



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

CEREN DOGAN
LÄMPÖMUOVATTAVAN POLYPROPEENILEVYN VALMISTUK-
SESSA KÄYTETTÄVÄT LISÄAINEET

Diplomityö

Tarkastaja: assistant professor
Essi Sarlin, yliopistonlehtori,
dosentti Terttu Hukka
Tarkastajat ja aihe hyväksytty 29.
maaliskuuta 2017
Teknisten tieteiden tiedekunta-
neuvoston kokouksessa

TIIVISTELMÄ

CEREN DOGAN: Lämpömuovattavan polypropeenilevyn valmistuksessa käytettävät lisäaineet

Tampereen teknillinen yliopisto

Diplomityö, 69 sivua, 21 liitesivua

Kesäkuu 2017

Materiaalitekniikan diplomi-insinöörin tutkinto-ohjelma

Pääaine: Polymeerit ja biomateriaalit

Tarkastajat: Assistant professor Essi Sarlin, yliopistonlehtori Terttu Hukka

Avainsanat: lisäaineet, polypropeeni, lämpömuovaus, ekstruusio

Polypropeeni on yksi käytetyimmistä muoveista elintarvikepakkausten valmistuksessa. Polypropeenin perusominaisuudet yksinään eivät aina ole riittäviä täydentämään kaikkia elintarvikepakkaukselle asetettuja vaatimuksia. Näin ollen lisäaineiden käyttö on merkittävässä roolissa, kun halutaan muokata polypropeenin ominaisuuksia. Tässä diplomityössä tutkitaan lämpömuovattavan polypropeenilevyn valmistuksessa käytettäviä lisäaineita, joilla polypropeenin prosessoituvuutta, levyn lämpömuovausta ja valmistettujen tuotteiden ominaisuuksia pyritään parantamaan. Työn tavoite oli luoda selvitys potentiaalisista lisäaineista ja valita näistä parhaimmat vaihtoehdot kohdeyrityksen tavoitteiden toteuttamiseksi.

Työn teoriaosuuden alussa kerrotaan lyhyesti polypropeenilevyn valmistus- ja lämpömuovausprosessista, jonka jälkeen keskitytään lämpömuovattavan polypropeenin valmistuksessa käytettävien lisäaineiden ominaisuuksiin. Tässä diplomityössä tutkittuja lisäaineita ovat: antistaattiset aineet, liukuaineet, tarttumisenestoaineet, huurtumisenestoaineet, prosessoinnin apuaineet ja ydintämisaineet sekä erilaiset mineraaliset täyteaineet. Teoreettisen tarkastelun pohjalta jatkotutkimuksiin valittiin kohdeyrityksen tavoitteiden saavuttamiseksi sopivimmat lisäaineet. Aikataulun puitteissa valittiin kaksi erilaista ainetta, joita tässä kutsutaan lisäaineeksi 1 ja lisäaineeksi 2.

Työn kokeellisen osuuden tarkoituksena oli tutkia valittujen lisäaineiden vaikutusta polypropeenin prosessoituvuuteen ja valmistettujen tuotteiden ominaisuuksiin, kuten materiaalijakaumaan ja lujuuteen. Valittuja lisäaineita tutkittiin laboratoriokokeilla ennen koeajoja. Lisäaineen 1 vaikutusta polypropeenin ekstruusiosprosessiin selvitettiin laboratoriomittakaavaisella ekstruusiolaitteistolla. Lisäaineen 2 toimintaa eri pitoisuuksilla ja kohdeyrityksen eri polypropeenilaaduissa tutkittiin differentiaalisella pyyhkäisykalorimetrialla. Laboratoriokokeiden perusteella suunniteltiin lisäaineen 1 ja lisäaineen 2 koeajot.

Lisäaineen 1 avulla kohdeyrityksen tavoite kasvattaa ekstruusiolinjan ajonopeutta toteutuu ilman, että ekstruuderin paineet tai ruuvien ja sulapumpun kuormitus kasvavat verrattuna lähtötilanteeseen. Nopeutta onnistuttiin kasvattamaan lisäaineen 1 avulla 10 %. Nopeuden noston rajoittavana tekijänä oli levyn raitaisuus, jota olisi voitu nipillä ajettaessa ehkäistä. Lisäaine 2 avulla voidaan kasvattaa valmistusnopeutta sekä parantaa tuotteiden materiaalijakaumaa ja lujuutta, mikä oli kohdeyrityksen tavoite. Lisäaineen 2 avulla onnistuttiin koeajoissa nostamaan koneen nopeutta 20 %. Koeajoissa valmistettujen tuotteiden paksuus- ja puristusmittauksissa todettiin lisäaineen 2 parantavan tuotteiden materiaalijakaumaa ja lujuusarvoa.

ABSTRACT

CEREN DOGAN: Additives used in manufacturing of thermoformable polypropylene

Tampere University of Technology

Master of Science Thesis, 69 pages, 21 Appendix pages

June 2017

Master's Degree Program in Material Technology

Major: Polymers and Biomaterials

Examiners: Assistant Professor Essi Sarlin, University Lecturer Terttu Hukka

Keywords: additives, polypropylene, thermoforming, extrusion

Polypropylene is one of the most used plastics in the manufacturing of food packaging. Yet, the basic properties alone, are not always enough to fill all the necessary qualifications. Therefore, additives play an important role in modifying polypropylene properties. In this research, additives used in thermoformable polypropylene sheet manufacturing are investigated. These additives aim to increase the processability and sheet thermoforming of polypropylene, and the properties of manufactured polypropylene products. The objective was to create potential additive solutions and choose the best alternatives for the context of the case company.

The theory section is a short introduction to polypropylene sheet manufacturing and thermoforming process, and the additives used in the manufacturing of thermoforming polypropylenes. The additives investigated in this study are: antistatic agents, slip agents, antiblocking agents, antifogging agents, processing aids, nucleating agents and fillers. Based on the theoretic background the best additives for the case company were chosen. Within the time limitations of the research, two different additives were chosen which are called additive 1 and additive 2.

The aim of the empirical research was to investigate the effects of the chosen additives to the processability of polypropylene and the properties of the manufactured products, such as material distribution and strength. Prior to the test runs, the additives were examined in a laboratory. Additive 1's effects on polypropylene extrusion process was examined with a laboratory scale extruder. Additive 2 was examined with differential scanning calorimetry using different quantities in the context of the case company's polypropylene grades. The results of the laboratory experiments were used to plan the test runs of additive 1 and 2.

Additive 1 fulfils the case company's objective to increase extrusion line speed without increasing extruder pressure or load of the extruder screw and melt pump. The speed was successfully raised by 10 %. The limiting factor was the striping of the sheet which could have been prevented with the usage of a nip roll. Additive 2 fulfils the case company's objectives to increase manufacturing speed, to improve the material distribution, and to increase the compressive strength of the products. With the help of additive 2 the machine speed was increased by 20 % during the test runs. In thickness gage measurements and top load behaviour tests the results showed that the manufactured products' material distribution was improved and compressive strength was increased.

ALKUSANAT

Haluan kiittää kohdeyrityksen puolesta työhön osallistuneita henkilöitä, jotka olivat suurena apuna tämän työn valmistumisessa. Osoitan kiitokseni myös muille kohdeyrityksen työntekijöille lämpimästä vastaanotosta ja avuliaisuudesta.

Haluan osoittaa kiitokset lisäksi työni tarkastajille Essi Sarlinille ja Terttu Hukalle, jotka molemmat ovat tarjonneet suuren avun työn eteenpäin viemiseen.

Haluan erityisesti kiittää perhettäni saamastani suuresta tuesta ja ehtymättömästä kärsivällisyydestä. Lisäksi haluan osoittaa lämpimät kiitokset kaikille ystäväilleni saamastani tuesta ja avusta.

Tampereella, 24.5.2017

Ceren Dogan

SISÄLLYSLUETTELO

1.	JOHDANTO	1
2.	POLYPROPEENILEVYN VALMISTUS JA LÄMPÖMUOVAUS	3
	2.1 Polypropeeniraaka-aineena	3
	2.2 Ekstruusio	7
	2.3 Lämpömuovaus – syväveto	10
3.	LISÄAINEET	11
	3.1 Antistaattiset aineet	12
	3.2 Liukuaineet	14
	3.3 Tarttumisenestoaine	18
	3.4 Huurtumisenestoaineet	20
	3.5 Prosessoinnin apuaineet	21
	3.6 Ydintämisaineet	24
	3.7 Täyteaineet	26
4.	MATERIAALIT JA MENETELMÄT	29
	4.1 Käytetyt polypropeeniraaka-aineet	29
	4.2 Tutkittavat lisäaineet	30
	4.3 Yksiruuviextruuderit	31
	4.4 Kaksiruuvisekoitin ja ruiskuvalukone	32
	4.5 Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri	35
5.	LABORATORIOKOKOKEIDEN TULOKSET	37
	5.1 Polypropeeniraaka-aineiden kiteisyysasteet	37
	5.2 Lisäaineen 1 vaikutus prosessointiin	39
	5.3 Lisäaineen 2 vaikutus kiteisyyteen	40
	5.4 Laboratoriokokeiden johtopäätökset	42
6.	TEOLLISET KOEAJOT	44
	6.1 Lisäaineen 1 koeajot	44
	6.1.1 Koeajo 1.1	45
	6.1.2 Koeajo 1.2	48
	6.2 Lisäaineen 2 koeajot	50
	6.2.1 Koeajo 2.1	52
	6.2.2 Koeajo 2.2	56
	6.3 Teollisten koeajojen johtopäätökset	60
7.	YHTEENVETO	62
	7.1 Jatkotutkimusehdotukset	63
8.	LÄHTEET	65

LIITE 1: KOOSTETAULUKKO ERI LISÄAINEIDEN VAIKUTUKSESTA

LIITE 2: POLYPROPEENIRAACA-AINEIDEN DSC-MITTAUSTULOKSET

LIITE 3: NÄYTTEISSÄ 1 - 29 KÄYTETYT RAAKA-AINEET, KOKONAISMASSAT
JA LISÄAINEEN 2 MASSA SEKÄ PITOISUUDET NÄYTTEISSÄ

LIITE 4: NÄYTTEIDEN 1 - 29 DSC-MITTAUSTULOKSET

LIITE 5: LISÄAINEEN 2 KOEAJOSSA VALMISTETUN LEVYN PAKSUUS JA RA-
SIOIDEN KULMIEN PAKSUUDET

LYHENTEET JA MERKINNÄT

DSC	Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri
DSM	Kaksiruuvinen minisekoitin
EA	Etoksyloitu amiini
EBS	Etyleenibisstearamidi
GMS	Glyserolimonostearaatti
PE-HD	Korkeatiheyksinen polyeteeni
LDA	Lauriinihappo
PE-LD	Pienitiheyksinen polyeteeni
PE	Polyeteeni
PEG	Polyetyleeniglykoli
PP	Polypropeeni
PP-a	Ataktinen polypropeeni
PP-i	Isotaktinen polypropeeni
PP-s	Syndiotaktinen polypropeeni
ΔH_m	Sulamisentapia arvo
ΔH_m^0	Täysin kiteytyneen (kiteisyysaste 100%) näytteen sulamisentalian arvo
p	Paine (bar)
$m\%$	Massaprosentti
rpm	Kierrosta minuutissa
T_c	Kiteytymislämpötila
T_m	Sulamislämpötila

1. JOHDANTO

Suomessa ja Euroopassa muovit ovat yleisimpiä materiaaleja elintarvikkeiden pakkausmateriaaleina, erityisesti valmistettaessa kevyitä ja ohutseinäisiä pakkauksia. Käytetyimpiä muoveja elintarvikepakkausten valmistuksessa ovat polypropeeni (PP), polyeteeni (PE), polyetyleenitereftalaatti (PET) ja polystyreeni (PS). Näistä PP on saavuttanut kasvavan suosion elintarvikepakkausten valmistuksessa. Syynä suosioon ovat sen monipuoliset ominaisuudet ja suhteellisen edullinen hinta. Elintarvikepakkausten tehtävänä on suojata niihin pakattu tuote ympäristön haittavaikutuksilta, ja säilyttää tuote tuoreena ja maukaana mahdollisimman pitkään. Pakkauksen turvallisuus eli pakkausmateriaalin myrkyttömyys ja valmistuksesta syntyvät kustannukset on myös otettava huomioon. Näiden perusedellytysten lisäksi, asiakkaiden elintarvikepakkauksille asettamat vaatimukset ovat lisääntyneet, minkä vuoksi pyritään jatkuvasti kehittämään erilaisia menetelmiä kilpailukykyisten ja taloudellisten elintarvikepakkausten valmistukseen. (Järvinen, P. 2008, s. 27)

PP:n perusominaisuudet yksinään eivät aina ole riittäviä täydentämään kaikkia elintarvikepakkaukselle asetettuja vaatimuksia. Näin ollen lisäaineiden käyttö on merkittävässä roolissa, kun halutaan modifioida lämpömuovattavan PP:n erilaisia materiaaliominaisuuksia ja valmiin tuotteen ulkonäköä. Näitä ominaisuuksia ovat lämmönkestävyys, mekaaniset ja kemialliset ominaisuudet sekä tuotteen väri ja kirkkaus. Materiaaliominaisuuksien modifioinnin lisäksi lisäaineita käytetään parantamaan PP:n prosessoituvuutta, mikä kasvattaa tuotantonopeutta. Tarjolla on hyvin laaja valikoima erilaisia lisäaineita, joita voidaan käyttää elintarvikepakkausten valmistuksessa. Tämä diplomityö rajautuu seitsemään eri lisäaineeseen, jotka on valittu kohdeyrityksen tämän hetkisen kiinnostuksen pohjalta.

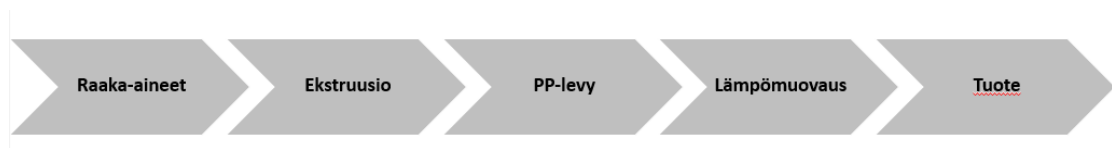
Diplomityön kohdeyritys valmistaa muovisia elintarvikepakkauksia. Yrityksen elintarvikkeiden valmistusprosessi alkaa PP-levyn ekstruusiosta, jonka jälkeen valmistetusta levystä muotoillaan tuotteita lämpömuovauksessa. Osa tuotteista viimeistellään vielä painatuksella tai liimaamalla niihin kartonkisia etikettejä. Tässä työssä kartoitetaan erilaisia lisäaineita, joilla voidaan parantaa PP:n ominaisuuksia kohdeyrityksen valmistusprosessia silmällä pitäen. Työn päätavoitteina oli valita näistä potentiaalisimmat vaihtoehdot yrityksen tarpeisiin. Lisäaineita tarkastellaan kirjallisuusselvityksen avulla, ja tämän perusteella valitaan potentiaalisimmat lisäaineet jatkotutkimuksia varten.

Diplomityö koostuu kolmesta eri osasta: teoriaosuudesta, laboratoriokokeista ja teollisista koeajoista. Työn teoriaosuudessa esitellään lyhyesti PP:n käyttöä raaka-aineena, sekä kerrotaan PP-levyn valmistuksesta ekstruusiosta ja levyn lämpömuovausprosessista. Teoriaosuuden lopussa tarkastellaan lämpömuovattavan PP:n valmistuksessa käytettäviä li-

säaineita. Tarkastelun tavoitteena on kerätä tietoa ja selvittää, miten eri lisäaineet vaikuttavat PP:n prosessointiominaisuuksiin sekä valmistetun tuotteen ominaisuuksiin. Teoriaosan perusteella valitaan kohdeyrityksen tavoitteiden toteuttamiseksi parhaimmat lisäaineet. Valittuja lisäaineita testataan ennen koeajoja laboratorioskokeilla, joissa tavoitteena on selvittää lisäaineiden oikeat käyttöpitoisuudet ja niiden vaikutus sekä PP:n ominaisuuksiin että prosessoitavuuteen. Laboratorioskokeiden jälkeen selvitetään valittujen aineiden toimivuutta koeajoissa. Koeajoissa lisäaineiden toimivuutta tutkitaan vertailemalla sekä laitteiston ajoparametreja alkuperäisiin ajoparametreihin että valmistettujen tuotteiden ominaisuuksia alkuperäisten tuotteiden ominaisuuksiin. Teollisten koeajojen yhteydessä esitellään saadut tulokset ja niistä tehdyt johtopäätökset. Työn lopussa on yhteenvetoluku, jossa esitetään lyhyesti tärkeimmät tulokset, johtopäätökset ja suositukset jatkotoimenpiteiksi.

