan muuttaa ajasta riippuvaiseksi ottamalla osittaisdifferentiaali ajan suhteen (∂t) sekä entalpian muutoksesta että lämpötilan muutoksesta. Yhtälö 14 saadaan täten muotoon

$$C_p = \frac{1}{m_s} \left(\frac{\partial H/\partial t}{\partial T/\partial t} \right)_p. \quad (15)$$

Yhtälössä 15 esiintyvä termi $\partial H/\partial t$ on suoraan määritelmän mukaan lämpövuon Φ_m lämpötilassa T . Termi $\partial T/\partial t$ on puolestaan lämpötilan muutosnopeus, jota merkitään usein symbolilla β . Mittauksissa lämpötilan muutosnopeus on ennalta määrätty vakio, joka ei siis riipu ajasta tai lämpötilasta. Täten lämpökapasiteetti C_p saadaan lopulta muotoon

$$C_p = \frac{1}{\beta m_s} \Phi_m(T). \quad (16)$$

Sijoittamalla yhtälö 16 yhtälöön 13 saadaan entalpian muutoksen laskemiseksi lopullinen lauseke

$$\Delta H_s = \frac{1}{\beta m_s} \int_{T_0}^{T_1} \Phi_m(T) dT. \quad (17)$$

Mittauksissa käytetty DSC-laitteisto Perkin Elmer Pyris Diamond osaa määrittää kiteisyysasteen määrittämisessä tarvittavan sulamisentalpian ΔH_s mittaamastaan (Φ_m, T) -käyrästä. Laitteen käyttäjän tarvitsee vain normittaa lämpövuon vakiotasot, että lämpövuon näytteen ja ympäristön välillä on vakio niiltä osin, kun olomuodonmuutoksia ei tapahdu. Todellisuudessa näytteen ja ympäristön välinen lämpövuon kasvaa näytteen ja ympäristön lämpötilaeron välillä lineaarisesti, mikä nähdään hyvin esimerkiksi kuvasta 11.

Kuvan 11 käyrät käännetään siis siten, että käyrien lineaariset osat ovat vaakasuorassa. Mittausohjelmassa on tätä varten automaattinen toiminto, joka normittaa mitatun käyrän vaakasuoraan. Normittamista varten käyttäjän tarvitsee piirtää ohjelmaan mitatun käyrän lineaarista osaa mukaileva viiva, jonka suhteen ohjelma suorittaa normituksen. Lisäksi ohjelma tarvitsee entalpian muutoksen laskemiseen integraalin alku- ja loppulämpötilat. Nämä lämpötilat valitaan silmämääräisesti normitetulta tasolta olomuodonmuutoksen molemmiin puolin.

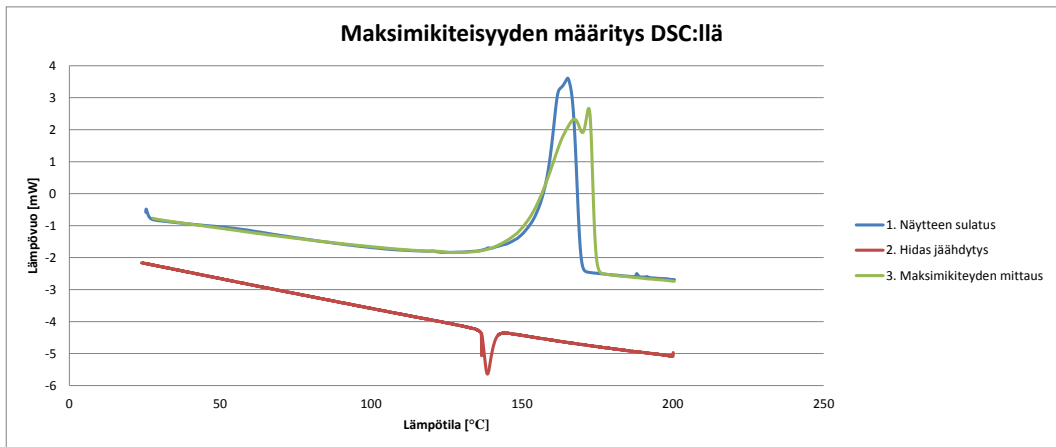
3.2.3 Maksimikiteisyyden määrittäminen

Tässä tutkimuksessa ei ollut tarpeen määrittää näytteistä absoluuttisia kiteisyysasteita, sillä absoluuttisilla arvoilla ei ole tutkimuksen kannalta merkitystä. Sen sijaan keskityttiin määrittämään näytteistä suhteelliset kiteisyysasteet, joiden kautta saadaan selville kiteisyysasteen muutokset tuotantoprosessissa.

Polypropeeninäytteiden suhteellisen kiteisyysasteen määrittämistä varten täytyy keino-tekoisesti valmistaa täysin kiteytynyt näyte, jotta saadaan tarvittava sulamisentalpian referenssiarvo kiteisyysasteen laskemiseen yhtälön 10 mukaisesti. Täysin kiteinen näyte valmistetaan kokeellisesti kuumentamalla se ensin huoneenlämpötilasta ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) sulamispisteen yläpuolelle, jonka jälkeen se jäähdytetään hyvin hitaasti takaisin huoneenlämpötilaan. Tällöin näytteellä on tarpeeksi aikaa kiteytyä lähelle teoreettista maksimikiteisyyttä.

Maksimikiteisyyden määrittämisessä jäähdytysnopeudeksi valittiin $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Tämä oli käytännössä pienin nopeus, jolla maksimikiteisyyden määrittäminen voitiin tehdä varatun laiteajan puitteissa. Jäähdytysaika on kuitenkin riittävän pitkä käytännön maksimikiteisyyttä määritettäessä, sillä ekstruusioprosessissa jäähdytysajat ovat huomattavasti lyhyempiä. Tässä tapauksessa jäähdytysnopeudella $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ näyte jäähtyy sata astetta 200 minuutissa, kun taas ekstruusioprosessissa vastaava jäähtyminen sulamispisteestä $168\text{ }^{\circ}\text{C}$ lämpötilaan $68\text{ }^{\circ}\text{C}$ kestää joitain sekunteja.

Kuvassa 11 on esitettyä maksimikiteisyyden mittaamisen periaatekuvaaja DSC:llä mitattuna. Kuvaajan data on otettu suoraan varsinaisesta mittauksesta. Satunnainen näyte ensin kuumennetaan sulamispisteen yläpuolelle (sininen käyrä) nopeudella $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Tämän jälkeen näyte kiteytetään jäähdyttämällä se hyvin hitaasti takaisin huoneenlämpötilaan (punainen käyrä) nopeudella $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Lopuksi näyte sulatetaan uudelleen (vihreä käyrä) nopeudella $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Viimeisestä sulatuksesta saadaan siis laskettua täysin kiteisen näytteen sulamisentalpia.



Kuva 11: Polypropeenin maksimikiteisyyden mittaaminen DSC:llä

4 Levykokeet tuotantoprosessissa

Tutkimuksia varten tuotannossa suoritetaan kokeita, joissa valmistetaan polypropyleeniä tietyistä raaka-aineista sekä prosessiparametreja muuttaen. Raaka-aineiden erojen tutkimiseen valmistetaan levynäytteitä, joissa on käytetty ainoastaan yhtä raaka-ainetta. Käytetyt raaka-aineet on lueteltu taulukossa 1. Lisäksi valmistetaan tuotantokäyttöön tarkoitettua levyä muuttaen levyn ominaisuuksien kannalta tärkeimpiä prosessiparametreja.

Taulukko 1: Tuotannossa suoritettavat kokeet suoritusjärjestyksessä

Numero	Koe
1	Raaka-aine homopolymeeri HB300TF
2	Raaka-aine kopolymeeri BC240TF
3	Raaka-aine kopolymeeri BC918TF
4	Raaka-aineseos HB300TF 70% / BC918TF 30%
5	Raaka-aine 100% rouhe
6	Telan lämpötilan vaikutus
7	Massan lämpötilan vaikutus

4.1 Levykoneen toimintaperiaate

Muovilevyn valmistaminen ekstruusiolla voidaan karkeasti jakaa kolmeen pääkohtaan. Ensin muoviraaka-aine sulatetaan, jonka jälkeen varmistetaan sulan muovi-massan tasainen virtaus. Lopuksi sula massa jäähdytetään hallitusti takaisin kiinteäksi muovilevyksi. Lisäksi kaikki kolme osaprosessia täytyy olla synkronoituja keskenään, jotta muovilevyn laatu pysyisi mahdollisimman stabiilina koko valmistusprosessin ajan.