2. POLYPROPEENILEVYN VALMISTUS JA LÄMPÖMUOVAUS

Lämpömuovattavaa PP-levyä käytetään kevyiden ja ohutseinäisten elintarvikepakkausten valmistuksessa. Elintarvikepakkausten valmistusprosessi sisältää eri vaiheita, joihin on kiinnitettävä huomioitava lisäaineita valittaessa. Kuvassa 1 on esitetty kaaviomaisesti tuotteen valmistuksen eri vaiheet.

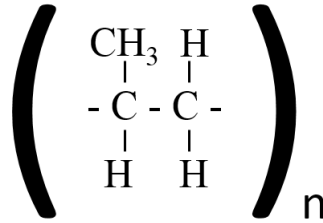


Kuva 1. Tuotteen valmistusvaiheet

Tässä luvussa kerrotaan PP:n ominaisuuksista ja keskitytään erityisesti kaupallisesti käytetyimmän isotaktisen PP:n ominaisuuksiin. Lisäksi esitellään lyhyesti PP-levyn valmistusta ekstruusiossa sekä valmistetun levyn lämpömuovausprosessia. Luvun tarkoituksena on antaa lukijalle perustiedot PP:n ominaisuuksista ja esitellä lyhyesti tuotteen valmistuksen eri vaiheista. Tavoitteena on selvittää lukijalle lopputuotteen ominaisuuksiin vaikuttavat tekijät, jotka saattavat johtua sekä raaka-aineista että valmistusprosessista.

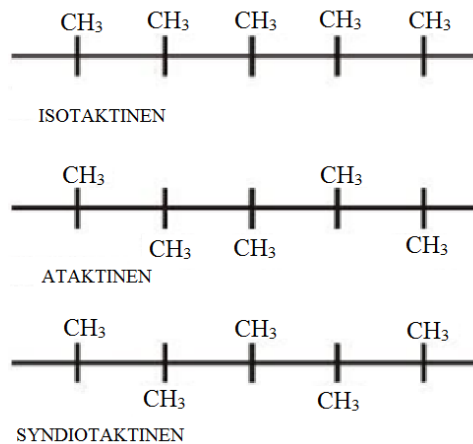
2.1 Polypropeeniraaka-aineena

PP on kestumuovi, joka kuuluu polyolefiineihin. Sitä käytetään monenlaisiin kaupallisiin tarkoituksiin sen monipuolisten ominaisuuksien, kuten hyvän lujuuden, sitkeyden, kemiallisen kestävyuden, keveyden sekä korkean sulamislämpötilan takia. PP:tä valmistetaan polymeroimalla propeenimonomeereistä. Propeenimonomeeri on esitetty kuvassa 2 (Calhoun 2010, s. 31). PP on osakiteinen polymeeri, jonka kiteisyysaste ja kiderakenne vaihtelevat hyvin paljon. Vaihtelu riippuu siitä, missä olosuhteissa kiteytyminen on tapahtunut, mikä stereorakenne on kyseessä, sekä mitä valmistusmenetelmää ja lisäaineita PP:n valmistuksessa on käytetty. PP on kaupallisesti käytetyimpiä polymeerejä heti polyeteenin (PE) jälkeen. (Calhoun 2010, s. 31; Fried 2014, s. 2-3)



Kuva 2. PP:n toistuva yksikkö (muokattu lähteestä Calhaun 2010, s. 31)

PP-ketjussa esiintyvän metyyliiryhmän sijainti määrää ketjun stereorakenteen, jolloin puhutaan PP:n taktisuudesta. PP:lla näitä stereorakenteita on kolme erilaista: isotaktinen (PP-i), syndiotaktinen (PP-s) ja ataktinen (PP-a). Metyyliiryhmien sijainti pääketjussa määräytyy käytetyn katalyytin ja polymeroitumisreaktion perusteella. Käytännön sovelluksissa on kuitenkin hankala valmistaa PP:tä, jonka rakenne koostuu ainoastaan yhdestä stereorakenteesta. Tietyillä polymerointimenetelmillä saadaan muodostettua suurempi määrä haluttua taktisuutta, kuten käyttämällä metalloseenikatalyyttejä. Syndioataktisella muodolla metyyliiryhmät ovat symmetrisesti ketjun molemmilla puolilla, ataktisessa rakenteessa metyyliiryhmät ovat satunnaisesti eri puolilla ketjua ja isotaktisessa rakenteessa metyyliiryhmät ovat ainoastaan ketjun samalla puolella. Nämä rakenteet on esitetty kuvassa 3. PP:n stereorakenteista isotaktiset ja syndiotaktiset polymeeriketjut pystyvät järjestymään kiteiksi, kun taas ataktiset polymeeriketjut muodostavat amorfisen rakenteen. Erityisesti PP-i suosii kiteytymistä ja saavuttaa suuremman kiteisyysasteen verrattuna PP-s:een. Tästä johtuen isotaktinen PP on stereorakenteista kaupallisesti käytetyin. Suuremman kiteisyysasteen ansiosta PP-i:lla on parempi lujuus ja kemiallinen kestävyys sekä korkeampi sulamislämpötila. Kiteytyessään PP-i, kuten muutkin polymeerit, ei kuitenkaan käytännön sovelluksissa saavuta 100 %:n kiteisyyttä, jolloin se on osakiteinen parhaimmassakin tapauksessa. Osakiteisen PP:n kiteiden osuudesta puhuttaessa käytetään nimitystä kiteisyysaste. (Calhaun 2010, s. 31-36; Maier & Calafut 1998, s. 11-25)



Kuva 3. PP:n eri stereorakenteet

PP:n kaupallisen laadun, eli PP-i:n, kiteisyysaste on pienitiheyksisen PE:n (PE-LD) ja korkeatiheyden PE:n (PE-HD) kiteisyysasteiden välistä. Myös PP-i:n kimmokerroin on PE-LD:n ja PE-HD:n kimmokertoimien välistä. PP-i on kovempi, jäykempi ja sitkeämpi kuin PE-LD, mutta nämä ominaisuudet ovat heikkomat kuin PE-HD:llä. PP:llä on korkeampi sulamislämpötila ja parempi lämmönkesto kuin PE:llä, joten se säilyttää mekaaniset ominaisuutensa korkeissa lämpötiloissa PE-HD:tä paremmin. Lisäksi PP-i:n yhtenä suurena etuna on, että se on yksi kevyimmistä valtamuoveista heti polymetyylipenteenin jälkeen. PP-i on myös useampia muoveja jäykempi ja sillä on hyvä väsymiskestävyys. Taulukossa 1 on listattu osa PP-i:n ominaisuuksista. (Maier & Calafut 1998, s. 11-25; Fried 2014, s.54)

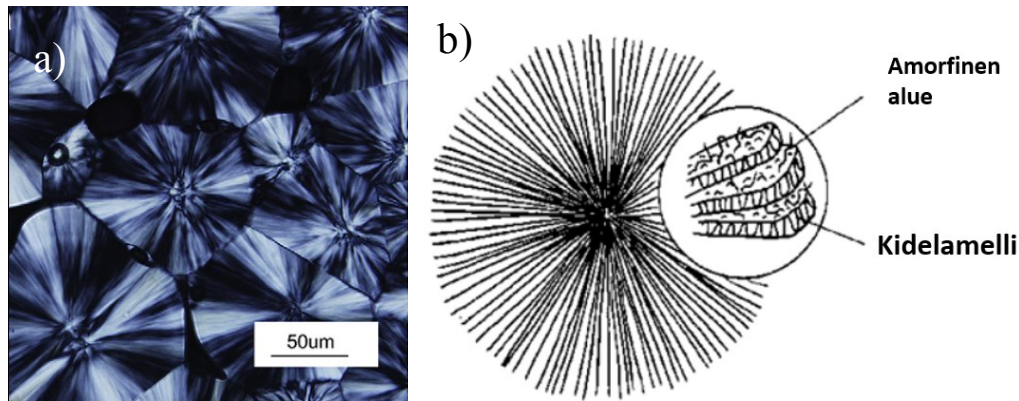
Taulukko 1. *PP-i:n ominaisuuksia (Hindle 2016; Koleva n.d.)*

Ominaisuus	PP-i
Tiheys (g/cm³)	0,9 - 0,91
Sulamislämpötila, T_m (°C)	160 - 167
Myötölujuus vedossa (MPa)	31 - 38
Vetomurtolujuus (MPa)	25 - 34
Kiteisyysaste (%)	50 - 70
Kovuus Rockwell R	80 - 100

PP kiteytyy sulatilasta jäädytettäessä, jolloin polymeerit järjestäytyvät termodynaamisesti suotuisammiksi ryhmittymiksi. Kiteytyminen alkaa ydintymisellä, jonka aikana muodostuu pienin mahdollinen kiteinen yksikkö, joka toimii kiteen termodynaamisen kasvun alkupisteenä. Ydintyminen voi olla homogeenista eli tapahtua satunnaisesti läpi matriisiin polymeerimolekyylien järjestäytyessä riviin, tai heterogeenista eli tapahtua jonkin epäpuhtauden rajapinnalla. Kiteytyminen on ajasta riippuvaa liian, jolloin liian nopean jäähdytyksen aikana PP ei ehdi kiteytyä täysin. Liian nopeasti jäähdytetty PP voi myöhemmin jatkaa kiteytymistä päästääkseen termodynaamisesti suotuisampaan tilaan, jolloin tuotteessa tapahtuu mittamuutoksia ja vääntyilyä. Heterogeenistä ydintymistä voidaan tehostaa lisäämällä ydintämisaineita eli niin sanottuja epäpuhtauksia tarkoituksella sulaan polymeeriin, jolloin jäähdytysnopeutta voidaan nostaa. Näistä ydintämisaineista kerrotaan tarkemmin lisäaineiden yhteydessä, luvussa 3.7. (Maier & Calafut 1998, s. 11-25; Fried 2014, s.164-165)

PP:lla on erilaisia polymorfologisia muotoja, eli toisistaan poikkeavia kiderakenteita, riippuen sen taktisuudesta ja kiteytymisolosuhteista, kuten paineesta, lämpötilasta ja jäähdytysnopeudesta. Kiteytyneessä PP:n rakenteessa voi esiintyä useampi eri polymorfinen muoto yhtäaikaaisesti tai ne voivat muuttua toiseksi polymorfiseksi muodoksi olosuhteiden muuttuessa, kuten esimerkiksi lämpötilan kasvaessa. (Maier & Calafut 1998, s. 12; Fried 2003) PP-i:n kiteytyessä siinä voi esiintyä yhteensä neljä erilaista kidemuotoa (α , β , γ ja smektinen), joista termodynaamisesti stabiilein ja näin ollen yleisin kidemuoto on α . Spesifisissä olosuhteissa on kuitenkin mahdollista saada β -muoto dominoivaksi, kuten esimerkiksi käyttämällä nk. β -ydintämisaineita tai nopeaa jäähdytystä. Viimeaikaisten tutkimusten myötä on kiinnitetty entistä enemmän huomiota β -kidemuotoon sen hyvien termisten ja mekaanisten ominaisuuksien takia, jotka parantavat esimerkiksi PP-levyn lämpömuovautuvuutta (kts. luku 3.6). β -kidemuodolla on alhaisempi sulamislämpötila sekä pienempi tiheys kuin α -kidemuodolla. (Yi et al. 2008, Zhao et al.)

Yksittäiset kiteet muodostuvat polymeeriketjuista jotka ovat laskostuneet tasapaksuisiksi kerroksiksi kohtisuoraan kiteen pintatasoa vastaan. Rakennetta kutsutaan kidelamelliksi (kts. kuva 4b). Lamellirakenteiksi järjestyneistä kiderakenteista muodostuu sferuliitteja, jotka ovat pallomaisia monikiteisiä morfologioita. Niiden ydinkeskuksena on säteittäisesti kasvavat erilliskiteet, jotka kiertyvät ja haaroittuvat ulospäin kasvaessaan. Sferuliittit muodostuvat sopivan kiderakenteen tai sulan seassa olevan epäpuhtauden ympärille, lähellä PP:n sulamislämpötilaa. Muodostumisen jälkeen alkaa nopea kiteiden kasvuvaihe, jossa sferuliittien säde kasvaa. Nopea kiteiden kasvuvaihe pysähtyy sferuliittien rajapintojen törmätessä toisiinsa. Tätä seuraa kiteytymisen toinen hitaampi vaihe, jossa sferuliittien ympärille jäävä alue kiteytyy. Sferuliittien halkaisijan pituus vaihtelee alle mikrometrinä millimetreihin riippuen jäähdytysnopeudesta ja syntyvien sferuliittien lukumäärästä. Pienellä sferuliittien kappalemäärällä ja hitaalla jäähdytyksellä saadaan suuria sferuliitteja. Suurella sferuliittien kappalemäärällä ja nopealla jäähdytyksellä saadaan pienikokoisia sferuliitteja, joilla on suuri tiheys. Sferuliittien koko vaikuttaa tuotteen mekaanisiin ja fysikaalisiin ominaisuuksiin; pienet sferuliittit parantavat esimerkiksi tuotteen vetolujuttua iskulujuttua ja läpinäkyvyyttä. Lisäämällä ydintämisaineita sulatilassa olevaan PP:hen, saadaan sferuliittien määrä kasvatettua ja samalla niiden kokoa pienennettyä. (Maier & Calafut 1998 s. 34; Fried 2014, s. 164-165) Kuvassa 4 a on esitetty mikroskooppikuva sferuliiteista ja kuvassa 4b on sferuliitin rakenne esitetty kaavamaisesti.



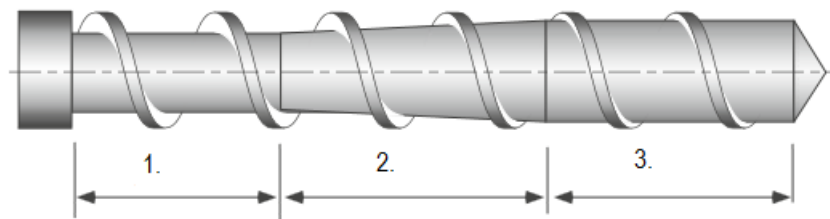
Kuva 4. a) Mikroskooppikuva sferuliiteista b) kaavamainen esitys sferulitista (muokattu lähteistä Zhao et al. 2008, s.2751; Doitpoms n.d.)

PP:n kaupalliset muodot ovat homokopolymeeri, satunnaiskopolymeeri ja lohkokopolymeeri. Homopolymeerin valmistamiseen käytetään vain propeenimonomeeriä, eli polymeeriketju koostuu ainoastaan propeenyksiköistä, kun taas satunnaiskopolymeerien ja lohkokopolymeerien valmistuksessa on käytetty myös komonomeeriä, joka on yleensä eteeni. Komonomeerien käyttö vähentää PP:n kiteisyyttä ja heikentää jäykkyyttä ja kovuutta, mutta samanaikaisesti sillä saadaan parannettua PP:n läpinäkyvyyttä ja matalan lämpötilan sitkeyttä. Homopolymeerit ovat korkean kiteisyytensä ansiosta jätkeä, sitkeitä, sekä pinnalta kovia ja kiiltäviä. Useimmissa tapauksissa homopolymeerin läpinäkyvyys ei ole kuitenkaan riittävä, jolloin satunnaiskopolymeerin käyttötarve kasvaa. Lohkokopolymeerit ovat taas sameampia ja niiden käyttö on yleistä kohteissa, joissa vaaditaan tuotteelta matalan lämpötilan iskulujuutta, jäykkyyttä sekä vahvuutta. (Aster 2014; Calhaun 2010, s. 31-36; Maier & Calafut 1998, s. 11-25)

2.2 Ekstruusio

Ekstruusio eli suulakepuristus on muoviteollisuudessa usein käytetty työstömenetelmä, jossa valmistetaan jatkuvalla menetelmällä poikkipinta-alaltaan yhdenmuotoisia tuotteita, kuten levyjä, kalvoja, putkia ja erilaisia profiileja. Ekstruusiossa tarkoituksena on sulattaa kiinteää raaka-ainetta lämmitetyn sylinterin ja sylinterissä pyörivän ruuvin avulla ja pumpata sulatettu raaka-aine tasaisesti suuttimen läpi ja näin saadaan muodostettua profiilitaan halutun muotoinen jatkuva ekstrusiotuote. Muoviteollisuudessa käytetään yleisemmin ruuviekstruudereita, joiden sylinterissä saattaa olla yksi tai useampi ruuvi. Yksiruuviekstruudereita käytetään useimpien kestumuovien kanssa ja kaksiruuvisia enemmän kovien muovien, kuten polyvinyylidikloridin työstössä. Ruuviekstruudereiden lisäksi muoviteollisuudessa käytetään joissain tapauksissa myös mäntä- ja kiekkoekstruudereita. (Wagner et al. 2014, s. 3; Rauwendaal 2014, s. 14) Tässä tutkimuksessa käytettävä levykonelinjasto koostuu yksiruuviekstruuderista, levysuuttimesta, jäähdytysteloista, vetolaitteesta, reunaleikkureista ja kiinnirullaimesta.

Ekstruusioprosessi alkaa raaka-aineiden syötöllä ekstruuderin syöttösuppilon kautta, jossa raaka-aine plastisoituu ja sekoittuu homogeeniseksi lisä- ja täyteaineiden kanssa kulkiessa sylinterissä ruuvia pitkin eteenpäin. Lopuksi sulaa työnnetään suuttimesta ulos ekstruuderin luoman paineen avulla. Ekstruuderin tarkoituksena on sulattaa ja sekoittaa polymeerisula homogeeniseksi. Hyvän lopputuloksen saavuttamiseksi ekstruuderin on pystyttävä sulattamaan ja sekoittamaan raaka-aineet homogeeniseksi sulaksi. Samanlaisesti ekstruuderin on ylläpidettävä tasaista ja materiaalille sopivaa painetta ja lämpötilaa suuttimessa sekä sylinterissä. Yksiruuviekstruuderissa sylinterin sisällä pyörivä ruuvi sulattaa muovia pyörimisestä aiheutuvan kitkan, lämmittimien ja paineen avulla. Yksiruuviekstruuderin ruuvista voidaan erottaa eri vyöhykkeitä, joilla on eri tehtävät ja näitä vyöhykkeitä on yleisemmin kolme: syöttö-, kompressio- ja homogointivyöhykkeet. Kuvassa 5 on esitetty yksiruuviekstruuderin eri vyöhykkeet ja lisäksi kuvasta on nähtävillä, että ruuvin halkaisija suurenee siirryttäessä suuttimeen päin ja samalla ruuvin kierteiden väliin jäävä tilavuus pienenee. (Wagner et al. 2014, s. 3; Rauwendaal 2014, s. 14)



Kuva 5. Yksiruuviekstruuderin eri vyöhykkeet: 1. syöttövyöhyke 2. kompressiovyöhyke, 3. homogointivyöhyke (Rauwendaal 2014, s.15)

Syöttösuppilosta syötetty raaka-aine saapuu ensimmäisenä syöttövyöhykkeeseen, jossa ruvin tehtävänä on siirtää raaka-ainetta kitkavoiman avulla eteenpäin syöttösuppilosta kohti kompressiovyöhykettä ja samalla puristaa raaka-aineet tiukasti yhteen. Syöttövyöhykkeessä ruvin ja kierteiden väliin jäävän alueen tilavuus on suurempi kuin muilla vyöhykkeillä, jotta materiaali pystyy kulkeutumaan hyvin eteenpäin. Jotta muovin liikuminen ekstruuderissa olisi riittävän tehokasta, tulisi kitkakertoimen olla mahdollisimman suuri muovin ja sylinterin välissä, ja mahdollisimman pieni taas ruvin pinnan ja muovin välissä. Ilman kitkavoimia materiaali pyörisi vain paikoillaan. Raaka-aineen siirtyessä ruuvia pitkin eteenpäin kohti kompressiovyöhykettä sen lämpötila ja samalla sulan osuus massasta kasvaa. Sulaminen tapahtuu kitkavoiman ja sylinterin lämmityksen avulla, mutta kuitenkin suurin osa sulamiseen tarvittavasta lämmöstä saadaan kitkavoimasta. Kompressiovyöhykkeessä ruvin ja sylinterin väliin jäävän alueen tilavuus pienenee, eli ruvikanavan syvyys laskee, sillä sulamattomat muovigranulaatit vievät enemmän tilaa kuin sula muovi. Kompressiovyöhykkeessä tarkoituksena on pitää paine riittävän korkeana ja samalla huolehtia, että raaka-aine on täysin sulaa ennen homogointivyöhykettä. Lisäksi kompressiovyöhykkeessä sulan materiaalin puristuessa tiiviimmin

yhteen sulamattomien partikkeleiden mukana tullut ilma poistuu takaisin syöttövyöhykkeelle, jolloin voidaan estää huokosten muodostumista lopputuotteeseen. Homogenointivyöhykkeessä tarkoituksena on homogenoida sulanut raaka-aine ja työntää sitä ruuvilta sihtipakan läpi suuttimelle. Sihtipakka estää sulan seassa kulkeutuneita epäpuhtauksia pääsemästä lävitse ja lisäksi se kasvattaa painetta sylinterissä, jolloin se saa aikaan paremman raaka-ainesyötön. (Rauwendaal 2014, s.15; Wagner et al. 2014)

Polymeerisula saa levymäisen muotonsa tulleessaan suuttimesta, jonka jälkeen se kulkeutuu jäähdystelöiden läpi. Suuttimesta tulevan virran profiilin muoto ei ole kuitenkaan täysin vastaava kuin suuaukon muoto. Suurimmat profiilin muodonmuutokset johtuvat turpoamisesta PP:n elastisen käyttäytymisen takia ja samalla ohentumisesta sitä vedettäessä ulos suuttimesta (vetokoneen vaikutuksesta) sekä jäähtymisen seurauksena kutistumisesta. Suuttimesta ulos tullut levy kulkeutuu ensimmäisenä kahden telan lävitse, jossa levy puristuu ja jäähtyy kahden telan välissä, eli nipissä, tai se kulkeutuu telan ja ilmaharjan lävitse, jossa levyä puristetaan telan pintaan pienestä raosta puhalletun voimakkaan ilmanvirran avulla. Jäähdystelöiden avulla voidaan levyn jäähtytyksen lisäksi muokata sen paksuutta ja paksuuden yhdenmukaisuutta. Jäähdystelöiden tehtävänä on jäädyttää suulakkeesta tuleva virta mahdollisimman tasaisesti, jotta välttyttäisiin levyn vääntyilyltä. Lisäksi jäähdystelöillä on suuri vaikutus levyn pinnanlaatuun, niiden avulla voidaan parantaa levyn pinnanlaatua esimerkiksi käyttämällä peilipintaisia teloja. Suuttimesta ulos tullut polymeeri kuljetetaan jäähdystelöiden ja reunaleikkurin kautta rullalle. (Rauwendaal 2014, s. 15-17)

Koekstruusio on ekstruusiomenetelmä, jolla valmistetaan kaksi- tai useampikerroksista tuotetta yhdistämällä useampaa sulavirtaa suuttimessa. Koektruusiossa tarkoituksena on yhdistää eri materiaalit sekoittamatta niitä keskenään, siksi jokaiselle muovisulavirralla tarvitaan oma ekstruuderinsa. Tässä menetelmässä käytetään suuttimia, joissa on monta eri kanavaa ja niissä kulkevat sulavirrat yhdistetään vasta lopuksi. (Rauwendaal 2014, s. 40)

Koektruusion avulla voidaan lopputuotteeseen yhdistää eri raaka-aineiden ominaisuuksia ja näin valmistaa levyä, jonka ominaisuudet ovat paremmat kuin yksikerroslevyllä. Koektruusiolla valmistetuissa levyissä on mahdollista käyttää eri kerroksissa erilaisia lisäaineita, jolloin lisäaineiden vaikutusta voidaan rajoittaa haluttuun kerrokseen. Näin on mahdollista säästää prosessointikustannuksissa sekä valmistaa levyä, jonka ominaisuudet ovat räätälöitävissä juuri sen käyttötarkoitukseen sopivaksi. On kuitenkin muistettava, että joidenkin lisäaineiden toiminta ei rajoitu ainoastaan yhteen kerrokseen, vaan ne voivat migratoitua levyn eri kerroksiin. Koektruusion onnistumisen kannalta tärkeää on eri kerrosten välinen adheesio ja yhteensopivuus, sekä eri kerrosten sulavirtausten stabiilius. Yhteen liitettävillä kerroksilla tulee olla sama sulaviskositeetti sekä niiden tulee kohdata samalla nopeudella parhaimman lopputuloksen saavuttamiseksi. (Keck-Antoine et al. 2009, s. 37-40; Rauwendaal 2014, s. 40)

Yleisesti ekstruusioprosessiin yhdistetyt ongelmat ovat prosessoinnin aikana tapahtuvat polymeerisulan lämpötilavaihtelut, massan paineen kasvaminen liian suureksi, valmistetun levyn suuret paksuusvaihtelut eli epätasainen materiaalijakauma sekä liian suuri vetonopeus, joka aiheuttaa levyn orientaatiota eli molekyyliketjujen järjestäytymistä vedon suuntaisesti. Edellä mainitut ongelmat taas puolestaan vaikeuttavat levyn lämpömuovausprosessia ja vaikuttavat lopputuotteen ominaisuuksiin. Erityisesti sulan lämpötilan ja paineen nouseminen liian korkeaksi vaikeuttaa ekstruusioprosessia, mikä puolestaan aiheuttaa valmistetussa levyssä pintavirheitä, levyn kihartumista tai vääntyilyä ja materiaalin kertymistä laitteistoon. Näiden lisäksi ongelmia saattavat aiheuttaa, prosessointilaitteistoon muodostuneet epäpuhtaudet sekä laitteiston kunto. Esimerkiksi likainen tai vaurioitunut suutin ja tela saattavat aiheuttaa levyssä viivoja tai raitoja. Laitteiston puhtautta voidaan ylläpitää huolellisella ja säännöllisellä puhdistuksella. (Rauwendaal 2014)

2.3 Lämpömuovaus – syväveto

Lämpömuovausprosessissa valmistetaan erilaisia tuotteita ekstrudoidusta PP-levystä. Menetelmän etuna on, että sillä voidaan valmistaa hyvin nopeasti ja suhteellisen edullisesti ohuita ja kevyitä tuotteita. Lämpömuovausprosessi alkaa lämmittämällä PP-levyä sen lasittumislämpötilan yläpuolelle. Lämmitettyä muovilevyä puristetaan negatiivi- tai positiivimuottia vasten paineilmalla tai imaisemalla levy vakuumilla muottia vasten. Näin tuote saa lopullisen muotonsa ja muotoutuneesta kappaleesta leikataan reunat pois, jonka jälkeen lopullinen tuote on valmis. On tärkeintä, että lämpömuovausprosessissa valmistetun tuotteen materiaalijakauma on mahdollisimman tasainen. Tätä voidaan edistää levittämällä levyä paineilman tai mekaanisten työkalujen avulla, jolloin saadaan tasaisempi seinämäpaksuus tuotteisiin. (Ashter 2014, s. 13-38) Lämpömuovauslaitteisto voi myös olla yhdistettynä ekstruusiolinjastoon, jolloin valmistettua levyä lämpömuovataan ilman väliaikaista säilytystä. Laitteistossa voidaan käyttää leikkaava muottia, joka leikkaa tuotteen levyaihiosta irti muotoilun yhteydessä tai leikkurit voivat olla laitteistossa erikseen vasta muottien jälkeen.

Lämpömuotoilun yhteydessä yleisiä ongelmia ovat tuotteiden halkeilu tai liian suuri paksuusvaihtelu, erityisesti tuotteen kulmien ohentuminen. Lämpömuotoilussa yksi tärkeimmistä kriteereistä on levyn yhdenmukainen lämmitys hyvän lopputuloksen saavuttamiseksi, jolloin levyn paksuusvaihtelua pystytään minimoimaan. Lisähaasteita asettavat PP:n kapea prosessointilämpötila-alue ja sen alhainen sulalujuus. Kapea lämpötila-alue vaatii valvontaa, sillä PP muuttuu kiinteästä hyvin nopeasti sulaksi. Huono sulalujuus taas voi aiheuttaa esilämmitetyn levyn roikkumista tai painaumuksia sekä epätasaista ohentumista levyssä lämpömuovausprosessin aikana. Lämpömuovauksessa hyvän lopputuloksen saavuttamiseksi materiaalilta vaaditaan, että lämmitettäessä sen venyvyys kasvaa ja jännitysvenymä-käyrä muuttuu tasaisemmaksi. (Ashter 2014, s. 39-63)

3. LISÄAINEET

Tarjolla on laaja valikoima erilaisia lisäaineita, joita voidaan käyttää elintarvikepakkausten valmistuksessa. Taulukossa 2 on esitetty yleisimmät elintarvikepakkauksissa käytettävät lisäaineet. Valkoisella pohjalla ovat lisäaineet, joita tässä luvussa esitellään tarkemmin. Lisäksi liitteen 1 taulukossa 16 on esitetty tutkittavien lisäaineiden primäärisistä ja sekundäärisistä vaikutuksista. Nämä lisäaineet on valittu kohdeyrityksen kiinnostuksen perusteella.

Taulukko 2. Eri lisäaineryhmät ja niiden primääriset tehtävät. Valkoisella pohjalla ovat lisäaineet, joita tässä työssä tutkitaan (Tolinski 2009)

Lisäaine	Primääriset tehtävät
Antistattiset aineet (Antistaatit)	Vähentävät tuotteiden staattisen sähkön aiheuttamaa pölyn ja lian tarttumista
Liukuaineet (Slipit)	Pientävät tuotteen pinnan kitkaa ja estävät PP:n tarttumasta työstön aikana työstölaitteisiin
Huurtumisenestoaineet (Antifogit)	Vähentävät tuotteiden huurtumista
Tarttumisenestoaineet (Antiblokit)	Kasvattavat tuotteen pinnan kitkaa ja estävät levyn eri kerrosten tarttumista toisiinsa
Prosessoinnin apuaineet	Ehkäisevät PP:n ekstruusioprosessissa esiintyviä ongelmia
Ydintämisaineet (Nukleointiaineet)	Muuttavat PP:n mekaanisia ominaisuuksia sekä parantavat prosessoituvuutta ja jossain tapauksissa myös tuotteen läpinäkyvyyttä
Täyteaineet	Muuttavat PP:n mekaanisia ja sähköisiä ominaisuuksia ja alentavat tuotteen hintaa
Väriaineet	Tuotteista saadaan halutun värisiä
Lämpö-, UV- Stabilisaattorit ja antioksidantit	Estävät PP:n hajoamisen ja vanhenemisen esimerkiksi lämmön, valon tai hapen vaikutuksesta
Pehmittimet	Tekevät PP:n pehmeämmäksi, joustavammaksi ja iskunkestävämmäksi
Solustusaineet	Muodostavat PP:n rakenteeseen prosessointivaiheessa homogeenisesti jakautuneen kaasufaasin. Pientävät PP:n tiheyttä.
Iskusitkisteet	Parantavat materiaalin iskulujuutta.

Lisäaineita käytettäessä on tärkeä ymmärtää niiden toimintaan liittyviä eri tekijöitä, kuten soveltuvatko ne käytettäväksi elintarvikepakkauksissa, mitkä ovat sopivat käyttöpi-toisuudet sekä yhteensopivuus PP:n ja muiden käytettävien lisäaineiden kanssa. Lisäai-neilla on primaarisen eli ensisijaisesti tuotteeseen vaikuttavan ominaisuutensa lisäksi usein myös joku sekundaarinen ominaisuus. Niitä luokitellaan omiin kategorioihinsa kui-tenkin primaarisen vaikutuksensa perusteella. Samaan kategoriaan kuuluvilla lisäaineilla saattaa olla erilaiset sekundaariset ominaisuudet ja näitä sekundaarisia vaikutuksia on tär-keä myös jossain määrin huomioida, jolloin voidaan välttää mahdolliset haitat tai tehostaa toivottuja lisäaineiden vaikutuksia tuotantoprosessissa. (Hopmann et al. 2012; Keck-Antoine et al. 2009). Primaariset ominaisuudet koskevat kaikkia samaan ryhmään kuulu-via aineita, mutta sekundaariset ominaisuudet saattavat olla vain osalla samaan ryhmään kuuluvalla aineelle. (Libster, D., Aserin 2007)

Lisäaineita toimitetaan nesteenä tai kiinteänä. Kiinteänä toimitettavia lisäaineita on saa-tavana granulaatteina, pulverina, rakeina, jyvänä ja pastilleina tai vaihtoehtoisesti ne voi-daan toimittaa masterbatseina, jossa lisäaine on kantajapolymeerimatriisiin sekoitettuna (lisäaineen pitoisuus masterbatsissa on 20-50 %). Lisäaineiden toimitusolomuoto saattaa olla myös jossain tapauksessa valinnan kannalta ratkaiseva tekijä. Esimerkiksi pulveri-maiset lisäaineet pölyyvät helposti ja siksi niitä on hankalampi käsitellä kuin esimerkiksi granulaatteja.