Yksinkertaisen levykoneen periaatekuva on esitetty kuvassa 12. Raaka-aine syötetään levykoneeseen suppilon muotoisesta syöttösäiliöstä (1). Raaka-aineet toimitetaan granulaattien muodossa, eli ne ovat koostumukseltaan pieniä muovirakeita. Lisäksi joukkoon sekoitetaan usein muovirouhetta, jota saadaan murskaamalla valmistusprosessissa yli jäänyttä muovilevyä pieneksi silpuksi. Erillinen raaka-ainejärjestelmä valmistaa ja annostelee käytettäviä raaka-aineita oikeassa suhteessa määrätyn reseptin mukaisesti levykoneen syöttösäiliöön. Säiliön alaosa on avoin, jolloin raaka-aine pääsee putoamaan vapaasti ruuviin (2).

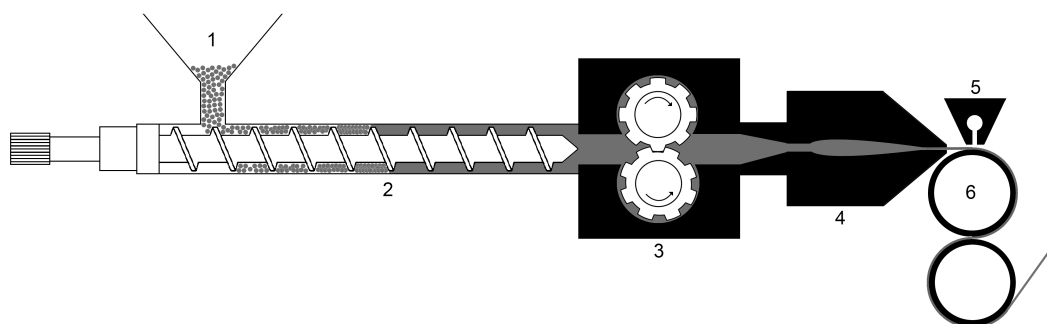
Ruuvien tarkoituksena on sulattaa raaka-aine ulkoisen lämmityksen sekä kitkasta aiheutuvan lämmön avulla. Ruuvien toiminta jakautuu kahteen eri osaan. Ruuvissa

on tihevä kierre noin ensimmäiset kaksi kolmasosaa ruuvin pituudesta. Tällä osalla tapahtuu raaka-aineen sulatus sekä tiivistys. Ruuvin viimeisessä kolmanneksessa on tasainen kierre, joka syöttää sulaa raaka-ainetta edelleen polymeeripumpulle (3).

Polymeeripumppu koostuu kahdesta virtaussuuntaa vastaan pyörivästä rattaasta, joiden tarkoituksena on nostaa sulan massan paine riittävän suureksi sekä syöttää massaa eteenpäin suuttimelle (4). Polymeeripumpun pyörimisnopeudella säädetään suuttimesta ulos tulevan massan määrää. Pumpun pyörimisnopeus määritetään käsin ja ohjausjärjestelmä säättää ruuvin pyörimisnopeutta pitääkseen massan paineen vakiona.

Suuttimen jälkeen sula massa kulkee telastolle, jossa massa ajetaan levyksi ja jäädytetään. Massa tulee ulos suuttimesta ilmarharjan (5) ja keskitelan (6) välistä. Ilmarharja puhalttaa levyn kiinni keskitelaan, josta levy jatkaa matkaansa alatelan ja jäähdystystelan välistä kelaajalle. Levy jäähtyy sulamispisteen alapuolelle hyvin nopeasti ilmarharjan jälkeen, sillä levy on vain 0,45 mm paksua.

Nopean jäähtymisen vuoksi levyn kiteytymisen kannalta kriittisin kohta on kontakti keskitelan kanssa. Kiteytyminen on huomattavasti nopeampaa levyn ollessa lähellä sulamispistettä kuin huoneenlämpötilassa. Keskitelan lämpötilaa nostamalla voidaan pidentää levyn kiteytymisaikaa ja täten nostaa levyn kiteisyysastetta.



Kuva 12: Levykoneen yksinkertaistettu periaatekuva. 1. Syöttösäiliö 2. Ruuvi 3. Polymeeripumppu 4. Suutin 5. Ilmarharja 6. Keskitela

4.2 Testilevyjen valmistus puhtaista raaka-aineista

Käytännön syistä ensimmäiseksi suoritetaan ne kokeet, joissa levyä valmistetaan vain laboratoriomittauksiin tarvittava määrä. Nämä kokeet pyritään suorittamaan siten, ettei levykone pääse sammumaan raaka-aineiden vaihdon välissä. Tässä kohdalla on oltava raaka-aineiden annostelun suhteen tarkkana, ettei raaka-aine pääse loppumaan vaihdon yhteydessä. Levykoneen säiliöön ei kuitenkaan voi laittaa uutta

raaka-ainetta liian aikaisin, jottei uusi raaka-aine sekoitu vanhan kanssa. Mikäli levykone pääsee sammumaan, ei uudelleenkäynnistyksen jälkeen välttämättä saavuteta täysin samoja ajoparametreja varsinkaan levyn paksuusprofiilin suhteen.

Ennen varsinaisia kokeita levykoneen suutin puhdistettiin noin 10 senttimetrin syvyydeltä matkalta käyttäen apuna rakotulkkia. Tämä on rutiinitoimenpide, joka tehdään jokaisen käynnistyksen yhteydessä. Sillä varmistetaan, ettei suuttimessa ole sulan muovimassan virtausta estäviä epäpuhtauksia. Lisäksi vaihdoimme levykoneen sihdin, jottei sulan muovimassan paine ennen massapumppua pääse nousemaan liian korkeaksi kokeiden aikana. Liian korkea massan paine pysäyttää levykoneen, mitä pyrimme kaikin keinoin välttämään.

Levykoneen käynnistyksen ja puhdistustoimenpiteiden jälkeen levyn poikkisuuntainen paksuusprofiili säädettiin kohdalleen. Levyn paksuusprofiilin säätö tapahtuu suuttimen huulen yläpuolella sijaitsevista säätömuttereista. Kiristämällä tai löysäämällä säätömutteria huulen rako muuttuu vastaavassa kohdassa. Näin saadaan vaikutettua muovimassan virtauksen määrään kyseisessä kohdassa, mikä on vastaavassa kohdassa suoraan verrannollinen ulos tulevan levyn paksuuteen. Levyn säädössä käytettiin koeajoissa ensin käytettävää raaka-ainetta, joka on homopolymeerinen polypropeeni HB300TF.

Kun levyn paksuus oltiin saatu paksuusmittaria ja mikrometriä apuna käyttäen toleranssiin, otettiin levystä ensimmäinen näytepala. Näytteenoton aikana vaihdettiin vaa'alle resepti, jolla imettiin siilosta levykoneen säiliöön seuraavassa kokeessa käytettävä raaka-aine BC240TF. Sitten odotettiin, kunnes raaka-aine oli kokonaan vaihtunut, minkä jälkeen todettiin prosessin pysyneen stabiilina raaka-aineen vaihdon jälkeen. Näytteenoton yhteydessä alettiin valmistella seuraavaa koeajoa.

Seuraavaa raaka-aine, kopolymeerinen polypropeeni BC918TF, jouduttiin siilon sijasta imemään pahvisesta kontista. Tämä järjestely vaati raaka-aineen imuputken vaihdon siilon kyljestä konttiin. Kun imuputki oli otettu irti siilosta, imettiin putki kokonaan tyhjäksi vanhasta raaka-aineesta ja kaikki vaakajärjestelmässä oleva BC240 laskettiin levykoneen säiliöön. Vasta tämän jälkeen siirrettiin imuputki ottamaan uutta raaka-ainetta kontista. Tällä järjestelyllä pyrittiin jälleen minimoimaan raaka-aineiden sekoittumista keskenään.

Näytteenoton jälkeen vaihdettiin seuraavaa koeajoa varten vaa'alle uusi resepti, joka sisältää 70% HB300TF:ää ja 30% BC918:aa. Jälleen odotettiin, että raaka-aineet ovat täysin vaihtuneet, minkä jälkeen otettiin levystä näytepala. Lopuksi vaihdoimme vielä vaa'alle reseptin, joka sisälsi 100% siilossa olevaa rouhetta. Näytteenoton jälkeen aloimme valmistella seuraavaa koeajoa.

4.3 Prosessin ajoparametrien muutokset

4.3.1 Keskitelan lämpötilan muutos

Tämä koe suoritettiin heti edellisen kokeen perään levykonetta sammuttamatta. Levyä valmistettiin tuotannossa käytettävän MKMC409-kansilevyn reseptiä käyttäen kopolymeerin BC240TF sijasta kopolymeeriä BC918. Tässä kokeessa levyä valmistettiin noin 200 kg kutakin koetta kohden, sillä valmistettua levyä käytetään myöhemmin kokeissa syvävetokoneella. Keskitelan lämpötilaa voidaan muuttaa suoraan telaston ohjaustaulusta.

Koeajot suoritettiin siten, että haluttu keskitelan lämpötila syötettiin ohjaustauluun ja odotettiin, kunnes keskitela oli saavuttanut pyydetyn lämpötilan. Tämän jälkeen merkittiin rullan kylkeen tussilla merkki, josta lähtien keskitelan lämpötila oli pyydytyssä arvossa. Kun levyä oli valmistettu tarpeeksi, vaihdettiin levy kelautumaan uudelle rullapohjalle ja muutettiin keskitelan lämpötila ohjaustaulusta seuraavaan arvoon.

Kokeessa käytetyt lämpötilojen arvot löytyvät taulukosta 2. Alatelan lämpötila pyrittiin pitämään tuotantoajossa käytössä olleessa lämpötilassa $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, mutta tämä toteutui vain alhaisimmalla keskitelan lämpötilalla $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, joka on myös tuotantoajossa käytössä oleva lämpötila. Jostain syystä alatelan lämpötila nousi $5\text{ }^{\circ}\text{C}$, kun keskitelan lämpötila nostettiin arvosta $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ arvoon $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ja pysyi stabiilina lämpötilassa $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ tämän jälkeen.

Taulukko 2: Kokeessa käytetyt keskitelan lämpötilan arvot

Ajo	Lämpötila [$^{\circ}\text{C}$]
1	40
2	50
3	60
4	67
5	55
6	45

Keskitelan lämpötilaa oli alunperin tarkoitus nostaa jopa $90\text{ }^{\circ}\text{C}$:een, mutta keskitelan lämpötila ei noussut korkeammaksi kuin $67\text{ }^{\circ}\text{C}$. Lopuksi ajettiin vielä kaksi koeajoa lämpötilojen $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ja $67\text{ }^{\circ}\text{C}$ välistä, jotta saatiin tarpeeksi mittapisteitä tulosten analysointia varten.

Lisäksi havaittiin, että levy pyrkii käyristymään keskitelan lämpötilan ollessa $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ tai vähemmän. Lämpötilasta $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ylöspäin levy alkoi suoristumaan ja korkeimmissa

lämpötiloissa levy oli jo täysin suoraa.

4.3.2 Massan lämpötilan muutos

Kun keskitelan lämpötilan muutoksia koskevat kokeet saatiin valmiiksi, asetettiin keski- ja alatelan lämpötilat alkuperäisiin arvoihinsa. Keskitelan lämpötila oli alussa $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ja alatelan lämpötila $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tämän jälkeen aloitettiin viimeinen koe levykoneella, jossa muutetaan massan lämpötilaa.

Massan lämpötilaan pystyy vaikuttamaan ekstruusiuruuvien lämpöelementeillä, mutta lämpöelementtien vaikutus ei kuitenkaan ole kovin suuri, sillä massan kuumeneminen ja sulaminen aiheutuu pääasiassa massan ja ekstruusiokanavan seinämien välisestä kitkasta. Lämpöelementtien avulla massan lämpötilaa saatiin nostettua noin $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ alimmasta mahdollisesta lämpötilasta, jolla kelvollista levyä pystytään valmistamaan.

Koerullat valmistettiin käytännössä vastaavasti kuten edellisessä kokeessa, jossa muutettiin keskitelan lämpötilaa. Ensiksi haimme massan lämpötilalle käytännön alarajan, jolla hyväksyttävää levyä pystyttiin vielä ajamaan. Alaraja tulee vastaan siinä kohdassa, kun levyyn alkaa ilmestyä pieniä paakkuja, jotka vaikuttaisivat olevan sulamattomia granulaatteja. Kun koerulla saatiin valmistettua lämpötilan alarajalla, alettiin massan lämpötilaa vähitellen nostamaan. Taulukossa 3 on listattuna käytetyt massan lämpötilan arvot huulta lähinnä olevasta anturista luettuna.

Kokeen aikana havaittiin, että massapumpun paine vaihtelee sitä enemmän, mitä alempi massan lämpötila oli. Massapumpun paineohjauksen automatiikka on säädetty ohjearvoon 45 bar ja alhaisimmalla massan lämpötilalla massapumpun paine vaihteli välillä 40 bar - 51 bar. Korkeimmassa lämpötilassa pumpun paine vaihteli ainoastaan välillä 44 bar - 46 bar. Paine vaihtelee korkeammissa lämpötiloissa vähemmän, sillä massa on juoksevampaa. Levyn laadussa ei kuitenkaan huomattu silmännähtävää eroa eri massan lämpötilan arvoilla.

Taulukko 3: Kokeessa käytetyt massan lämpötilan arvot

Ajo	Lämpötila [$^{\circ}\text{C}$]
1	239
2	244
3	248
4	254
5	258

4.4 Kokeet syvävetokoneella

Levykoneella tehtyjen kokeiden jälkeen tutkittiin keskitelan lämpötilan sekä massan lämpötilan vaikutusta lopputuotteeseen muotoilemalla valmistetuista levyistä kansia. Tällä kokeella haluttiin selvittää massan ja keskitelan lämpötilan vaikutusta kannen kieroutumiseen. Kannen kierouden määrittämiseen ei ole käytettävissä minkäänlaista mittalaitetta, vaan kierous määritetään silmämääräisesti asettamalla kansi suoran metallilevyn päälle. Lisäksi kansista tarkistettiin helmojen levinneisyys silmämääräisesti sekä helmojen vahvuus käsin kokeilemalla.

Syvävetokoneen toimintaperiaate on periaatetasolla hyvin yksinkertainen. Levykoneella ajettu levy lämmitetään, jonka jälkeen se johdetaan muottiin, jossa kansien muotoilu tapahtuu. Tässä tutkimuksessa käytetyssä muotissa on kymmenen pesää (1-10), joten vetokoneelta valmistuu 10 kantta kerralla. Kannet muotoillaan ensin mekaanisesti venyttämällä, jonka jälkeen muotoilu viimeistellään paineilmalla.

Kansien muotoilussa vetokoneella kaikki vetokoneen parametrit pidettiin vakioina koko koeajon ajan, mikä oli välttämätöntä tulosten tulkitsemisen kannalta. Tässä tutkimuksessa haluttiin selvittää ainoastaan levykoneen parametrien vaikutusta kansien muotoiluun, joten vetokoneen parametrien muuttaminen samanaikaisesti teki tulosten tulkitsemisesta mahdotonta. Levyrullia syötettiin yksi kerrallaan vetokoneeseen, jonka jälkeen kansia muotoiltiin tarvittava määrä näytteiden saamiseksi. Tämän jälkeen vetokoneeseen vaihdettiin uusi rulla ja muotoiltiin kannet. Tätä toistettiin, kunnes kaikki rullat oli ajettu.

Kansien kieroutta ei mitattu välittömästi muotoilun jälkeen, vaan kansien päätettiin antaa jäähtyä hieman ennen kierouden mittaamista. Mittaamisajankohdaksi valittiin se hetki, jolloin kannet menevät vetokoneelta painoon. Tällöin jäähtymisaika on noin kahdeksan minuuttia.