Huolimatta siitä, että tässä tutkimuksessa keskitytään erityisesti PP:n kanssa käytettäviin lisäaineisiin ja niiden vaikutuksiin lopputuotteeseen, on kuitenkin tuotteen valmistuk-sessa pidettävä silmällä koko tuotantoprosessia. Lopputuotteeseen ei vaikuta ainoastaan käytetty polymeeriseos, vaan tämän lisäksi prosessointiparametrit (käytetyt lämpötilat, linjanopeus) ja laitteisto (ikä ja kunto) sekä lisäksi ympäristö ja työntekijät.

3.1 Antistaattiset aineet

PP on sähköä eristävä materiaali, eli ei johda sähköä, ja tämän ominaisuutensa takia sen pinnalle muodostu staattista sähkövarausta. Staattinen sähkövaraus aiheuttaa pieniä säh-köiskuja materiaalia käsiteltäessä, staattista tarrautumista toiseen materiaalin ja pölyn ke-rääntymistä tuotteen pinnalle. Erityisesti elintarvikepakkausten kohdalla tuotteiden pö-lyyntymistä on vältettävä hygieniasyistä. Antistaattisten aineiden avulla ehkäistään staat-tisen sähkövarauksen muodostumista PP:n pinnalla, jolloin sekä tuotteen pinnan pölyyn-tyminen vähenee että tuotteen käsittely ja käyttö helpottuvat. Primaarisen vaikutuksen lisäksi näillä lisäaineilla saattaa olla muitakin sekundaarisia vaikutuksia tuotteen ominai-suuksiin ja prosessointiin. Tuotteen pinnalla vaikuttavista antistaattisista aineista osa voi toimia esimerkiksi liukuaineena ja muotista päästöaineena. Päästöaineet helpottavat tuo-teen irtoamista muotista, mutta niillä on yleisesti suurempi merkitys erityisesti ruiskuva-luprosessissa. Liukuaineena vaikuttaessaan antistaattiset aineet voivat laskea tuotteen pinnan kitkakerrointa (kts. luku 3.2 liukuaineet). Muina sekundaarisina vaikutuksina voi

ilmetä, että ne saattavat laskea PP-levyn sulamislämpötilaa ja samalla lämpömuovauksessa tarvittavaa muotoilulämpötilaa. (Hopmann et al. 2012; Tolinski 2009, s. 79-85)

Antistattiset aineet voidaan yleisesti jakaa kahteen eri ryhmään: ulkoisiin ja sisäisiin antistaattisiin aineisiin. Ulkoisia antistaattisia aineita ovat suoraan PP:n pinnalle levitettäviä tai suihkutettavia aineita. Sisäisiä antistaattisia aineita taas sekoitetaan masterbatsin raaka-aineseokseen. Sisäiset antistaattiset aineet ovat yleisesti suosituimpia kaupallisissa sovelluksissa, sillä niiden avulla saadaan tuotteen pinnan sähkönjohtavuus paljon homogeenisemmäksi kuin ulkoisilla antistaattisilla aineilla. Sisäisinä antistaattisina aineina käytetään joko pintaan migratoituvia molekyylejä tai ei-migratoituvia epäorgaanisia täyteaineita sekä johtavia polymeerejä. Tuotteen pintaan migratoituvat antistaattiset aineet ovat polymeeriin liukenemattomia aineita, jotka migratoituvat eli kulkeutuvat tuotteen pintaan nostaten pinnan sähkönjohtavuutta. Elintarvikepakkausten valmistuksessa käytetään yleisemmin migratoituvia antistaattisia aineita, kun taas ei-migratoituvia pysyvästi tuotteen sähköstaattisia ominaisuuksia muuttavia antistaattisia aineita käytetään yleisemmin elektronisten laitteiden valmistukseen tarkoitetuissa materiaaleissa (tietokoneiden kuoret yms.). Lisäksi ei-migratoituvat antistaattiset aineet muuttavat tuotteen ulkonäköä, kuten läpinäkyvyyttä ja väriä. Vaikka migratoituvat antistaattiset aineet ovatkin hyväksytyjä lisäaineita elintarvikepakkausten valmistuksessa, on niiden käytölle asetettu silti tarkkoja pitoisuusrajoituksia, mitkä saattavat vaikuttaa niiden toiminnan tehokkuuteen. Taulukoon 3 on koottu antistaattisten aineiden eri ryhmien positiiviset ja negatiiviset vaikutukset (Long et al. 2014; Tolinski 2009, s. 79-85)

Migratoituvien antistaattisten aineiden molekyylit sisältävät hydrofiilisen ja hydrofobisen osan. Ne muistuttavat toiminnaltaan sekä molekyylirakenteeltaan hyvin paljon liukuaineita (kts. luku 3,2, liukuaineet). Nämä antistattiset aineet voivat olla rasvahappoestereitä, amiineja, glykoleja sekä glyseroli estereitä, kuten etoksyloitu amiini (EA), lauriinihappo dietanolihamidi (LDA) ja glyserolimonostearaatti (GMS). Antistaattisten aineiden molekyylin hydrofiilinen osa vaikuttaa muovin pinnalla, vetäen puoleensa ympäristössä olevia vesimolekyylejä. Molekyylin hydrofobinen puoli auttaa niitä pysymään kiinni polymeeripinnalla. Näin liukuaineet muodostavat ohuen kalvon polymeeripinnalle, mikä johtaa paremmin sähköä. Näitä migratoituvia aineita käytettäessä on tärkeää huomioida niiden migratoimisnopeuden ja tehokkuuden vaikuttavat eri tekijät, kuten PP:n kiteisyysaste sekä antistaattisen aineen pitoisuus, luonne ja yhteensopivuus PP:n kanssa. Ympäristöolosuhteista ja säilytysajasta riippuen migratoituvien antistattisten aineiden vaikutus heikkenee tai jopa häviää ajan myötä, sillä ne ns. huuhtoutuvat pois tuotteen pinnalta vähitellen. Yleisesti ei-migratoituvat antistaattiset aineet ovat migratoituvia antistaattisia aineita termisesti stabiilimpia ja ne sopivat käytettäväksi sovelluksissa, joissa tarvitaan korkeaa lämpöstabiiliutta. Vaihtoehtoisesti voidaan käyttää migratoituvia antisäättejä, joilla on korkea moolimassa. Korkean moolimassan vuoksi niillä on parempi lämmönkesto, mutta niiden migratoitumisnopeus on hitaampi. (Long et al. 2014; Tolinski 2009, s. 79-

85). Taulukkoon 3 on koottu ulkoisten ja sisäisten antistaattisten aineiden positiiviset ja negatiiviset vaikutukset.

Taulukko 3. Antistaattisten aineiden eri ryhmien positiiviset ja negatiiviset vaikutukset

Ryhmä	Ulkoiset antistaattiset aineet	Sisäiset antistaattiset aineet	
Aineen toiminta	Suoraan tuotteen pinnalle levitettävät aineet	Tuotteen pinnalle migratoituvat aineet	Ei- migratoituvat aineet
Positiiviset vaikutukset	Vaikuttavat välittömästi tuotteen pinnalla	Helppokäyttöisiä ja toimivat lähes välittömästi	Muuttavat pysyvästi tuotteen sähköstaattisia ominaisuuksia
Negatiiviset vaikutukset	Tasainen levittäminen hankalaa	Migratoimisnopeuteen ja tehokkuuteen vaikuttavat eri tekijät. Huuhtoutuvat pois ajan myötä	Heikentävät läpinäkyvyyttä ja muuttavat tuotteen väriä

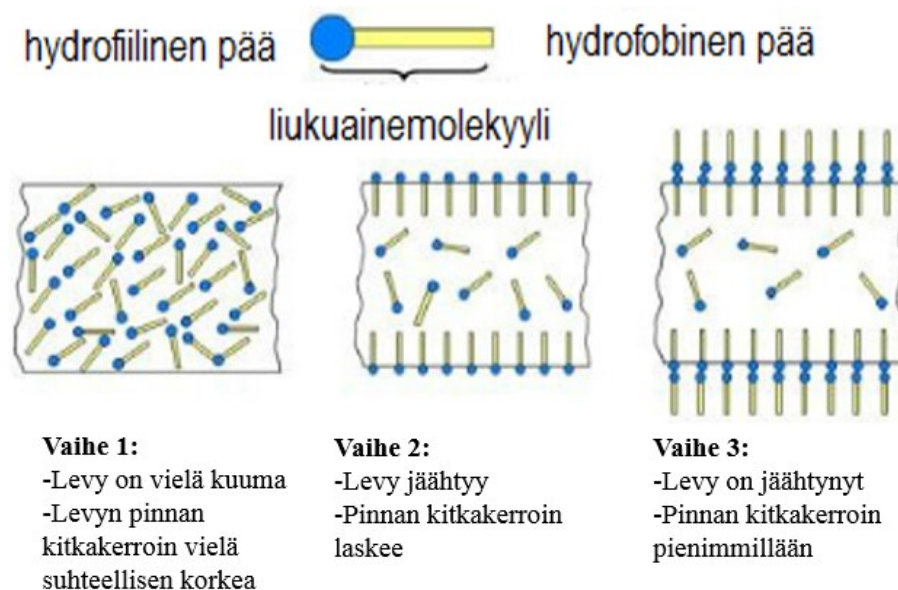
Hopmann et al. (2012) ovat tutkineet antistaattisten, liuku- ja tarttumisenestoaineiden vaikutusta lämpömuovattavan PP:n prosessoituvuuteen ja tuotteiden ominaisuuksiin. Tutkimuksessa antistaattisena aineena käytettiin saman valmistajan kahta eri laatua, joiden vaikuttavana aineena toimii etoksyloitu amiini. Testeissä nähtiin, että antistaattisilla aineilla on merkittäviä sekundaarisia ominaisuuksia, kuten tuotteen kitkakertoimen pienentäminen. Tutkitut antistaattiset aineet pienensivät tuotteen kitkakerrointa jopa n. 33-50 %. Lisäksi ne alensivat lämpömuovauksessa käytettävää lämpötilaa n. 12 %, mutta samalla ne laskivat hieman tuotteen kiteisyysastetta. Tutkimuksessa antistaattisilla aineilla saatiin valmistettua lämpömuovauksessa kuppeja, joiden pohjan seinämäpaksuus oli ohuempi kuin ilman antistaattisia aineita valmistetuissa kupeissa. Tämä johtuu siitä, että antistaattisella aineella saadaan pienennettyä PP:n pinnan kitkakerrointa, jolloin tuotteen leviäminen muotissa helpottuu. Testeissä nähdään, että antistaattiset aineet myös heikentävät lämpömuovattujen tuotteiden lujuusominaisuuksia. (Hopmann et al. 2012)

3.2 Liukuaineet

Valmistetuilla PP-levyillä on taipumus takertua valmistustyökaluihin ja muihin työstölinjan komponentteihin sen valmistuksen ja käsittelyn aikana. Liukuaineiden avulla pienennetään muovilevyn pinnan kitkakerrointa, jolloin vähennetään tai jopa ehkäistään levyn takertumista työstön aikana valmistustyökaluihin ja itseensä. Näin helpotetaan levyn liikumista ja sen käsittelyä linjastolla, mikä puolestaan parantaa tuotantolinjan linjanopeutta. Liukuaineet, kuten antistaattisetkin aineet, ovat yleisemmin polymeerihartsin liukenemattomia aineita, jotka migratoituvat valmistetun PP-levyn pintaan sen jäähtyessä ja vähentävät pinnan kitkakerrointa. Migratoituvat liukuaineet jakautuvat kahteen ryhmään niiden molekyylikoon perusteella, nopeasti ja hitaasti migratoituviin liukuaineisiin. On olemassa lisäksi ei-migratoituvia liukuaineita, jotka sekoittuvat tasaisesti koko polymeerimatriisiin alentaen välittömästi tuotteen pinnan kitkakerrointa. Yleisesti käytetyimpiä

liukuaineita PP:n kanssa ovat migratoituvat rasvahappojen amidit, kuten erukamidi, oleamidi, stearamidi ja etyleenibisstearamidi (EBS) sekä rasvahappojen esterit ja metalliset stearaatit. Liukuaineiden käytössä on hyvin tärkeää optimoida oikea käyttöpitoisuus, sillä liian korkeilla pitoisuuksilla saattaa olla merkittäviä haittavaikutuksia. Esimerkiksi liian suurilla käyttöpitoisuuksilla liukuaineet voivat akkumuloitua kalvon pinnalle, mikä saattaa sotkea työkaluja sekä aiheuttaa kalvokerrosten tarttumista toisiinsa. (Bhunia et al. 2013; Keck-Antoine et al. 2009, s. 48; Tolinski 2009, s.181-194)

Tuotteen pintaan migratoituvat liukuaineet muistuttavat toiminnaltaan ja molekyyli­rakenteeltaan antistaattisia aineita. Ne sisältävät hydrofiilisen pään, joka ei sekoitu PP:n kanssa, jolloin liukuaineet migratoituvat polymeerin pinnalle sulan jähmettyessä ja niiden voiteluominaisuudet tulevat esille. Kuvassa 6 on esitetty pienimolekyylinen liukuaine sekä sen migratoitumisen eri vaiheet levyssä. Ensimmäisessä vaiheessa liukuaine on homogeenisesti sekoittuneena sulaan PP:n massaan ja pinnan kitkakertoimen pieneneminen on vähäistä tässä vaiheessa. Toisessa vaiheessa sulan hartsin jäähtyessä liukuaineet alkavat migratoitua tuotteen pinnalle vähitellen. Tässä vaiheessa niiden pitoisuus tuotteen pinnalla on suurempi, jolloin voiteluominaisuudet tulevat esille eli pinnan kitkakerroin pienenee. Kolmannessa vaiheessa on saavutettu tasapainotila ja ainakin yksi puoli levyn pinnasta on kokonaan liukuaineolekyylien peitossa. Tässä vaiheessa pinnan kitkakerroin on pienimmillään. (Hopmann et al. 2012; Keck-Antoine et al. 2009, s.50)



Kuva 6. Pienimolekyylisen liukuaineen migratoitumisen eri vaiheet levyssä (muokattu, Hopmann et al. 2012)

Liukuaineita käytettäessä on huomioitava niiden migratoitumisnopeuteen ja toiminnan tehokkuuteen vaikuttavia eri tekijöitä, joita ovat: PP:n kiteisyysaste ja valmistetun levyn paksuus sekä liukuaineen lämmönkestävyys, käyttöpitoisuus, kemiallinen luonne ja yhteensopivuus PP:n kanssa. PP:n korkea kiteisyysaste hidastaa liukuaineen migratoitu-

mista tuotteen pinnalle. Lisäksi migratoituvien liukuaineiden kemiallinen luonne poikkeavat toisistaan ja niiden tehokkuus sekä migratoitumisnopeus poikkeavat huomattavasti toisistaan. Tyydyttymättömät molekyylit (esim. erukamidit ja oleamidit) migratoituvat polymeerin pinnalle nopeammin ja niiden avulla saadaan lähes välittömästi ja hyvin tehokkaasti pienennettyä tuotteen pinnan kitkakerroin. Lisäksi ne ovat suhteellisen edullisia aineita. Suuret liukuainemolekyylit migratoituvat hitaammin polymeerin pinnalle ja ne eivät alenna yhtä tehokkaasti kitkakerrointa kuin pienimolekyyliset liukuainemolekyylit. Kuitenkin näiden hitaasti tuotteen pinnalle migratoituvien liukuaineiden lämmönkestävyys ja värinpitävyys ovat parempia ja ne kestävät paremmin pitkiä varastointiaikoja. Tästä syystä hitaasti migratoituvia liukuaineita käytetään yleensä silloin, kun liukuaineen vaikutusta tarvitaan vasta myöhemmässä prosessointivaiheessa, jotta saadaan parempi lämmönkestävyys tai monikerrosrakenteissa rajoittamaan liukuaineen vaikutusta yhteen kerrokseen. Esimerkiksi voidaan valmistaa monikerrosrakenne, jossa pintakerros on PP-kopolymeeriä ja sisäkerros PP-homopolymeeriä, jolloin liukuaineen vaikutus rajoittuu vain pintakerrokseen. Tämä johtuu siitä, että suurimolekyylinen liukuaine, kuten sekundaarinen amidi, migratoituu PP-kopolymeerissä, mutta ei enää PP-homopolymeerissä. (Markarian 2007; Sengupta et al. 2007; Tolinski 2009, 181-194)