5 Tulokset

5.1 Eri raaka-aineseosten moolimassajakaumia

Tutkimuksen yhtenä tarkoituksena oli tarkastella raaka-aineiden käyttäytymistä ekstruusiossa sekä lisäaineiden vaikutusta levyn ominaisuuksiin. Tarkastelun kohteena olivat homopolymeeri HB300TF sekä kopolymeerityypit BC240TF ja BC918. Lisäksi haluttiin mielenkiinnosta tutkia yhden raaka-aineen laatuvariaatiota valmistuserien välillä.

Raaka-aineiden rakennemuutoksia ekstruusiossa pystytään tutkimaan mittaamalla kyseisen raaka-aineen moolimassajakauma ennen ja jälkeen ekstruusiossa. Prosessin sisäisiä muutoksia ei tässä tapauksessa pystytä selvittämään, mutta se ei ole myöskään tarpeellista. Raaka-aineet kokevat prosessin sisällä paljon mekaanista rasitusta ja altistuvat korkealle lämpötilalle. Näiden yhteisvaikutuksesta raaka-aine sulaa ruuvikanavassa ja raaka-aineen ominaisuudet muuttuvat.

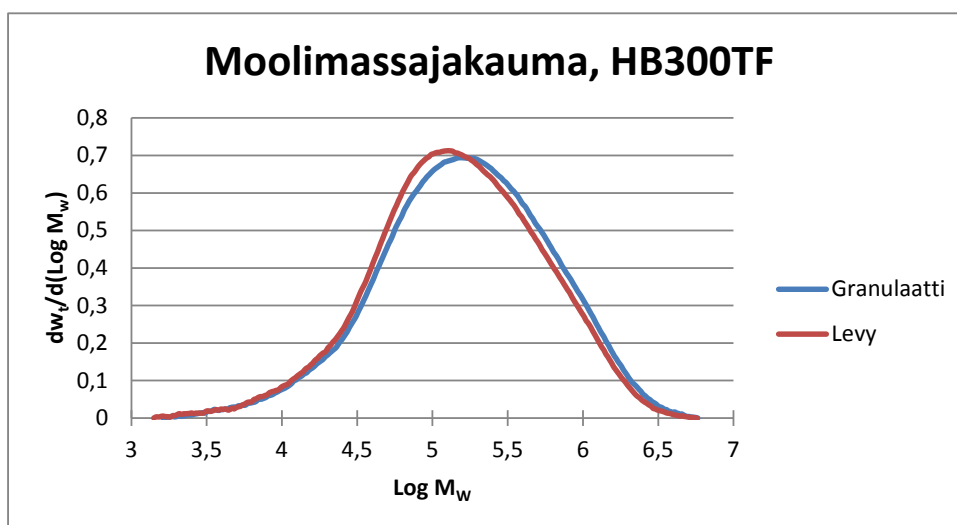
Alla on taulukoituna raaka-ainetutkimuksia varten mitattujen moolimassajakaumien tunnusluvut, eli massapainotettu keskimääräinen moolimassa M_w sekä polydispersiteetti PI. Näytteiden, joissa lukee 'levy', moolimassajakaumat ovat mitattu ekstruusiossa valmistetuista levyistä. Tarkempi analyysi tuloksista on esitetty seuraavissa kappaleissa.

Taulukko 4: Näytteistä mitattujen moolimassajakaumien tunnusluvut: massapainotettu keskimääräinen moolimassa (M_w) sekä polydispersiteetti (PI)

Näyte	M_w [g/mol]	PI
Normaali resepti, levy	349 000	4,7
HB300 granulaatti, erä 711003	436 000	6,0
HB300 granulaatti, erä 711004	404 000	5,2
HB300 levy, erä 711004	355 000	5,0
HB300/BC918, levy	373 000	5,3
100% rouhe, levy	329 000	4,6
BC918, granulaatti	347 000	6,1
BC918, levy	344 000	5,3
BC240, granulaatti	342 000	5,2
BC240, levy	359 000	5,2

5.1.1 Homopolymeeri HB300TF

HB300TF:n moolimassajakaumat granulaateista sekä levystä ovat esitettynä kuvassa 13. Kuvaajasta nähdään, että levyksi ajettaessa HB300TF:n jakauma siirtyy hieman vasemmalle. Tämä tarkoittaa, että molekyyliketjut katkeilevat prosessissa. Lisäksi jakauma kapenee hieman, mikä nähdään myös taulukosta 4. Kuvasta 13 nähdään myös, että jakauma kapenee nimenomaan pitkien molekyyliketjujen päästä, kun taas lyhyt pää näyttää kuvaajassa yhtenevältä.

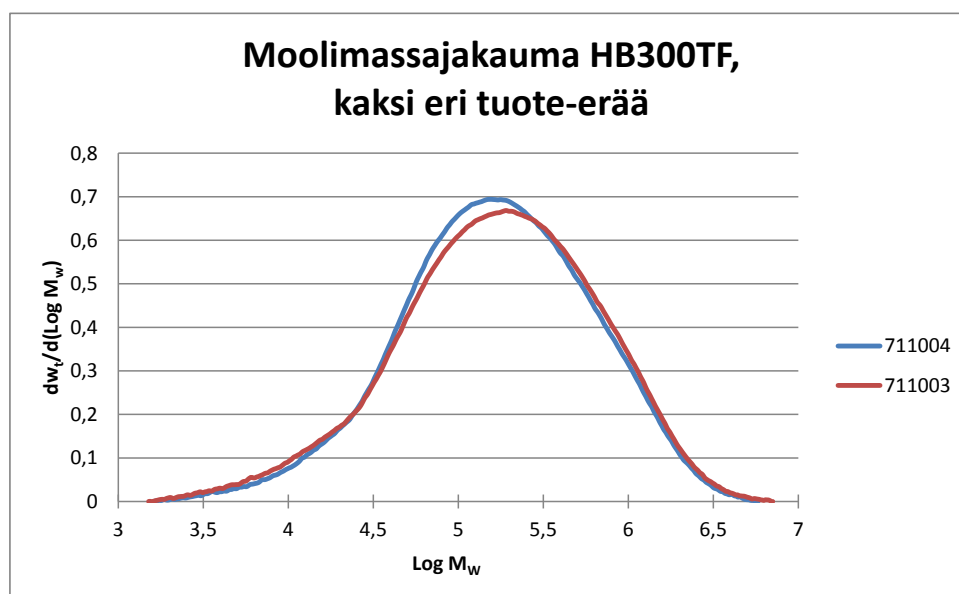


Kuva 13: Homopolymeerin HB300TF moolimassajakaumat granulaatista sekä valmiista levystä mitattuna

Lisäksi vertailtiin HB300TF:n moolimassajakaumia kahden eri tuote-erän välillä ja tulokset on esitetty kuvassa 14. Kuvaajasta nähdään, että kahden peräkkäisen valmistuserän moolimassajakaumien välillä on eroa. Erä 711003 on selvästi leveämpi kuin erä 711004, mikä näkyy myös taulukon 4 polydispersiteeteissä. Moolimassajakaumat ovat mitattu prosessoimattomista raaka-aineista, eli tulokset antavat viitteitä raaka-ainevalmistajan valmistusprosessin laatuvarioitelmista.