Käytettäessä liukuaineita yhdessä muiden lisäaineiden kanssa on tärkeää huomioida, että muut lisäaineet saattavat vaikuttaa liukuaineen toimintaan. Muut lisäaineet voivat mahdollisesti hidastaa liukuaineiden migratoitumisnopeutta tai heikentää niiden tehokasta toimintaa. Esimerkiksi rautaoksidit katalysoivat liukuaineiden hajoamista ja epäorgaaniset täyteaineet taas sitovat itseensä liukuaineita, jolloin ne hidastavat tai estävät kokonaan liukuaineiden migratoitumista tuotteen pinnalle. Käytettäessä muita lisäaineita, jotka reagoivat liukuaineiden kanssa on todennäköistä, että tarvitaan suurempia liukuainepitoisuuksia toivotun kitkakertoimen alenemisen sekä migratoitumisnopeuden saavuttamiseksi. Erityisesti muut polymeerin pinnalla vaikuttavat lisäaineet kuten huurtumisenestoaineet ja antisäätiset aineet voivat häiritä toistensa toimintaa. Joissakin tapauksissa muut lisäaineet voivat jopa parantaa liukuaineiden toimintaa. Nopeasti migratoituvat huurtumisenestoaineet voivat nopeuttaa liukuaineen migratoitumista ja lisäaineet, jotka tekevät PP:sta polaarisen, kuten antisaattiset aineet, voivat vähentää liukuaineiden huuhtoutumista pois levyn pinnalta. Ongelmia saattaa esiintyä esimerkiksi painettavien tuotteiden tai liimattavien tuotteiden yhteydessä, sillä liukuaineet saattavat vaikeuttaa painovärin tai liimausaineiden leviämistä tuotteen pinnalle. (Sengupta et al. 2007; Tolinski 2009, s.181-194)

Liukuaineilla on niiden primaarisen ominaisuutensa lisäksi sekundaarisia ominaisuuksia, jotka vaikuttavat PP:n prosessointiin ja lopputuotteen ominaisuuksiin. Liukuaineilla on yleisemmin myös viskositeettia alentava vaikutus sekundaarisena ominaisuutena. Pienentämällä polymeerisulan viskositeettia liukuaine voi parantaa sulanvirtaamista ekstruusi-ossa. Se toimii ikään kuin prosessoinnin apuaineena tai tehostaa prosessoinnin apuaineen toimintaa, mikä puolestaan parantaa tuotantonopeutta. Lisäksi liukuaineet helpottavat

tuotteen irtoamista muotista sekä vähentävät staattisen sähkön syntymistä eli niiden vaikutus saattaa mennä päällekkäin antistaattisten aineiden kanssa. (Bhunja et al. 2013; Tolinski 2009, s.181-194) Dhanvijay et al. (2014) osoittavat tutkimuksessaan, että liukuaineita voidaan myös hyödyntää kiinnitysaineina epäorgaanisia täyteaineita käytettäessä (kts. luku 3.7)

Ei-migratoituvia liukuaineita ovat orgaaniset aineet, joilla on korkea moolimassa, kuten sykliset olefiinikopolymeerit tai siloksaanipohjaiset molekyylit, jotka laskevat pysyvästi tuotteen pinnan kitkakerrointa. Suurena etuna on niiden soveltuvuus käytettäväksi monien eri painovärien kanssa, mutta rajoittavana tekijänä on niiden suhteellisen korkea hinta. Eli yleisesti voidaan sanoa, että ei-migratoituvien liukuaineiden vähäisempi käyttö teollisuudessa verrattuna migratoituihin liukuaineisiin johtuu kustannussyistä. Niiden suosio on kuitenkin viimevuosina kasvanut erityisesti, kun valmistetaan hyvin venyviä kalvoja tai käytetään raaka-aineena luistamatonta, prosessointilaitteistoon kiinni tarttuvaa polymeeriä. Ei-migratoituvia liukuaineita voidaan käyttää esimerkiksi monikerrosrakenneiden ulkokerroksessa, jolloin saadaan vähennettyä kustannuksia. (Makarjan 2007; Tolinski 2009, s.181-194). Taulukkoon 4 on koottu migratoituvien ja ei-migratoituvien toiminta sekä niiden positiiviset ja negatiiviset vaikutukset.

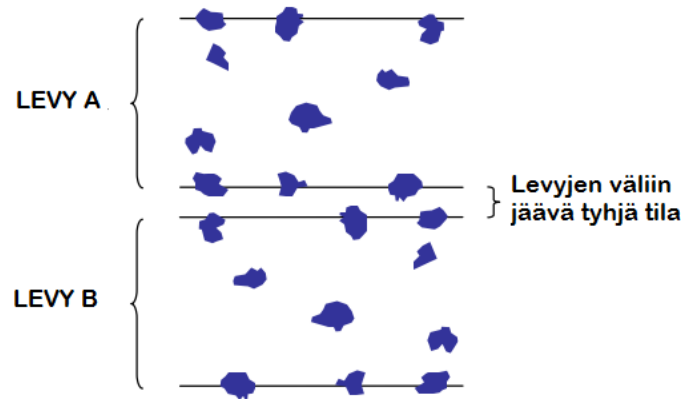
Taulukko 4. *Migratoituvien ja ei-migratoituvien liukuaineiden toiminta sekä niiden positiiviset ja negatiiviset vaikutukset.*

Tyyppi	Migratoituvat aineet		Ei-migratoituvat aineet
Aineen toiminta	Nopeasti migratoituvat pienimolekyyliset aineet	Hitaasti migratoituvat suurimolekyyliset aineet	Aineet, jolla on korkea moolimassa. Muuttavat PP:n kitkakerrointa pysyvästi
Positiiviset vaikutukset	Helppokäyttöisiä ja vaikuttavat lähes välittömästi Edullisia	Kestävät suhteellisen pitkiä varastointiaikoja Kestävät suhteellisen korkeita lämpötiloja Toimintaa voidaan rajoittaa monikerroslevyissä, toivottuun kerrokseen	Sopivat useampien painovärien kanssa yhdessä käytettäväksi Vaikuttavat välittömästi ja laskevat pysyvästi pinnan kitkakerrointa Kestävät korkeita lämpötiloja
Negatiiviset vaikutukset	Migratoimisnopeuteen ja tehokkuuteen vaikuttavat eri tekijät Saattavat aiheuttaa ongelmia käytettäessä yhdessä painovärien ja liima-aineiden kanssa Huuhtoutuvat pois suhteellisen nopeasti	Migratoimisnopeuteen ja tehokkuuteen vaikuttavat eri tekijät. Saattavat aiheuttaa ongelmia käytettäessä yhdessä painovärien ja liima-aineiden kanssa	Kustannukset nousevat liian korkeaksi

Hopmann et al. (2012) ovat esittäneet tutkimuksessaan, että migratoituvat liukuaineet saattavat vaikuttaa myös materiaalin kiteisyysasteeseen ja lujuuteen, mikä riippuu käytetyistä liukuainelaadusta. Testissä käytettiin A.Schulmannin sekä Clariantin liukuaineita, joiden vaikuttavana aineena toimii erukahappo. Tutkimuksessa nähtiin, että liukuaineet laskevat PP:n pinnan kitkakerrointa, mutta samalla ne laskivat myös sen kiteisyysastetta. Käytetyistä laaduista erityisesti A.Schulmannin liukuaine laski tuotteen kiteisyysastetta enemmän kuin Clariantin. Toisaalta A.Schulmannin liukuaine pienensi pinnan kitkakerrointa tehokkaammin kuin Clariantin liukuaine. Clariantin liukuaineen pitoisuuden kasvaessa yhdestä prosentista kahteen prosenttiin huomattiin tuotteen kiteisyysasteen kasvavan samanaikaisesti. Tästä voidaan päätellä, että tietyn pitoisuuden jälkeen liukuaineen sisältämät partikkelit aktivoivat heterogeenistä ydintymistä eli toimivat ns. ydintämisaineena. Lisäksi puristuskoetuloksista nähtiin, että A.Sculmannin liukuaine heikentää tuotteen kuormituksen kestoa. (Hopmann et al. 2012)

3.3 Tarttumisenestoaine

Ekstruusioprosessin jälkeen rullattujen levyjen eri kerrokset voivat tarttua lämmön vaikutuksesta toisiinsa. Tarttumisenestoaineiden käytön tarkoituksena on estää tämä ilmiö, jolloin levyrullien avaaminen ja jälkikäsitteily helpottuvat. Vaikka tarttumisenestoaineiden toiminta muistuttaa ja jossain määrin menee päällekkäin liukuaineiden toiminnan kanssa, sen vaikutus polymeerin pinnalla on kuitenkin erilainen. Toisin kuin pinnan kitkakerrointa pienentävillä liukuaineilla, epäorgaanisilla tarttumisenestoaineilla taas pyritään karheuttamaan levyn pintaa mikroskooppisella tasolla. Näin saadaan polymeerilevyjen väliin tyhjää tilaa (kuvassa 7), ja minimoidaan levyjen välistä kontaktipinta-alaa, jolloin ne on helpompi irrottaa toisistaan. Tarttumisenestoaineita luokitellaan kahteen ryhmään sen mukaan ovatko ne orgaanisia vai epäorgaanisia aineita. Yleisesti käytetyimpiä tarttumisenestoaineita ovat kuitenkin kemiallisesti inertit epäorgaaniset mineraalit, kuten talkki, synteettinen ja luonnollinen piioksidi eli silika (SiO_2), kaoliini ja kalsiumkarbonaatti. Erityisesti synteettistä silikaa suositellaan käytettäväksi PP:n kanssa, koska synteettisellä silikalla on mahdollista saavuttaa paras tarttumisenesto-ominaisuus PP-levyssä. Talkki on silikan ohella hyvin yleisesti käytetty tarttumisenestoaine, joka pehmeämmän rakenteensa ansiosta kuluttaa työstölaitteistoa vähemmän ja on edullisempi vaihtoehto synteettiselle silikalle. Orgaaniset tarttumisenestoaineet muistuttavat enemmän liukuaineita, sillä liukuaineiden tavoin orgaaniset tarttumisenestoaineet ovat tuotteen pinnalle migratoituvia kitkakerrointa pienentäviä kemikaaleja. Orgaanisia liukuaineita ovat esimerkiksi tyydyttyneet pirimääriset amidit (stearamidi ja behenamidi), silikonit ja polytetrafluorietyleenit. (Keck-Antoine et al. 2009; Tolinski 2009, s.181-194)



Kuva 7. Epäorgaanisten tarttumisenestoaineiden vaikutus levyissä (muokattu, Keck-Antoine et al.2009)

Epäorgaanisten tarttumisenestoaineet saattavat laskea tuotteen läpinäkyvyyttä. Tähän vaikuttaa erityisesti näiden lisäaineiden partikkelikoko ja -muoto sekä partikkelikokoja-kauma. Esimerkiksi isot ja epätasaiset partikkelit toimivat hyvin tehokkaasti tarttumisenestoaineena, mutta huonontavat huomattavasti tuotteen kirkkautta. Tarttumisenestoaineita käytettäessä on löydettävä sopiva tasapaino tuotteen kirkkauden ja kiiltävyyden sekä tarttumisenesto-ominaisuuksien välillä. Lisäksi parhaimman lopputuloksen saavuttamiseksi on tärkeää, että nämä lisäaineet dispergoituvat hyvin seokseen, jotta partikkelien agglomeroituminen voitaisiin välttää. Agglomeroituminen tarkoittaa pienten partikkeleiden kasaantumista yhteen muodostaen suurempia partikkeleita, mikä johtaa usein saostumien muodostumiseen. Epäorgaanisia tarttumisenestoaineita käytettäessä on tärkeää huomioida, että ajan myötä niiden käyttö yleisesti kuluttaa työstölaitteistoa. Lisäksi osa näistä epäorgaanisista aineista, kuten esimerkiksi talkki ja silika, saattavat imeä itseensä antioksidantteja tai ne saattavat sisältää rautaoksideja, jotka katalysoivat orgaanisten lisäaineiden, kuten liukuaineiden tai antistaattisten aineiden, hajoamista. Mahdollisista haittavaikutuksista huolimatta epäorgaaniset tarttumisenestoaineet ovat suhteellisen tehokkaita ja edullisia, minkä takia ne ovat myös hyvin suosittuja ja käytetyimpiä tarttumisenestoaineita. (Keck-Antoine 2009; Tolinski 2009, s. 181-194)

Orgaanisia tarttumisenestoaineita käytetään pääosin ehkäisemään kirkkauden huononemisista, mikä on yleensä ongelmana käytettäessä epäorgaanisia tarttumisenestoaineita. Orgaanisia tarttumisenestoaineita käytetään yksin tai yhdessä epäorgaanisten tarttumisenestoaineiden kanssa, jotta epäorgaanisen tarttumisenestoaineen pitoisuutta tuotteessa voitaisiin pienentää. Orgaanisista aineista stearamidit ja behenamidit toimivat korkeissa lämpötiloissa paremmin kuin erukamidi ja oleamidi. Ne parantavat lisäksi tuotteen irtoamista muotista, minkä takia niitä käytetään myös tarttumisenestoaineissa ja muotistapäästöaineissa. Vaikka orgaanisilla tarttumisenestoaineilla saavutetaan edellä mainittuja etuja, on niiden käyttö suhteellisen kallista verrattuna epäorgaanisiin tarttumisenestoaineisiin. (Ampacet 2016; Markarian 2007)

Tarttumisenestoaineiden tärkeys korostuu erityisesti hyvin ohuiden muovikalvojen valmistuksessa, sillä ne tarttuvat yhteen huomattavasti herkemmin kuin paksummat muovilevyt. Lisäksi kitkakertoimen kasvattaminen kalvojen välillä estää eri kerrosten liukumasta toistensa ylitse, kun niitä pakataan päällekkäin. Tietyissä sovelluksissa, kuten muovipussien valmistuksessa, tarttumisenestoaineen käyttö parantaa tuotteen käsittelyä tuotannossa sekä lopullisessa käyttösovelluksessa. (Ampacet 2016)

3.4 Huurtumisenestoaineet

Huurtumisenestoaineita käytetään pääsääntöisesti ruokapakkausten huurtumisen ehkäisemiseksi. Huurtuminen johtuu ympäristön lämpötilan ja kosteuden muutoksista, kun ympäristön lämpötila laskee pakkauksen polymeeripinnan kastepisteen alapuolelle. Pakkauksen pinnalle muodostuvan huurteen läpinäkyvyyteen vaikuttavat vesipisaroiden muoto eli veden ja polymeeripinnan välinen kosketuskulma, mitä suurempi kulma sen voimakkaampi on näkyvän valon sironta, sekä vesipisaroiden koko ja lukumäärä polymeeripinnalla. Huurtumisenestoaineiden tehtävänä on ehkäistä veden tiivistymistä tuotteen pinnalle ja näin säilyttää pakkauksen läpinäkyvyys. Huurtumisenestoaineet laskevat polymeerin pintajännitystä, jolloin vesi muodostaa polymeerin pinnalle ohuen, jatkuvan ja läpinäkyvän kalvon estäen vesipisaroiden syntymisen pakkauksen pinnalle. Niiden toiminta perustuu hydrofobisen pinnan muuttamisen hydrofiilisemmaksi. Huurtumisenestoaineet, kuten myös antistaattiset ja liukuaineet, ovat tuotteen pinnalle kulkeutuvia ja pinnan ominaisuuksiin vaikuttavia aineita, jotka voivat vaikuttaa myös samanaikaisesti. (Gao et al. 2012; Introzzi et al. 2012) Kaupalliset ruokapakkauksiin tarkoitetut huurtumisenestoaineet ovat yleensä yksinkertaisimmillaan pinnalle kulkeutuvia glyseroli estereitä, kuten GMS, glyserolimono-oleaatteja (GMO) tai tyydyttymättömiin rasvahappoihin kuuluvia aineita, kuten PEG. PEG:tä voidaan käyttää yhdessä prosessoinnin apuaineiden kanssa tehostamaan niiden toimintaa, mistä kerrotaan tarkemmin prosessoinnin apuaineiden yhteydessä. Migratoitumisnopeus saattaa aiheuttaa ongelmia, sillä tuotteet on otettava käyttöön juuri silloin kun niiden huurtumisenesto-ominaisuudet ovat parhaimmillaan. Liian nopeasti migratoituvat huurtumisenestoaineet rajoittavat tuotteen käyttöönottoa, koska ne voivat ”huuhtoutua” pois polymeeripinnalta. Liian hitaasti migratoituvat huurtumisenestoaineet taas ovat ongelmallisia, kun huurtumisenesto-ominaisuutta tarvitaan melkein välittömästi. Migratoitumisnopeuteen liittyviä haasteita tuo PP:n kiteisyysaste, joka on korkea verrattuna esimerkiksi PE:n vastaaviin ominaisuuksiin. Korkeampi kiteisyysaste hidastaa suhteellisen paljon huurtumisenestoaineen kulkeutumista, jolloin tuotteen käyttöönottoa on lykättävä. Tehokkaiden ja samalla edullisten huurtumattomien elintarvikepakkausmateriaalien valmistus on edelleen jatkuvan kehityksen kohteena. (Gao et al. 2012; Introzzi et al. 2012)

Viime vuosina on esitetty vaihtoehtoisia ratkaisuja huurtumisenesto-ominaisuuksien parantamiseksi. Niissä tutkitaan pinnalle migratoituvien aineiden sijaan erilaisia pinnoitteita

tai pinnan epätasaisuuteen vaikuttavia aineita. Gao et al. (2012) tutkivat huurtumisenestoainetta sisältävää silikoni-suihketta, jolla PP voidaan pinnoittaa huurtumisen estämiseksi. Tutkimusta varten valmistettiin uusi huurtumisenestoaine etanolista, silikasoolista ja tislatusista vedestä. Introzi et al. (2012) esittelevät tutkimuksessaan uutta pullulanipinnoitetta. Pullulaani on luontainen hiivasieniperäinen eksopolysakkaridia. Tutkimuksessa nähdään, että pullulaani huurtumisenestoaineet estivät tehokkaammin huurretta kuin sen hetkiset kaupalliset huurtumisenestoaineet ja sitä voidaankin pitää tehokkaampana ja vihreämpänä vaihtoehtona tulevaisuuden sovelluksissa. Law et al. (2009) tutkivat ei-valoaktiivisen, hydrofiilisen titaanioksidin (TiO_2) toimintaa huurtumisenestoaineet. Tutkimuksessa selviää, että pinnan epätasaisuus on tärkeässä roolissa huurtumisen estämisen kannalta. Myöhemmässä tutkimuksessa Lavrenčić Štanger et al. (2014) esittävät nanorakenteisia metallioksidipintoja ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ja $\text{ZnO-CO}_3\text{O}_4$), jotka toimivat huurtumista estävinä ja fotokatalyyttisesti itsestään puhdistuvina pintoina.