5.1.2 Kopolymeerin vaihdon vaikutukset

Tehtaalla tuotannossa siirryttiin käyttämään uudenlaista kopolymeeriä ja tämän tutkimuksen yhteydessä haluttiin selvittää uuden ja vanhan kopolymeerityypin ero-



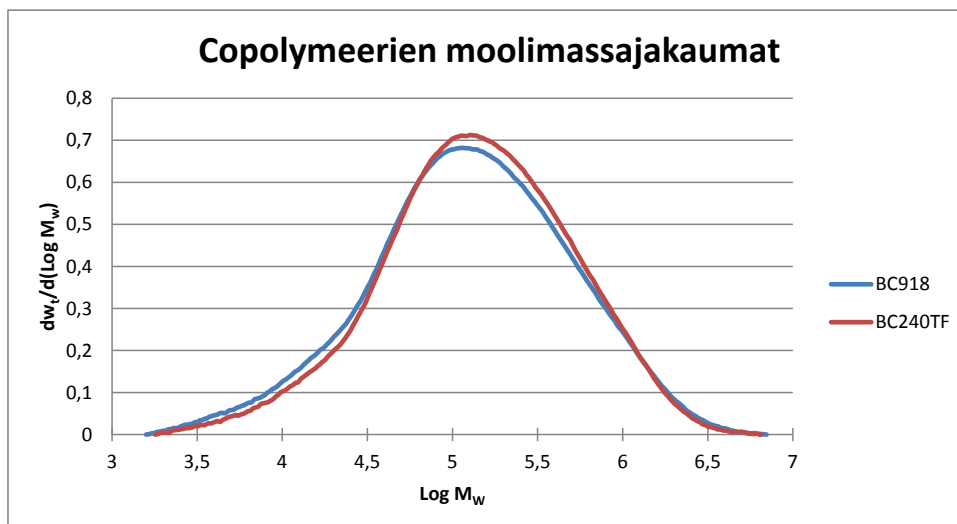
Kuva 14: Homopolymeerin HB300TF moolimassajakaumat granulaateista mitattuna kahdesta eri tuote-erästä

ja niin raaka-ainetasolla kuin ekstruusioprosessissakin. Kopolymeerityypin vaihdolla haluttiin parantaa eräiden kirkkaiden tuotteiden, rasioiden ja kansien, läpinäkyvyyttä. Käytettäessä vanhaa kopolymeeriä BC240TF tuotteiden valon läpäisevyys oli melko huono ja tuotteet näyttivät sameilta verrattuna eri raaka-aineista valmistettuihin kirkkaisiin tuotteisiin.

Kuvassa 15 on esitettyä kopolymeerigranulaattien moolimassajakaumat. Kuvasta nähdään, että uuden kopolymeerin, BC918, moolimassajakauma eroaa vanhan kopolymeerin jakaumasta selvästi. BC918:n jakaumassa näkyy enemmän lyhyitä molekyyliketjuja, kun taas pitkiä molekyyliketjuja näyttäisi olevan suunnilleen yhtä paljon. Näin ollen BC918:n jakauma on leveämpi, joka näkyy myös taulukon 4 polydispersiteeteistä.

Levyksi ajetuista kopolymeerinäytteistä ei kuitenkaan löydetty samanlaista eroa kuin granulaattien tapauksessa. Kuvan 16 perusteella moolimassajakaumat ovat lähes identtiset. Tästä voidaan päätellä, että molemmat kopolymeerit kiteytyvät prosessissa samalla tavalla. Moolimassajakaumien erot tasoittuvat polypropeenin kiteytyessä, sillä liuotettaessa polypropeeninäytteet moolimassamittauksia varten polypropeenin kiderakenteet hajoavat, eikä jäljelle jäänyt moolimassajakauma vastaa kiteytymättömän polypropeenin moolimassajakaumaa. Polypropeenin kiderakenteilla

ei ole muistia, joten kiteen muodostaneet polypropeeniketjut eivät pysy samanmittaisina kiderakenteen hajotessa.



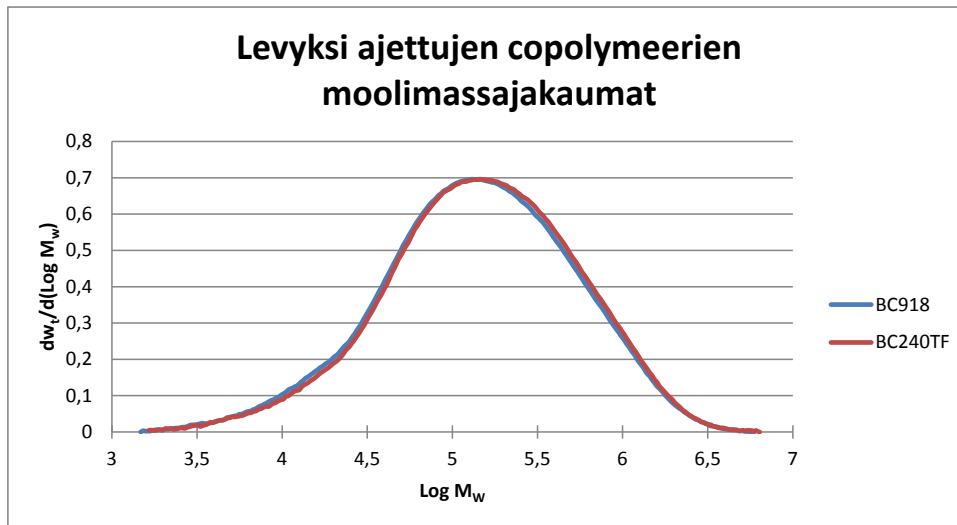
Kuva 15: Kopolymeerigranulaattien moolimassajakaumat

5.1.3 Rouheen ja lisäaineiden vaikutus levyn moolimassajakaumaan

Lisäaineettoman levyn, normaalilla reseptillä valmistetun levyn sekä pelkästä rouheesta valmistetun levyn moolimassat on esitettyinä taulukossa 5. Vertailussa huomataan, että lisäaineettoman levyn keskimääräinen moolimassa sekä polydispersiteetti ovat suuremmat kuin muissa levyissä. Lisäksi kuvasta 17 nähdään, että lisäaineettoman levyn moolimassajakauma on hieman leveämpi pitkien molekyyliketjujen päästä. Tämä tukee taulukon 5 tuloksia.

Tässä tutkimuksessa normaalilla reseptillä valmistettuun levyyn ei oltu lisätty rouhetta, jolloin ainoat erot lisäaineettomaan levyyn ovat valkoinen väri sekä antistaattaine. Valkoisen värin määrä oli 6% ja antistaattiaineen määrä oli 1,5% käytetyistä raaka-aineista. Taulukosta 5 huomataan, että lisäaineet pienentävät keskimääräistä moolimassaa sekä polydispersiteettiä. Ero on yllättävän suuri ottaen huomioon, että lisäaineiden määrä levyssä on suhteellisen vähäinen. Lisäksi valkoisesta värin massasta huomattavan suuri osa on kantoaineena toimivaa polypropeenaa.

Moolimassajakaumaan vaikuttaa välillisesti myös se, että levyn valkoisen värin muodostavat titaanidioksidipartikkelit (TiO₂) toimivat nukleointiaineina polypropeenin

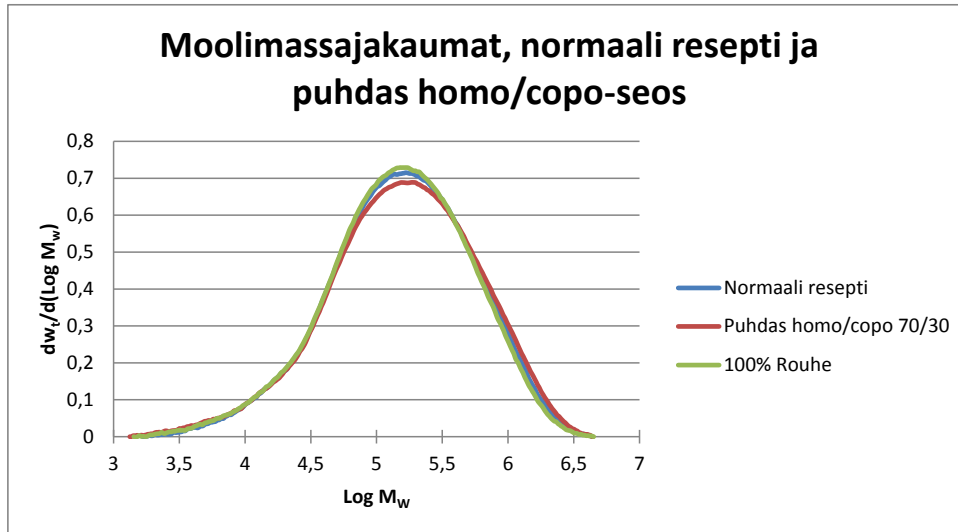


Kuva 16: Levyksi ajettujen copolymerien moolimassajakaumat

kiteytyessä. Nukleointiaineiden kasvattaessa kiteisyysastetta ne myös pienentävät kiteiden kokoa, jolloin liuotettaessa näytteitä moolimassajakauman mittaamista varten polypropeeniketjut lyhenevät. Tämän ilmiön vaikutusta voidaan kuitenkin vain karkeasti arvioida, kuten tässäkin tutkimuksessa on tehty.