3.5 Prosessoinnin apuaineet

Prosessoinnin apuaineita käytetään ratkaisemaan ekstruusioprosessissa esiintyviä erilaisia ongelmia. Ekstruusioprosessissa yksi keskeisimmistä ongelmista on liian korkea suutinpaine. Liian korkean suutinpaineen takia ekstruderin ruuvin kierrosnopeuksia joudutaan yleisemmin laskemaan, minkä seurauksena tuotantonopeus hidastuu. Muut ekstruusiiossa esiintyvät yleisimmät ongelmat ovat: polymeerisulan lämpötilan nouseminen liian korkeaksi, ekstruusiolaitteiston likaantuminen sekä sulavirtauksen epästabiiliisuus. Prosessoinnin apuaineiden käytön tarkoituksena on pienentää edellä mainittuja ongelmia. Tavoitteena on valmistaa tasajakoisempaa PP-levyä, jonka pinnanlaatu ja materiaalin fysikaaliset ominaisuudet ovat paremmat. Lisäksi alennettua painetta on mahdollista hyödyntää joko lisäämällä materiaalin syöttönopeutta tai pitämällä syöttönopeus ennallaan ja säästämällä energiakulutuksessa. (Murphy 2001; Vergnes et al. 2011)

Prosessoinnin apuaineet jaotellaan kahdella eri tavalla, joko niiden kemiallisen rakenteensa perusteella tai niiden liukoisuuden perusteella, eli ovatko ne polymeeriin liukenevia vai liukenemattomia aineita. Kemialliselta rakenteeltaan prosessoinnin apuaineet voivat olla metallistearaatteja, polyolefiinivahoja, mineraaleja tai polymeerejä. Nämä aineet voivat olla polymeeriin liukenevia, jolloin ne vaikuttavat sisäisesti prosessoitavuuteen tai polymeeriin liukenemattomia vaikuttaen ainoastaan ulkoisesti polymeerin prosessoitavuuteen. On silti huomioitava, että prosessoinnin apuaineet saattavat vaikuttaa sekä sisäisesti että ulkoisesti riippumatta siitä, kumpaan ryhmään ne kuuluvat. Polymeeriin pinnalla toimivaksi tarkoitettu prosessoinnin apuaine saattaa myös liueta polymeerisulaan tai toisinpäin. Primaarinen vaikutus polymeerissä määräytyy kuitenkin sen mukaan kumpaan ryhmään ne kuuluvat. Näitä lisäaineita käytettäessä saattaa syntyä erilaisia haittavaikutuksia. Ulkoisesti vaikuttavat prosessoinnin apuaineet saattavat liian suurilla pitoisuuksilla agglomeroitua tuotteen pinnalle epäpuhtauksina ja huonontaa esimerkiksi tuotteen painet-

tavuutta. Sisäisesti vaikuttavat prosessoinnin apuaineet saattavat taas heikentää fysikaalisia ominaisuuksia, mutta yhtä lailla vaikuttaa tuotteen pinnanlaatuun agglomeroitujen epäpuhtauksina tuotteen pinnalle. Sisäisesti vaikuttavien aineiden kohdalla oikean käyttötitoisuuden optimoimisen lisäksi on otettava huomioon apuaineiden vaikutus lopputuotteen ominaisuuksiin. Sisäisesti vaikuttavilla prosessoinnin apuaineella saatetaan ratkaista jokin tietty prosessoinnin aikainen ongelma, mutta lopputuotteen lujuus laskee huomattavasti. Siksi on tärkeää vertailla ja tutkia miten eri apuaineet vaikuttavat lopputuotteen ominaisuuksiin ja valita sen mukaan prosessoinnissa käytettävät apuaineet. (Murphy 2001; Vergnes et al. 2011)

Fluoripolymeeripohjaisia prosessoinnin apuaineita käytetään vähentämään polymeerisulan ja ekstruderin sekä suuttimen sisäpinnan välistä kitkaa, jolloin voidaan parantaa polymeerisulan virtausta laitteistossa. Fluoripolymeeripohjaiset lisäaineet ovat polymeeriin liukenemattomia ja toimivat polymeerisulan pinnalla ikään kuin päällystäten ekstruderin sisäpintaa tehden siitä sileämmän. Näin parannetun polymeerisulan virtaamisen myötä on hyvin todennäköistä, että myös laitteiston suutinpaine alenee. Fluoripolymeeripohjaiset prosessoinnin apuaineet vähentävät myös suuttimen likaantumista, sillä epäpuhtaudet, kuten termisesti hajonneet PP molekyylit tai väriaineet eivät pääse kerääntymään suuttimeen yhtä helposti. Näin ehkäistään suulakekarstan syntymistä. Tämä puolestaan nopeuttaa ekstruusiolevyn väri vaihtoa, koska väriaineiden kerääntyminen laitteistoon estyy prosessoinnin apuaineiden avulla, jolloin vanha väri poistuu nopeammin laitteistosta. Kaupalliset fluoripolymeeripohjaiset prosessoinnin apuaineet valmistetaan yleisimmin vinyldeeni- tai heksafluoripropenikopolymeereistä. Fluoripolymeeripohjaisten apuaineiden käyttö aloitetaan hyvin korkeilla pitoisuuksilla, jonka aikana niiden tarkoitus on päällystää prosessointilaitteistoa. Päällystys kestää noin 15 - 60 minuuttia, riippuen laitteistosta ja prosessoinnin apuaineen pitoisuudesta raaka-aine seoksessa. Tämän jälkeen siirrytään pienempiin käyttöpitoisuuksiin (n. 0,5 - 1,5 m-%), kunnes toivotut kriteerit prosessissa on saavutettu. Fluoripolymeeripohjaiset lisäaineet sopivat hyvin yhteen useampien lisäaineiden kanssa, kuten antioksidanttien, haponsyöjien ja liukuaineiden kanssa, mutta jotkut lisäaineet taas saattavat heikentää niiden toimintaan. Esimerkiksi nikkelisuolastearaatit, epäorgaaniset mineraalit ja pigmentit, kuten tarttumisenesto, täyteaineet sekä väriaineet saattavat heikentää korkeilla pitoisuuksilla fluoripolymeeripohjaisten lisäaineiden tehokasta toimintaa, jolloin niiden käyttöpitoisuutta joudutaan kasvattamaan. Näiden apuaineiden tehokkuutta on mahdollista parantaa käyttämällä niitä yhdessä polyetyleeniglykolin (PEG) kanssa. (Murphy 2001; Vergnes et al. 2011; Vergnes 2014)

Fluoripolymeeripohjaisten lisäaineiden ohella erilaiset silikonipohjaiset prosessoinnin apuaineet, kuten polydimetyylisiloksaani (PDMS), toimivat myös ulkoisina prosessoinnin apuaineina. Silikonipohjaiset lisäaineet saattavat kuitenkin jossain tapauksissa vaikuttaa sisäisesti, sillä ne voivat liueta fluoripolymeeriä helpommin PP-matriisiin prosessin

aikana. Niiden dominoiva vaikutus on kuitenkin PP:n pinnalla ja siksi ne kuuluvat ulkoi-
siin prosessoinin apuaineisiin. Kuten fluoripolymeeripohjaisten lisäaineiden, myös sili-
konipohjaisten prosessoinin apuaineiden käyttötarkoituksena on ehkäistä sulamurtuman
syntymistä sekä parantaa polymeerisulan virtausta ekstruusiolaitteistossa. Lisäksi niitä on
mahdollista käyttää korkeissakin lämpötiloissa ja ne sopivat paremmin käytettäväksi yh-
dessä eri täyteaineiden kanssa. Nämä ulkoisesti vaikuttavat prosessoinin apuaineet, eli
fluoripolymeeripohjaiset ja silikonipohjaiset lisäaineet, ovat suhteellisen kalliita, mutta
niiden avulla on mahdollista parantaa sulan virtausta laitteistossa, vaikuttamatta kuiten-
kaan tuotteen fysikaalisiin ominaisuuksiin. (Gech & Saxena 2007; Tolinski 2009, s.190)

Jotkin kerroksellisen kiderakenteen omaavat mineraalit voivat toimia ulkoisina proses-
soinnin apuaineina hyvin pienillä pitoisuuksilla (n. 0,5 m-%). Ne muodostavat tuotteen
pintaan voitelukalvon, mikä mahdollistaa niiden kerroksellinen kiderakenne. Niiden ki-
derakenteen eri kerroksia yhdistävät voimat, kuten van der Waalsin voimat, ovat suhteel-
lisen heikkoja, jolloin leikkausvoimat aiheuttavat kerrosten välisten sidosten liukumista.
Mineraalisista aineista boorinitridi sopii hyvin käytettäväksi PP:n kanssa. Boorinitridi
siirtyy prosessin aikana valmistuvan tuotteen pintaan ja muodostaa voitelukalvon sen pin-
nalle vähentäen näin sulan ja laitteiston välistä kitkaa, jolloin se parantaa samalla myös
sulan virtausta ja ehkäisee sulamurtuman syntymistä ekstruusiosprosessin aikana.
(Wypych 2010)

Ekstruusiosprosessissa sulavirtausominaisuuksia voidaan parantaa myös laskemalla poly-
meerisulan viskositeettia, jolloin prosessoinin apuaineina voidaan käyttää tässä tapauk-
sessa erilaisia sisäisesti vaikuttavia eli polymeeriin liukenevia aineita. Nämä aineet vai-
kuttavat suoraan polymeerin virtausominaisuuksiin sekä estävät termisesti hajonneen po-
lymeerin hajoamistuotteita kasaantumista prosessointilaitteistoon. Sisäisesti vaikuttavia
aineita voivat olla erilaiset liukastusaineet, kuten metallistearaattit, jotka toimivat hapon-
syöjinä ja auttavat vähentämään sihtipakan vastapainetta ekstruusiossa. PP:n kanssa ylei-
simmin käytettyjä metallistearaatteja ovat kalsium- ja sinkkistearaatti. Metallistearaattit
ovat yksi edullisimmista prosessoinin apuaineista. Osa metallistearaateista saattaa vär-
jäytyä korkeissa lämpötiloissa, mutta Saatavissa on myös termisesti stabiilimpia laatuja,
jotka kestävät paremmin korkeita lämpötiloja. (Tolinski 2009, s.191)

Muita polymeerin viskositeettia alentavia aineita ovat rasvahappoamidit, jotka toimivat
myös pinnan voiteluaineena. Näitä ovat esimerkiksi erukamidi, oleamidi, EBS, glysero-
limonostearaatti (GMS) ja polyolefiinivahat. Näillä aineilla voidaan viskositeetin alenta-
misen kautta myös laskea ekstruusioruuvien pyörittämiseen tarvittavaa vääntömomenttia
(eli sähkönkulutusta) sekä prosessointilämpötiloja, ja näin säästää energiakuluissa tai kas-
vattaa tuotantonopeutta. Osa edellä mainituista aineista saattaa toimia myös ulkoisena
prosessoinin apuaineena tai migratoitua tuotteen pinnalle vasta ekstruusiosion jälkeen hel-
pottaen levyn jatkokäsittelyä. Esimerkiksi esterit, jotka vaikuttavat suurimolekyylisenä
sisäisesti ja pienimolekyylisenä ulkoisesti. (Tolinski 2009 s. 189-191)

3.6 Ydintämisaineet

Ydintämisaineet ovat pieniä nanokokoluokan partikkeleita, jotka toimivat ns. vieraana faasina polymeerisulassa. Kiteiden ydintyminen tapahtuu näiden partikkelien ympärille. Tämä tarkoittaa, että ne aktivoivat heterogeenistä kiteytymistä ja lisäävät kiteytymisnopeutta. Ydintämisainetta sisältävissä PP:ssä kiteiden muodostumiseen tarvittava vapaa energia on pienempi kuin mitä se oli ilman ydintämisaineita, jolloin kiteytyminen voi alkaa jo korkeammissa lämpötiloissa. α -ydintämisaineet nostavat PP:n kiteytymislämpötilaa jopa 20 °C, jolloin kideytymisen muodostumiseen on enemmän aikaa. Näin PP:n rakenteeseen muodostuu enemmän kideytymiä ja tuotteen kiteisyysaste kasvaa. Lisäksi ydintämisaineilla saadaan sferuliittien määrä kasvatettua ja samalla niiden kokoa pienennettyä. Näin voidaan parantaa tuotteen läpinäkyvyyttä ja mekaanisia ominaisuuksia, kuten vetolujuutta, taivutuslujuutta ja jäykkyyttä. Ydintämisaineiden avulla voidaan muuttaa polymeerin molekyyliarakennetta ja sitä kautta sen ominaisuuksia. Esimerkiksi PP:n ominaisuuksia voidaan muuttaa kasvattamalla sen kiteisyysastetta ja pienentämällä sferuliittien kokoa. Kasvattamalla ekstruusiossa valmistetun levyn lujuutta saadaan sen roikkumista vähennettyä lämpömuovauksen esilämmityksen aikana ja näin levyn lämmitys on yhdenmukaisempaa. Ydintämisaineiden avulla valmistetun levyn kutistumisesta saadaan isotrooppisempaa, eli levy kutistuu tasaisesti joka suunnasta. Näin ehkäistään levyssä esiintyvää epätasaista kutistumaa, joka aiheuttaa levyn vääntyilyä. Ydintämisaineiden käytöllä pyritään siis nostamaan PP:n kiteytymislämpötilaa, kiteisyysastetta sekä kiteytymisnopeutta. Näin parannetaan erityisesti tuotteen mekaanisia ominaisuuksia, prosessoituvuutta sekä jossain tapauksissa myös tuotteen läpinäkyvyyttä. (Libster, D., Aserin 2007; Tabatabaei et al. 2009; Macauley et al. 1998; MPW Staff 2010)

Yleisemmin ydintämisaineita on käytetty α -kiteiden syntymisen aktivoimiseen, mutta tietyillä spesifisillä ydintämisaineilla on mahdollista aktivoida PP:n β -kiteiden syntymistä. Näin ollen ydintämisaineita voidaan luokitella sen perusteella aktivoivatko ne α - vai β -kiteiden syntymistä. Toinen tapa luokitella ydintämisaineita on jakaa ne kahteen ryhmään sen mukaan ovatko ne sulamisherkkiä vai ei-sulamisherkkiä. Toisin sanoen onko niiden sulamislämpötila lähellä muovin sulamislämpötilaa vai onko niiden sulamislämpötila huomattavasti korkeampi kuin muovin sulamislämpötila, jolloin ne pysyvät sulamattomana muoviseoksessa. Sulamisherkät ydintämisaineet ovat täysin orgaanisia yhdisteitä ja niitä käytetään pääsääntöisesti optisten ominaisuuksien parantamiseen. Ei-sulamisherkät ydintämisaineet ovat yleensä metalliorgaanisia suoloja joita käytetään erityisesti fysikaalisten, mutta jossain määrin myös optisten ominaisuuksien parantamiseen. (Bernland et al. 2009; Dutkiewicz et al. 2016; Libster, D., Aserin 2007; Tolinski 2009, s. 157-168)

Yleisimmät ydintämisaineet ovat aromaattisen karboksyylihapon suoloja kuten natriumbentseenikarboksylaattia. Lisäksi talkkia, silikaa, sinkkioksidia, alumiinisilikaattia ja muita epäorgaanisia täyteaineita voidaan käyttää ydintämisaineina, kun niiden partikkelikoko on riittävän pieni. Näitä pienikokoisia epäorgaanisia täyteaineita käytettäessä

etuna on alhaisempi hinta verrattuna aromaattisiin karboksyylihapon suoloihin. Haittapuolena on, että niiden käyttö ydintämisaineena vaatii suurempia käyttöpitoisuuksia, jolloin ne huonontavat tuotteen läpinäkyvyyttä. Edellä mainittujen aineiden lisäksi osa väriaineista voi toimia ydintämisaineina sopivan partikkelikokonsa ansiosta. Tietyt väriaineet vaikuttavat PP:n kiteytymiseen voimakkaammin kuin toiset. Tämä saattaa aiheuttaa joissain tapauksissa ongelmia esimerkiksi valmistettaessa erivärisiä kappaleita, joiden mittatarkkuuden- ja pysyvyyden tulisi olla samat. Tätä ilmiötä voidaan ehkäistä lisäämällä ydintämisaineita erivärisiin tuotteisiin, jolloin saadaan niiden kiteisyysasteet ja jälkikutistumat yhdenmukaisemmiksi. Samaa keinoa voidaan käyttää myös kierrätyssesteemeissä, joissa ydintämisaineen pitoisuuden vaihtelun seurauksena tuotteen mittatarkkuus- ja pysyvyys saattaa vaihdella merkittävästi. (Libster, D., Aserin 2007; Tabatabaei et al. 2009; Macauley et al. 1998; MPW Staff 2010)

PP:n optisten ominaisuuksien parantamiseen tarkoitettujen α -ydintämisaineiden toiminta perustuu niiden kykyyn muodostaa PP:n rakenteeseen pieniä ”nauhamaisia” sferuliitteja, joiden koko on näkyvän valon aallonpituutta pienempi (400-700 nm). Yleisesti käytetyimpiä kirkastavia ydintämisaineita ovat sorbitolijohdannaiset, jotka ovat tutkimusten perusteella tehokkaimpia lisäaineita tuotteen kirkkauden parantamiseen, kuten esimerkiksi Millad NX800. Vaikka sorbitoli johdannaisten hinta onkin suhteellisen korkea, muilla halvemmilla α -ydintämisaineilla ei pystytä saavuttamaan yhtä hyviä lopputuloksia tuotteen läpinäkyvyyden kannalta. (Dutkiewicz et al. 2016; Schmidt et al. 2012; Tolinski 2009a)

Kuten edellä mainittiin, tietyillä ydintämisaineilla PP:n rakenteeseen on mahdollista muodostaa β -kidemuotoa. β -kidemuodolla on α -kidemuotoa alhaisempi sulamislämpötila sekä paremmat mekaaniset ominaisuudet, kuten sitkeys ja joustavuus. Näin ollen näillä β -ydintämisaineilla voidaan parantaa PP-levyn termomekaanisia ominaisuuksia ja lämpömuokattavuutta sekä valmistetun tuotteen jäykkyyttä ja iskulujuutta. Esimerkiksi PP:n jäykkyyden kasvattamisen avulla on mahdollista ohentaa tuotteiden paksuutta ja samalla vähentää niiden painoa. Lämpömuovattavuuden ja jäykkyyden parantuminen mahdollistavat valmistusprosessin nopeuden kasvattamisen. Käytetyimpiä β -ydintämisaineita ovat jotkut aromaattiset amiini yhdisteet (kuten *N,N*-disykloheksyyli-tereftaalamidi ja *N,N'*-disykloheksyyli-2,6-naftaleenidikarboksamidia) sekä osa metallisuoloista ja niiden karboksyylihapposeoksista. (Tamura & Kanai 2013)

Käytännössä β -ydintämisainetta sisältävässä PP:ssä esiintyy β -kidemuodon lisäksi aina myös α -kidemuotoa. Näiden eri kidemuotojen osuus PP:ssä määräytyy voimakkaasti käytetystä raaka-aineseoksesta sekä prosessointiolosuhteista esimerkiksi jäähdytystelojen lämpötiloista. Näin ollen β -ydintämisainetta käytetyssä PP:ssä esiintyy aina kaksi erillistä sulamispikkiä. Tämä mahdollistaa sen, että β -kidemuotoa sisältävällä PP:llä saadaan laajempi muovauslämpötila-alue verrattuna PP:hen, joka sisältää vain α -kidemuotoa. Lämpömuovauksessa pienistä lämpötilaeroista johtuvia huonosti muotoutuvia tuotteita voi-

daan välttää, kun muovauslämpötila-aluetta on saatu β -ydintämisaineiden avulla laajennettua. Lisäksi β -ydintämisaineella valmistetun PP-levyn lämpömuovattavuuden paranemiseen vaikuttaa β -kidemuodon parempi sitkeys ja joustavuus. Ne mahdollistavat PP-levyn lämpömuovauksen alemmissa lämpötiloissa siten, että osa sen rakenteessa olevista β - ja α -kidemuodoista eivät ole vielä sulaneet. Rakenteessa esiintyvien sulamattomien kiteiden ansiosta levyn sulalujuus on parempi, mikä puolestaan auttaa vähentämään levyn roikkumista esilämmityksen aikana ja näin parantaa levyn tasaisempaa lämmitystä. On kuitenkin huomioitava, että jännityksen tai lämmön vaikutuksesta β -muoto muuttuu α -muotoon eli hyvin korkeissa lämpömuovaus lämpötiloissa lopputuotteessa α -muodon ominaisuudet tulevat jälleen dominoiviksi. (Jacoby 2007; Zhao et al. 2008)

Kaupallisia PP-granulaatteja, jotka sisältävät valmiiksi ydintämisaineita, on tällä hetkellä saatavana ainoastaan α -ydinnettynä. Lisäainevalmistajat tuottavat myös β -ydintämisaineita masterbatseina, jota voidaan sekoittaa prosessointivaiheessa homopolypropeeniin, tyypillisesti noin 0,25 - 2 massaprosenttia. On tärkeää huomioida, että β -ydintämisaine toimii parhaiten PP:ssä, joka ei sisällä α -kidemuodon syntymistä aktivoivia aineita. Käytettäessä β -ydintämisaineita on siis pidettävä PP-levyn valmistusolosuhteet β -kiteiden muodostumiselle suotuisammaksi, sillä α -kidemuoto syntyy huomattavasti helpommin ja tulee nopeasti dominoivaksi rakenteessa verrattuna β -kidemuotoon. Lisäaineen valmistajan mukaan se toimii myös tiettyjen α -ydintämisaineiden läsnä ollessa, kuten natriumbentsoaatin, talkin tai joidenkin väripigmenttien kanssa, mutta edellyttää toimiakseen suurempia käyttöpitoisuuksia. Lisäaineen valmistaja suosittelee β -ydintämisainetta käytettäväksi homopolypropeenin kanssa ja mieluiten ilman muita kiteytymiseen vaikuttavia aineita. Ekstruusiolaitteiston keskimmäisen jäähdystystelan lämpötilan tulisi olla vähintään 80°C , mutta mielellään $90\text{-}130^{\circ}\text{C}$, jotta β -kidemuodon ominaisuudet saataisiin dominoivaksi valmistetussa tuotteessa. Lisäksi on tärkeää huomioida, että PP β -kidemuodolla ei saada tuotteeseen läpinäkyvyyttä toisin kuin α -kidemuodolla. Yhtenä etuna voidaan kuitenkin pitää, että voimakkaasti β -kiteitä sisältävä PP on jo valmiiksi samean valkoinen, jolloin valkoisen väriaineen käyttöä voidaan vähentää. (Jacoby 2007; Mayzo Inc 2011)

3.7 Täyteaineet

Täyteaineet ovat tyypillisesti inerttejä, epäorgaanisia ja yleisimmin mineraalisia aineita. Niitä käytetään parantamaan mm. PP:n jäykkyyttä, lujuutta, lämmönkesto-ominaisuuksia ja alentamaan raaka-ainekustannuksia, jolloin täyteaine korvaa tarvittavan PP:n määrään tuotteessa. Täyteaineita käytetään myös pienentämään kutistumaa ja lämpölaajenemista, eli näin ollen ne parantavat myös mittatarkkuutta ja -pysyvyyttä. Kasvattamalla PP:n lujuutta voidaan tuotteen seinämäpaksuutta pienentää ja näin valmistaa kevyempiä tuotteita. Tuotteen syvyys vaikeuttaa muotista irtoamista, mutta tuotteen jäykkyyttä kasvattamalla irrotus helpottuu. Täyteaineet kuitenkin saattavat laskea tuotteen iskulujuutta eli voivat haurastuttaa tuotetta. Niiden toiminnallisuuteen vaikuttavat monet tekijät, kuten

partikkelikokojakauma, partikkelimuoto, partikkelin dimensionaalinen muotosuhde, ominaispinta-ala sekä yhteensopivuus PP:n kanssa. Kaupallisesti käytetyimpien täyteaineiden partikkelikoko on yleisesti 1 µm yläpuolella, kun taas erikoisovelluksiin tarkoitettujen nanoluokan täyteaineiden partikkelikoko on mikrometrin alapuolella. Täyteaineiden vaikutusta tuotteen mekaanisiin ominaisuuksiin voidaan arvioida ennalta, mikäli partikkelikoko ja partikkelikokojakauma ovat mahdollisimman yhdenmukaiset. Tärkeää on myös täyteaineiden dispergoituminen eli sekoittuminen tasaisesti polymeeriin, jolloin vältetään epäjatkuvuuskohtien syntyminen muovimatriisissa. Eri täyteaineiden maksimipitoisuudet matriisissa vaihtelevat riippuen niiden yhteensopivuudesta PP:n kanssa. Kun maksimiraja ylittyy, alkavat mekaaniset ominaisuudet nopeasti laskea. Lisäksi täyteaineet nostavat myös polymeerin sulaindeksiä, mikä voi vaikeuttaa polymeerin prosessoituvuutta. (Murphy 2001b; Wypych 2010)

Lisäksi täyteaineilla voidaan tehdä sähköä johtamattomasta PP:stä johtava polymeerikomposiitti. Osaa mineraalitäyteaineista voidaan käyttää myös antamaan väriä tuotteelle. Ne voivat sekundaarisena ominaisuutena toimia tarttumisenestoaineena. Hyvin hienojakoisina, ja tietyillä käyttöpitoisuuksilla, täyteaineet toimivat PP:n heterogeenisen kiteytymisen ydinkohtana, jolloin ei puhuta täyteaineesta vaan ydintämisaineesta. Kaupallisesti yleisimpiä mineraalitäyteaineita ovat talkki, kalsiumkarbonaatti, wollastoniitti, kiille (mineraali) ja silika. (Murphy 2001, Wypych 2010)

Kalsiumkarbonaatti (CaCO_3) on talkin ohella yleisemmin käytetty täyteaine. Suhteellisen edullisen hintansa takia sitä käytetään yleisemmin laskemaan tuotteen hintaa. Lisäksi kalsiumkarbonaatilla voidaan parantaa PP:n fysikaalisia ominaisuuksia, kuten kovuutta, jäykkyyttä ja mittatarkkuutta sekä -pysyvyyttä. Kalsiumkarbonaatin käyttöpitoisuudet vaihtelevat tuotteesta riippuen 10-60 m-% välillä. Erittäin hienojakoisena (partikkelikoko 1-2 µm) ja sopivalla kiinnitysaineella voidaan parantaa kalsiumkarbonaatin sekoittumista hartsiin sekä polymeeriä lujittavaa ominaisuutta. Tarpeeksi suurilla pitoisuuksilla voidaan jopa parantaa tuotteen iskulujuutta. (Cao et al. 2014). Kalsiumkarbonaatin sekoittumista ja kiinnittymistä polymeerimatriisiin voidaan parantaa käyttämällä kiinnitysaineita. Kalsiumkarbonaatin kanssa kiinnitysaineena voidaan käyttää tyydyttyneitä rasvahappoja (esim. steariinihappoja), joiden poolinen eli hydrofiilinen pää kiinnittää ne yhteen täyteaineen kanssa ja pooliton hydrofobinen pää sekoittuu hyvin polymeerin kanssa. Dhanvijay et al. (2014) osoittavat tutkimuksessaan, että myös liukuaineet toimivat kiinnitysaineena kalsiumkarbonaatin kanssa. Näillä rasvahapoilla on kuitenkin vain rajattu kyky toimia kiinnitysaineena. Vaihtoehtoisesti voidaan käyttää myös silaanipohjaisia lisäaineita, jotka voivat muodostavaa sidoksia inertin kalsiumkarbonaatin kanssa maleiini-anhydridillä oksastettuja polymeerejä, joka suurilla pitoisuuksilla kasvattaa viskositeettiä sekä vaikuttaa mekaanisiin ominaisuuksiin. Lisäksi kalsiumkarbonaatin valkoista väriä voidaan hyödyntää valkoisissa tuotteissa, korvaamalla tai vähentämällä valkoisen väriaineen käyttöä. (Cao et al. 2014; Tuen et al. 2012; Sheril et al. 2014). Kalsiumkarbonaatti kestää huonosti happamia olosuhteita, mikä puolestaan rajoittaa sen käyttö happamien

elintarvikkeiden pakkauksissa. Kalsium karbonaattia voidaan käyttää kuitenkin monikerrosrakenteen ulkokerroksessa, joka ei ole kosketuksessa happaman elintarvikkeen kanssa. (Chen et al. 2014, s.5917)

Talkki on luonnosta saatava hydratoitunut magnesiumsilikaatti ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$). Se on suhteellisen pehmeä ja liukas mineraali, joka toimii hyvin samalla tavalla kuin kalsiumkarbonaattikin PP-matriisissa. Erona kalsiumkarbonaattiin on, että talkki parantaa tuotteen kimmomoduulia, mutta samalla se laskee iskulujuutta. Lisäksi pehmeämmän rakenteessa ansiosta talkki kuluttaa työstölaitteistoa vähemmän kuin muut mineraalitäyteaineet. Talkin tyypillinen käyttöpitoisuus täyteaineena on noin 50 % ja partikkelikoko vaihtelee välillä 1-100 μm . Hienojakoisen talkin partikkelikoko on 2-4 μm välillä. Talkki kasvattaa PP:n lämpölujuutta, minkä seurauksena PP-levyn lämpömuovauslämpötilat kasvavat. Kuten aikaisemmin mainittiin, talkkia käytetään yleisesti myös tarttumisenestoaineena sekä hyvin hienojakoisena sitä voidaan käyttää myös ydintämisaineena. (Tuen et al. 2012; Murphy 2001; Sheril et al. 2014)

Synteettinen silika on hyvin yleisesti PP:n kanssa käytetty täyteaine. Silikalla on pieni lämpölaajenemiskerroin sekä korkea lujuus, minkä takia seostettuna PP:hen se kasvattaa tuotteen kimmomoduulia. Silikan partikkelit eivät ole hiutale- tai lautasmallisia, mistä johtuen niillä on hyvin pieni dimensionaalinen muotosuhde ja näin ollen niillä on suhteellisen pieni kontaktipinta-ala. Riittävän hyvän kontaktipinta-alan saavuttamiseksi silikapartikkelien on oltava riittävän pieniä. Tästä johtuen samaan kokoluokkaan kuuluvat silikapartikkelit eivät lujita PP:tä yhtä tehokkaasti kuin talkki tai kalsiumkarbonaatti, sillä sen partikkeleilla on korkeampi dimensionaalinen muotosuhde ja näin ollen myös suurempi kontaktipinta-ala. (Sheril et al. 2014; Keck-Antoine et al. 2009)

Yhdistämällä eri täyteaineita voidaan hyödyntää niiden ominaisuuksia. Esimerkiksi yhdistämällä talkkia ja kalsiumkarbonaattia voidaan valmistaa tuote, jossa hyödynnetään talkilla saatavaa korkeaa lujuutta iskulujuuden laskematta yhtä voimakkaasti kuin tuotteessa, minkä täyteaineena on ainoastaan talkki. Hybridimineraaleina voidaan käyttää esimerkiksi talkkia ja silikaa tai talkkia ja kalsiumkarbonaattia. (Sheril et al. 2014; Tuen et al. 2012)

Suurien hyötyjen lisäksi on huomioitava myös piileviä haittoja ja vaikeuksia, joita täyteaineiden käytössä saattaa ilmetä. Näitä haittoja ovat esimerkiksi, että täyteaineet saattavat kuluttaa prosessointilaitteistoa. Näin ollen täyteaineita käytettäessä saattaa työstölaitteiston huolto- ja vaihtotarpeet lisääntyä. Käytettäessä hyvin hienopartikkelikokoisia täyteainetta, jolla on taipumus pölyntyä helposti, tarvitaan lisätoimenpiteitä, jotta se ei vahingoittaisi työntekijöiden terveyttä. Lisätoimenpiteet saattavat vaatia uusia investointeja ja rajoittaa täyteaineiden käsittelyä tuotannossa. (Tolinski 2009, s.128)

4. MATERIAALIT JA MENETELMÄT

Tähän diplomityöhön valittiin testattavaksi ja koeajettavaksi kaksi erilaista lisäainetta. Valinta tehtiin kirjallisuusselvityksen pohjalta kohdeyrityksen tarpeiden ja aiempien harjontojen perusteella. Tässä työssä näitä tutkittavia lisäaineita kutsutaan lisäaineeksi 1 ja lisäaineeksi 2. Valittuja lisäaineita testataan aluksi laboratoriokokeilla, minkä jälkeen suunnitellaan tarkemmin lisäaineiden testaamista varten toteutettavat teolliset koeajot. Taulukkoon 5 on koottu laboratoriokokeissa käytetyt materiaalit ja menetelmät.