Taulukko 5: Normaalin, lisäaineettoman (HB300TF/BC918) ja rouheesta valmistetun polypropeenilevyn moolimassa (M_w) sekä polydispersiteetti (PI)

Näyte	M_w [g/mol]	PI
Normaali resepti, levy	349 000	4,7
HB300TF/BC918, levy	373 000	5,3
100% rouhe, levy	329 000	4,6



Kuva 17: Moolimassajakaumien vertailua

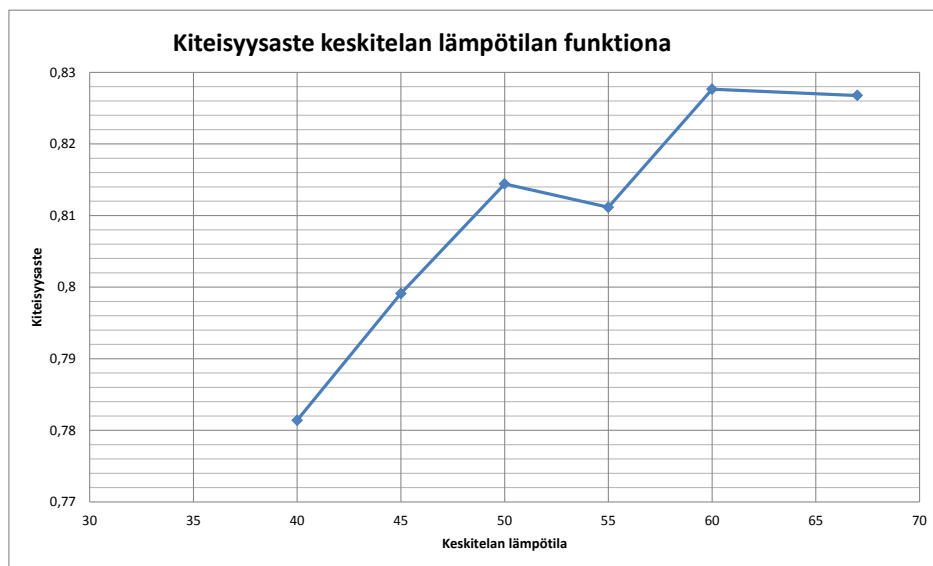
5.2 Keskitelan lämpötilan vaikutus levyn kiteisyysasteeseen

Kuvassa 18 on esitettyä kaavan 10 mukaan laskettu suhteellinen kiteisyysaste keskitelan lämpötilan funktiona. Vertailukohtana ΔH_{ref} käytettiin maksimikiteisyysmittauksista saatua sulamisentalpian arvoa 111,16 J/g. Kuvasta 18 nähdään, että levyn kiteisyysaste todellakin kasvaa keskitelan lämpötilan noustessa. Erot eivät kuitenkaan ole kovin suuria, sillä suurimman ja pienimmän kiteisyysasteen väli on alle 0,05.

Keskitelan lämpötilan ollessa 55 °C kiteisyysaste näyttää pienenevän, mikä johtuu joko mittavirheestä tai siitä, että leikattujen levynpalasten kohdalla kiteisyys oli jostain syystä tavallista alhaisempi. Sama ilmiö näyttäisi tapahtuvan lämpötilassa 67 °C. Mittausten luotettavuutta olisi voinut parantaa suorittamalla enemmän mittauksia kullakin keskitelan lämpötilalla. Tämä ei kuitenkaan varatun laiteajan ja resurssien puitteissa ollut mahdollista.

Kiteisyysasteen lasku keskitelan lämpötilassa 67 °C saattaa myös johtua siitä, että kiteytymisessä ollaan lähellä saturaatiopistettä, jossa keskitelan lämpötilan nostaminen ei enää nosta levyn kiteisyysastetta. Alunperin suunnitelmana oli mitata levyn kiteisyysaste jopa keskitelan lämpötilalla 90 °C, mutta keskitelää ei jostain syystä saatu lämmitettyä kuumemmaksi kuin 67 °C. Mittauksissa on käytetty käytännössä koko lämpötilaskaala, jolla keskitelan lämpötilaa pystyttiin muuttamaan.

Mittaustuloksista havaitaan myös, että levyn kiteisyysaste on suhteellisen lähellä maksimikiteisyyttä kun otetaan huomioon jäähtymisaikojen ero. Koeajoissa ajetut levyt jäähtyivät sulamispisteestä lähelle huoneenlämpötilaa muutamassa minuutissa, kun taas maksimikiteisyyttä määritettäessä näytteen jäähtytykseen huoneenlämpötilaan käytettiin aikaa useita tunteja. Näin ollen voidaan todeta jäähtymisen olevan riittävän hidasta, eikä levykoneen jäähtytysjärjestelmään kannata suunnitella mittavia muutostöitä kiteisyysasteen kasvattamiseksi.



Kuva 18: Levystä mitattu suhteellinen kiteisyysaste eri keskitelan lämpötilan arvoilla

5.3 Massan lämpötilan vaikutus levyn moolimassajakaumaan

Yksi tutkimuksen kohteista on polypropeenin ekstruusiolämpötilan vaikutus levyn sekä lopputuotteen ominaisuuksiin. Resurssien säästämiseksi päätettiin tutkia massan lämpötilan vaikutusta pelkästään levyn moolimassajakaumaan, sillä massan lämpötilan muutoksen vaikutus levyn kiteisyysasteeseen pitäisi olla vähäistä. Polypropeenin kiteytyessä sulamislämpötilan ja lasisiirtymälämpötilan välisellä lämpötila-alueella massan lämpötilan nostamisen pitäisi ainoastaan vaikuttaa siihen, milloin kiteytyminen alkaa massan tullessa ulos levykoneen suuttimesta.

Taulukossa 6 on listattuna levyn keskimääräiset moolimassat sekä polydispersiteetit eri ekstruusiolämpötiloissa. Kaikki lukuarvot ovat hyvin lähellä toisiaan ja vir-

herajojen puitteissa voidaankin todeta arvojen olevan yhtenevät kaikissa lämpötiloissa. Lisäksi moolimassajakaumat ovat muodoltaan lähes identtisiä, mikä selvästi nähdään kuvasta 19. Näin ollen voidaan todeta, ettei ekstruusiolämpötila vaikuta käytännössä lainkaan levyn moolimassajakaumaan.

Ekstruusiolämpötilan ainoa vaikutus kohdistui itse levykoneen toimintaan, sillä koeajoissa huomattiin levykoneen käyvän tasaisemmin korkeammassa lämpötilassa. Tämä on kuitenkin loogista, sillä korkeammassa lämpötilassa raaka-aine sulaa kanavassa nopeammin ja sula massa kulkee sulavammin massapumpun lävitse. Lisäksi ajettaessa levyä massan ollessa kylmempää kuin $239\text{ }^{\circ}\text{C}$ levyyn alkaa ilmestyä pieniä paakkuja, jotka vaikuttaisivat olevan sulamatonta raaka-ainetta. Paakut näkyvät myös lopputuotteessa, joten voidaan sanoa, että alhaisin mahdollinen ekstruusiolämpötila on $239\text{ }^{\circ}\text{C}$.

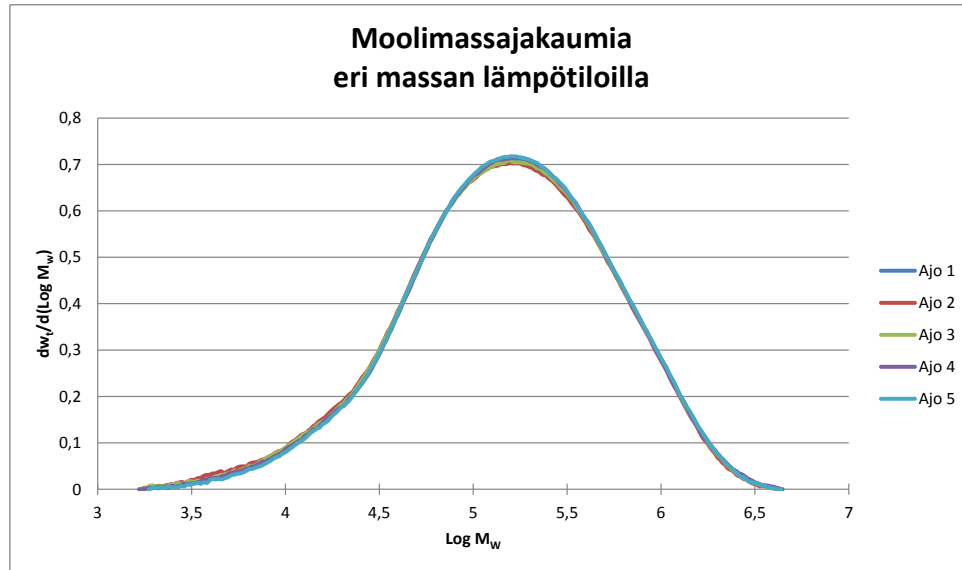
Taulukko 6: Levystä mitattujen moolimassajakaumien tunnusluvut, massapainoitettu keskimääräinen moolimassa (M_w) sekä polydispersiteetti (PI), eri massan lämpötilan arvoilla

Massan lämpötila	M_w [g/mol]	PI
239 $^{\circ}\text{C}$	350 000	4,7
244 $^{\circ}\text{C}$	339 000	4,8
248 $^{\circ}\text{C}$	345 000	4,8
254 $^{\circ}\text{C}$	349 000	4,7
258 $^{\circ}\text{C}$	349 000	4,5

5.4 Levynajoprosessin parametrien vaikutus lopputuotteeseen

Tutkimuksen viimeisessä vaiheessa levykoneella valmistetuista koelevyistä muotoiltiin kansia syvävetokoneella. Kansia valmistettiin koelevyistä, joissa muutettiin keskitelan sekä sulan muovimassan lämpötilaa. Valmistetut kannet analysoitiin tarkkailemalla kolmea eri laatukriteeriä, joita seurataan myös tuotannossa. Nämä laatukriteerit ovat kannen kierous, kannen helman vahvuus sekä kannen helman levinneisyys. Kannen kierous sekä helman levinneisyys määritettiin silmämääräisesti ja helman vahvuus kokeiltiin sormituntumalla.

Kannen kierous päätettiin määrittää asteikolla 0-2, missä 0 vastaa täysin suoraa kantta ja 2 vastaa täysin kieroja kantta. Kannen levinneisyyden ja helman vahvuuden määrittämisessä käytettiin merkintöjä OK ja EI OK. Näistä kolmesta laatukriteeristä kannen kierous oli ensisijainen tarkastelun kohde ja muut laatukriteerit otettiin mukaan ainoastaan varmistamaan kannen laatukelpoisuus.



Kuva 19: Levystä mitatut moolimassajakaumat eri ekstruusiolämpötilan arvoilla

Taulukossa 7 on listattuna ensimmäisessä koeajossa muotoiltujen kansien laatuseranta. Taulukosta huomataan, että keskitelan lämpötilalla ei ole vaikutusta kansien levinneisyyteen eikä helman vahvuuteen. Kansien kierous sen sijaan muuttui merkittävästi ja kieroimmat kannet valmistettiin levystä, jossa keskitelan lämpötila oli alhaisin. Parhaat kannet saatiin valmistettua keskitelan lämpötilan ollessa 55 °C, jolloin pesä 7 oli täysin suora ja pesä 8 vain hieman kiero.

Taulukko 7: Kansien laatuseranta. Kannet ajettu levyistä, joissa muutettiin keskitelan lämpötilaa.

Keskitelan lämpötila	Levinneisyys	Helman vahvuus	Kierous, pesä 7,8
40 °C	OK	OK	1,2
45 °C	OK	OK	1,1
50 °C	OK	OK	1,1
55 °C	OK	OK	0,1
60 °C	OK	OK	1,1
67 °C	OK	OK	1,1
Referenssinäyte	OK	OK	1,2

Myöskään massan lämpötila ei vaikuttanut kansien levinneisyyteen tai helman vahvuuteen, mikä huomataan taulukosta 8. Massan lämpötila ei myöskään vaikuttanut

kansien kieroutumiseen yhtä paljon kuin keskitelan lämpötila. Pesien 7 ja 8 kannet olivat laadullisesti hyvin lähellä toisiaan jokaisella massan lämpötilalla lukuunottamatta kylmintä massan lämpötilaa $239\text{ }^{\circ}\text{C}$, jolloin kannet alkoivat hieman suoristua.

Taulukko 8: Kansien laatuseuranta. Kannet ajettu levyistä, joissa muutettiin massan lämpötilaa.

Massan lämpötila	Levinneisyys	Helman vahvuus	Kierous, pesä 7,8
$239\text{ }^{\circ}\text{C}$	OK	OK	1,1
$244\text{ }^{\circ}\text{C}$	OK	OK	1,2
$248\text{ }^{\circ}\text{C}$	OK	OK	1,2
$254\text{ }^{\circ}\text{C}$	OK	OK	1,2
$258\text{ }^{\circ}\text{C}$	OK	OK	1,2
Referenssinäyte	OK	OK	1,2

6 Johtopäätökset

Tämän työn tarkoituksena oli etsiä syitä tuotannossa ilmenneisiin laatuongelmiin valmistettaessa polypropeenista muovirasioiden kansia. Pahin laatuongelma on kansien kieroutuminen muotoiluvaiheessa ja syitä tähän ongelmaan on lähdetty etsimään valmistusprosessin ensimmäisestä vaiheesta eli polypropeenilevyn valmistamisesta ekstruusioprosessilla. Lisäksi haluttiin tutkia eri raaka-aineiden käyttäytymistä ekstruusioprosessissa sekä vertailla saman raaka-aineen kahden eri tuote-erän välisiä eroja.

Tässä työssä keskityttiin tarkastelemaan kahta kolmesta tärkeimmästä polypropeenilevyn laatuun vaikuttavasta tekijästä. Nämä tekijät ovat ekstruusiolämpötila sekä levyn jäähtymisen kannalta tärkeimmän komponentin, eli keskitelan lämpötila. Kolmas vaikuttava tekijä levyn laadun kannalta on polypropeenikiteiden mahdollinen orientoituminen levyn valmistussuunnassa, mutta tätä ilmiötä ei pystytty järkevien resurssien puitteissa tutkimaan.

Tutkittaessa keskitelan lämpötilan vaikutusta levyn kiteisyysasteeseen, huomattiin levyn kiteisyysasteen kasvavan keskitelan lämpötilan funktiona. Tämä havainto tukee yleistä käsitystä siitä, että polypropeenin kiteytyminen on ennen kaikkea kineettinen prosessi ja nostamalla keskitelan lämpötilaa saadaan levyn kiteytymisaikaa pidennettyä. Muutos suhteellisessa kiteisyysasteessa oli lähinnä marginaalinen, mutta toisaalta kokeita varten keskitelan lämpötilaskaalaa ei saatu niin laajaksi, kuin olisi haluttu.

Levyn kiteytymisaikaa on mahdollista kasvattaa myös vaihtamalla kuvassa 12 olevan ilmaharjan tilalle kuuma tela, joka painaa suuttimesta ulos tulevan levyn kiinni keskitelaan. Ilmaharjan puhaltaman ilman lämpötila on lähellä huoneenlämpötilaa, joten se jäädyttää levyä todella paljon. Toinen ratkaisu ilmaharjaan liittyvään jäähtysoongelmaan voisi olla ilmaharjan puhaltaman ilman lämmittäminen, jolloin kiteytymisaikaa saataisiin pidennettyä.

Ilmaharjaa käytettäessä ongelmia tuottaa myös ilmaharjasta ulos tulevan puhalluksen suuntaaminen sekä ilmaharjan suuttimen geometria. Käytännössä ilmaharja täytyy tuoda mahdollisimman lähelle levyn pintaa, jolloin puhallus osuu mahdollisimman kapealle alueelle levyn kulkusuuntaan nähden. Tästä huolimatta puhalluksella on tietty leveys levyn kulkusuunnassa, jolloin osa puhalluksesta osuu ohitse levyn ja keskitelan kontaktikohdasta. Tämä tuottaa ongelmia varsinkin ilmaharjan ja suuttimen välisellä alueella, jossa sula levy alkaa värähdellä ilmaharjan ohipuhalluksen vuoksi. Lisäksi, ilmaharjan ollessa lähellä levyn pintaa levyn jäähtyminen ei ole enää tasaista ilmaharjan puolelta, sillä ilmaharjan suuttimien välissä on rakoa ilmaharjan leveyssuunnassa. Levyn pinta ei myöskään ole täysin tasainen ilmahar-

jan puolelta, sillä ilmaharjan suuttimien paikat on nähtävissä paljain silmin valmiin levyn pinnasta.

Moolimassajakaumamittauksista saatiin myös mielenkiintoisia tuloksia. Homopolymeerin HB300TF moolimassajakauma muuttuu jonkin verran kulkiessaan ekstruusiosprosessin läpi. Prosessoimattoman homopolymeerin moolimassajakauma on hieman prosessoitua homopolymeeria leveämpi varsinkin pitkien molekyyliketjujen päästä, mikä nähdään kuvasta 13. Tämä tarkoittaa sitä, että molekyyliketjut, varsinkin pitkät, katkeilevat ekstruusiosprosessissa. Tämä ilmiö kaventaa moolimassajakaumaa ja täten alentaa myös levyn prosessointiominaisuuksia sekä mekaanista kestävyyttä.

Vaikka erot näyttävät kuvaajissa merkittäviltä, ei tuotannossa ole havaittu suoranaisia laatueroja. Tuotannossa ei kuitenkaan ole seuranta-aineiden laadun ja valmistetun levyn välillä. Lisäksi valmistetun levyn ja lopputuotteen välisiä laatueroja ei käytännön syistä voida tällä hetkellä systemaattisesti seurata. Täten raaka-aineen laatuerojen merkitys lopputuotteen laatueroihin on saattanut jäädä huomaamatta.

Tutkittaessa kopolymeerityypin vaihdon vaikutuksia raaka-aineen sekä levyn moolimassajakaumiin, huomattiin, että eri kopolymeerityyppien raaka-aineiden moolimassajakaumat eroavat toisistaan selvästi, mikä huomataan kuvasta 15. Uuden kopolymeerin BC918 moolimassajakauma on selvästi vanhaa kopolymeeriä BC240TF leveämpi. Erot kuitenkin tasottuvat raaka-aineiden kulkeutuessa ekstruusiosprosessin läpi ja kuvasta 16 nähdäänkin, että moolimassajakaumat ovat tällöin lähes identtiset. Mekaanisilta ominaisuuksiltaan levyksi ajettujen kopolymeerien pitäisi olla lähellä toisiaan, joten tältä osin muutoksia tuotteiden laadussa ei pitäisi olla.

Lisäksi moolimassajakauman mittauksilla haluttiin selvittää lisäaineiden sekä rouheen vaikutusta levyn ominaisuuksiin. Taulukosta 5 huomataan, että lisäaineet sisältävän normaalin reseptin mukaan ajettujen levyn moolimassajakauma on jonkin verran kapeampi ilman lisäaineita ajettujen levyn moolimassajakaumaan verrattuna. Lisäksi keskimääräinen moolimassa M_w on selvästi pienempi. Tämä tarkoittaa käytännössä sitä, että käytössä olevien lisäaineiden, valkoisen väriaineen sekä antistaattijäätteen, lisäys heikentää levyn mekaanisia ominaisuuksia. Vastaava ilmiö havaitaan myös rouheen osalta taulukossa 5.

Rouheen vaikutuksessa on lisäksi huomioitavaa se, että mitä useammin raaka-aine ajetaan ekstruusiosprosessin läpi, sitä pienemmäksi sen keskimääräinen moolimassa sekä polydispersiteetti tulevat [19]. Täten on tärkeää, että rouheen määrä pystytetään pitämään mahdollisimman vakiona tuotantoprosessissa, jolloin rouheen vaikutus levyn moolimassajakaumaan pysyisi mahdollisimman vakiona.

Suuttimesta ulos tulevan massan lämpötilalla ei havaittu vaikutusta levyn moolimas-

sajakaumaan, mikä nähdään hyvin kuvasta 19. Lisäksi massan lämpötilan vaikutus lopputuotteeseen oli vähäinen. Kiteisyysasteen muutoksella sen sijaan oli suurempi vaikutus lopputuotteen laatuun. Keskitelan lämpötilalla $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ ajetuista levyistä valmistetut kannet olivat selvästi suurempia, kuin kannet, jotka valmistettiin kylmemmällä tai kuumemmalla telalla ajetuista levyistä. Myöhemmin päätettiin vielä valmistaa yksi täysi rulla levyä keskitelan lämpötilalla $55\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tämän levyn avulla pyrittiin vielä säätämään kansia valmistavan vetokoneen parametreja siten, että kannet olisivat mahdollisimman suoria. Säätöjen jälkeen kaikki kannet saatiinkin käytännössä suoriksi.

Tässä tutkimuksessa keskityttiin etsimään ratkaisua yksittäisen lopputuotteen valmistusongelmiin, mutta siitä saatuja tuloksia voi käyttää pohjatietona muiden vastaavanlaisten ongelmien ratkaisemisessa. Lisäksi levykoneella suoritetuissa kokeissa tehtyjä havaintoja sekä tutkimuksen johtopäätöksiä hyödyntäen levyn valmistusprosessia kannattaisi tutkia tarkemmin ekstruuderin telaston osalta. Lisäksi levyn valmistuksessa mahdollisesti tapahtuva kiteiden ja molekyyliketjujen orientoituminen kannattaisi selvittää.

Viitteet

- [1] J. Martina, J. Johnsonb, A. Cooper, *Mechanical Properties of Polymers: The Influence of Molecular Weight and Molecular Weight Distribution*, Journal of Macromolecular Science, Vol 8, Issue 1, 1972
- [2] Claudia Stern, *On the Performance of Polypropylene / between sythesis and end-use properties*, Ph.D, University of Twente, 2005
- [3] A. J. de Vries, *Structure and properties of uni- and biaxially oriented polypropylene films: part 2 - mechanical and other end-use properties*, Pure & Appl. Chem., Vol 54, No. 3, pp. 647-670, 1982
- [4] Herman F. Mark, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol 8, Wiley & Sons, 2004
- [5] V. Virkkunen, *Polymerisation of Propene with Heterogeneous Ziegler-Natta Catalyst - Active Sites and Corresponding Polypropylene Structures*, Academic disertation, Laboratory of Polymer Chemistry, Department of Chemistry, University of Helsinki, Finland, 2005
- [6] L. H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, Wiley & Sons, 2006
- [7] G. Odian, *Principles of Polymerization*, Wiley & Sons, 2004
- [8] G. Natta, P. Corradini *Nuovo Cimento Suppl.*, Vol 15, Sivut 40-53 1960
- [9] Frank P.T.J. van der Burgt, *Crystallization of isotactic polypropylene: The influence of stereo-defects*, Technische Universiteit Eindhoven, 2002
- [10] J. C. Salamone, *Polymeric materials encyclopedia* CRC press, Boca Raton (USA), 1996
- [11] B. Lotz, *What can polymer crystal structure tell about polymer crystallization process?*, Eur. Phys. J. E 3, 185-194, 2000
- [12] F. J. Padden Jr, H. D. Keith *Spherulitic Crystallization in Polypropylene*, J. Appl. Phys., Vol 30, Nro 10, 1959
- [13] <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Spherulite2.PNG>, viitattu 4.4.2013
- [14] Redrawn after G. W. Ehrenstein, Richard P. Thieriault *Polymeric materials: structure, properties, applications*, Hanser Verlag, 2001
- [15] M. Nurul Huda et al, *A study of the crystallinity index of polypropylene fibres*, Colloid & Polymer Sci, 263, Sivut 730-737, Springer, 1985

- [16] Howard G. Barth, Sadao Mori, *Size Exclusion Chromatography*, Springer-Verlag, 2010
- [17] G. W. H. Hohne, W. F. Hemminger, H. -J. Flammershein, *Differential Scanning Calorimetry*, Second Edition, Springer, 2003
- [18] Y.A. Cengel, M.A. Boles, *Thermodynamics - An Engineering Approach*, 5th Edition, McGraw-Hill, 2005
- [19] J. L. Angulo-Sanchez et al., *Polypropylene chain scissions and molecular weight changes in multiple extrusion*, *Polymer Degradation and Stability*, 60, 33-42, 1998