Taulukko 5. Laboratoriokokeissa käytetyt materiaalit ja menetelmät sekä tarkastelun kohteet

Materiaalit	Menetelmä	Analysoitava ominaisuus
PP1-PP6	DSC	kiteisyysaste
Lisäaine 1 + PP1	Yksiruuviekstruuder	Lisäaineen 1 vaikutus prosessointiin
Lisäaine 2 + PP1		
Lisäaine 2 + PP1 + kierrätysmateriaali	Kaksiruuvisekoitin ja ruiskuvalukone (näytteiden valmistus)	Lisäaineen 2 vaikutus kiteisyysasteeseen
Lisäaine 2 + PP1 + PP2	DSC	
Lisäaine 2 + PP1 + PP5		

Laboratoriokokeilla pyritään selvittämään vaikuttavatko lisäaine 1 ja lisäaine 2 toivotulla tavalla sekä arvioidaan oikeat käyttöpitoisuudet niiden mahdollisimman tehokkaaseen ja taloudelliseen käyttöön. Tässä luvussa esitellään eri materiaaleja ja testimenetelmiä, joita laboratoriokokeissa käytettiin. Laboratoriokokeet tehtiin Tampereen teknillisen yliopiston materiaaliopin laboratorioissa.

4.1 Käytetyt polypropeeniraaka-aineet

Yrityksellä on käytössä erilaisia PP-laatuja, joista vain osaa tutkittiin tarkemmin laboratoriokokeissa ja koeajoissa yhdessä valittujen lisäaineiden kanssa. Valinta tehtiin käytetyimmistä PP-raaka-aineista. Työssä käytettyjä ns. neutseellisiä PP-raaka-aineita, joita on yhteensä 6 ja ne ovat nimetty: PP1 - PP6. Valittujen nesteellisten PP-raaka-aineiden, lukuun ottamatta PP1:ä, tiedetään sisältävän kiteytymiseen vaikuttavia lisäaineita. Tästä johtuen näitä PP-laatuja mitattiin vielä erikseen differentiaalisella pyyhkäisykalorimetrillä (kts. luku 4.4.).

Kohdeyrityksen käytössä on lisäksi tuotannon sivuvirroista kerättyä kierrätysmateriaalia. Kierrätysmateriaalista valmistetaan kohdeyrityksessä granulaatteja, joita käytetään yhdessä neitseellisen materiaalin kanssa ja sen osuus raaka-aineseoksessa voi olla jopa 30 m-%. Kierrätysmateriaalista valmistetut granulaatit saattavat sisältää muita lisäaineita, jotka vaikuttavat tuotteen ominaisuuksiin. Tästä johtuen laboratoriokokeissa selvittiin lisäaineen 2 toimivuus myös kierrätysmateriaalissa.

4.2 Tutkittavat lisäaineet

Lisäaineen 1 valinnan perusteena oli estää liian suuri paine sekä sulan lämpötila ekstruusioprosessin aikana. Lisäksi tavoitteena oli nostaa nopeutta ilman, että paineet ja laitteen tarvitsema sähkövirta, eli ruuvin ja sulapumpun kuormitus, kasvavat verrattuna lähtötilanteeseen. Koeajojen tarkoituksena oli selvittää päästäänkö edellä mainittuihin tavoitteisiin sekä selvittää, onko alennettua painetta mahdollista hyödyntää tuotantonopeuden nostolla tai energiasäästöillä. Energiasäästöt saavutettaisiin ruuvin tai sulapumpun pyörittämiseen tarvittavan sähkövirran vähentymisellä. Näiden lisäksi pyritään selvittämään, onko lisäaineen 1 käytöllä mahdollista parantaa tuotteen pinnanlaatua stabiloimalla polymeerisulan virtausta. Lisäaineen 1 kanssa käytettiin laboratoriokokeissa PP1:tä. Testi toteutetaan lisäämällä PP-raaka-aineseen lisäainetta 1 eri pitoisuuksilla. Aluksi lisäainetta 1 lisättiin suurilla pitoisuuksilla (20 m-%) koelaitteen päällystämiseksi, jonka jälkeen sen pitoisuutta laskettiin ensin 1,5 m-%:iin, tämän jälkeen 1 m-%:iin ja lopuksi 0,5 m-%:iin. Testin tarkoituksena oli selvittää, miten lisäaine 1 käyttäytyy ekstruusioprosessin aikana, kuinka kauan pinnoitusvaihe kestää ja mikä on sopiva käyttöpitoisuus koeajoja varten.

Lisäaineen 2 valinnan perusteena oli nostaa prosessointinopeuksia ja parantaa PP-levyn lämpömuovattavuutta sekä parantaa tuotteen lujuutta. Lisäaineen valmistajan mukaan lisäaineen 2 avulla saadaan ideaalitalanteessa nopeutettua tuotantoa jopa 25 % ja laskettua lopputuotteen massaa jopa 15 % sekä valmistettua tuotteita, joissa on paksumpi ja tasaisempi seinämäpaksuus. Laboratoriokokeissa lisäaineen 2 vaikutusta tutkittiin eri PP-laatuojen kanssa, joita kohdeyrityksellä on käytössä. Lähtökohtaisesti kyseistä lisäainetta on suositeltu käytettäväksi ilman muita kiteytymiseen vaikuttavia lisäaineita parhaimman lopputuloksen saavuttamiseksi. Tässä tarkoituksena oli selvittää, miten lisäaine 2 toimii käytössä olevissa eri PP-materiaaleissa PP1-PP6, sillä osa niistä saattaa sisältää lisäaineen 2 toimivuuteen vaikuttavia lisäaineita. Lisäaineen 2 valmistajan mukaan aine voi myös toimia muidenkin kiteytymiseen vaikuttavien lisäaineiden läsnä ollessa, mutta vain suuremmilla pitoisuuksilla. Laboratoriotesteillä pyrittiin selvittämään lisäaineen 2 kompatibiliteettia eri PP-laatuojen kanssa sekä sen optimi käyttöpitoisuus niissä.

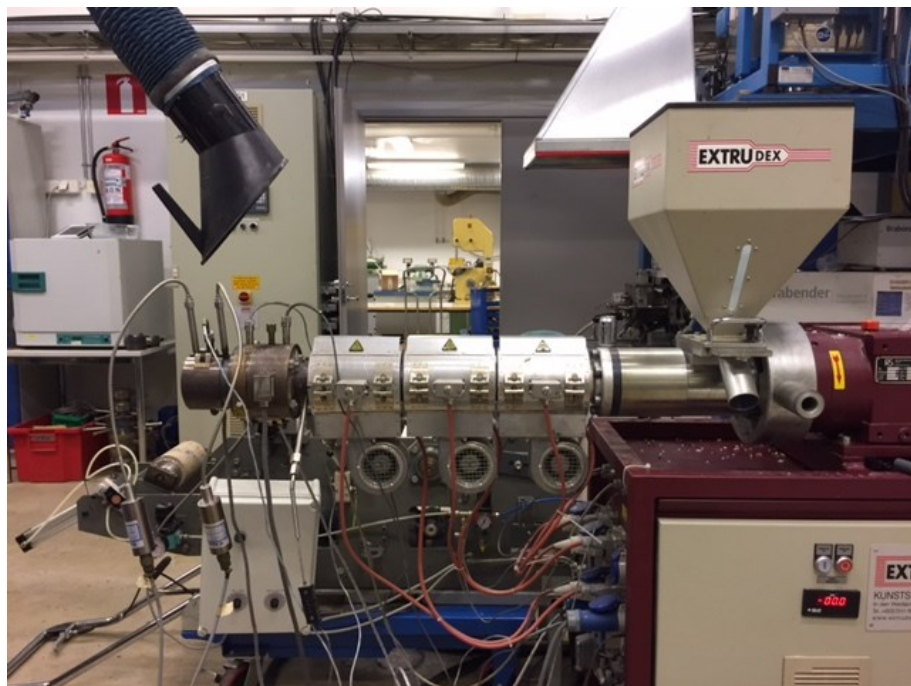
Lisäainetta 2 testattiin aluksi vain PP1:llä, joka ei sisällä kiteytymiseen vaikuttavia lisäaineita. Tämän jälkeen lisäainetta 2 testattiin PP1:n ja kierrätysmateriaalin seoksessa. Lopuksi lisäainetta 2 testattiin vielä PP1:n ja kahden muun PP-laadun seoksessa. Näillä PP-

laduilla on korkea kiteisyysaste sekä niiden tiedetään sisältävän kiteisyyteen vaikuttavia aineita.

Kohdeyrityksellä on ollut aiemmin käytössä lisäainetta 2 vastaava lisäaine, joka aluksi auttoi kasvattamaan tuotantonopeutta, mutta myöhemmin se aiheutti epätasaisuutta laadussa ja tuotantonopeuksia jouduttiin jälleen laskemaan. Yritys on aiemmin käyttänyt lisäainetta todennäköisesti muidenkin sellaisten PP-laatuojen kanssa, jotka sisältävät tuotteen kiteytymiseen vaikuttavia lisäaineita. Tästä syystä kyseinen lisäaine valittiin uudelleen tutkittavaksi eri raaka-aineiden kanssa. Tavoitteena oli selvittää, kuinka tehokkaasti lisäaine 2 toimii yrityksellä käytössä olevien eri PP-laatuojen kanssa sekä määrittää oikeat käyttöpitoisuudet, joilla saadaan sen käytöstä mahdollisimman tehokasta.

4.3 Yksiruuviekstruuderit

Kokeellisessa osuudessa lisäainetta 1 testaukseen käytettiin Tampereen teknillisen yliopiston Materiaaliopin laboratorion ekstruusiolaitteistoa. Testauksen tarkoituksena oli selvittää lisäainetta 1 toiminta sekä arvioida sen oikea käyttöpitoisuus. Testit tehtiin Extrudex ED-N 30 yksiruuviekstruuderilla. Laitteiston ruuvin halkaisija on 30 mm ja L:D -suhde (pituuden suhde läpimittaan) on 20 - 30. Laitteiston ruuvin pyörimisnopeudeksi voidaan valita 0 - 150 RPM ja prosessointilämpötilaksi 0 - 400 °C. Kuvassa 8 on esitetty Extrudex ED-N 30 laitteisto, johon on liitetty rakosuutin. Mittauksissa käytettyyn rakosuuttimeen oli asetettu kaksi paineanturia, joiden etäisyys toisistaan on 55 mm. (Valtonen, 2016a)

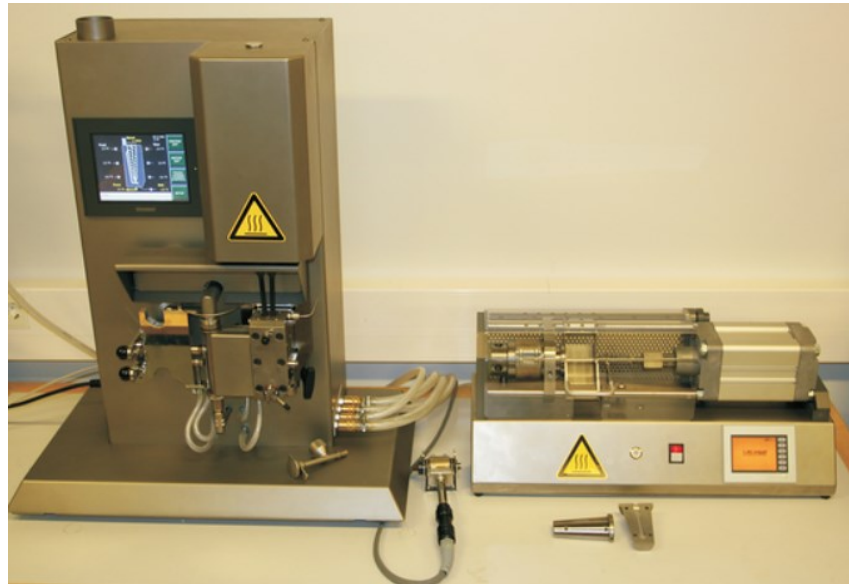


Kuva 8. Extrudex ED-N 30 yksiruuviekstruuderit

Ennen testejä yksiruuviekstruuderit puhdistettiin, jotta käytettävä lisäaine 1 pystyisi paremmin pinnoittamaan laitteiston sisäpinnan. Laitteistossa ei ole gravimetristä syöttöyksikköä, joten materiaalit laitettiin suoraan syöttösuppiloon. Ensimmäisenä syöttösuppiloon syötettiin pelkästään PP1:ä ja tämän jälkeen PP1:n ja lisäaineen 1 eri raaka-aineseoksia. Syötetyt raaka-aineseokset valmistettiin etukäteen. Aluksi punnittiin PP1 ja lisäaine 1, jonka jälkeen ne sekoitettiin yhteen erillisessä astiassa. Seoksia valmistettiin yhteensä 4, joissa lisäaineen 1 massaprosenttiosuudet olivat: 20 %, 1,5 %, 1,0 % ja 0,5 %.

4.4 Kaksiruuvisekoitin ja ruiskuvalukone

Ennen termistä analyysia tutkittava lisäaine 2 sekoitettiin polymeeriraaka-aineseen eri pitoisuuksilla. Tässä tutkimuksessa käytettiin polymeeriraaka-aineen ja lisäaineen 2 sekoittamiseen kaksiruuvisekoitinta eli DSM Xplore TM 5 cm³-minisekoitinta ja ruiskuvalukonetta. Kuvassa 9 on esitetty DSM Xplore TM 5 cm³-minisekoitin ja ruiskuvalukone.



Kuva 9. DSM Xplore TM 5 cm³-minisekoitin ja ruiskuvalukone (Valtonen, 2016b)

DSM-minisekoitin sisältää kaksi samansuuntaisesti pyörivää kartiomaista ruuvia, joiden pituus on 90 mm. Laitteen kapasiteetti on 5 cm³ ja maksimiprosessointilämpötila 400°C. Sekoittimeen syötettävät näytemassat vaihtelevat 2,7:stä 3,5:een mg. Materiaalia syötettiin laitteeseen syöttösuppilolla, johon laitettiin kerralla minisekoittimeen mahtuva määrä. Ennen materiaalin syöttämistä, ekstruuderit oli ensin lämmitettävä materiaalin sulamispistettä korkeampaan lämpötilaan ja laitteen moottori on käynnistettävä. Tässä koeksessa ekstruuderin lämpötilaksi asetettiin 210°C, mikä on lähellä kohdeyrityksen tuotannon prosessointilämpötilaa. Materiaali työnnettiin männän avulla suppilosta minisekoittimeen. Kun kaikki näytemateriaali oli syötetty laitteeseen, annettiin niiden sekoittua ekstruuderissa noin kahden minuuttia ajan. Sekoituksen jälkeen sula siirrettiin se-

koittimesta ruiskutusyksikköön, minkä jälkeen ruiskutusyksikkö kiinnitettiin ruiskuvalukoneeseen ja materiaali ruiskutettiin muottiin paineilmasynterillä avulla. Muotin irrotuksen, avauksen ja kappaleen poiston jälkeen muotti suljettiin ja asetettiin takaisin ruiskuvalukoneeseen uutta sykliä varten. Edellä mainitut toimenpiteet toteutettiin manuaalisesti. Ruiskutusyksikön maksimilämpötila on 400 °C ja maksimimuottilämpötila on 200 °C. Tässä työssä ruiskutusyksikön lämpötilaksi valittiin 225 °C ja muottilämpötilaksi 60 °C. (Valtonen, 2016b)

Laboratoriokokeissa lisäaineen 2 vaikutusta tutkittiin neljässä eri perusmateriaalissa. Käytettyjä perusmateriaaleja olivat: PP1, PP1:n ja kierrätysmateriaalin seos (kierrätysmateriaalia 30 m-%), PP1:n ja PP2:n seos (molempia 50 m-%), PP1 ja PP5:n seos (molempia 50 m-%). Näytteitä valmistettiin yhteensä 29 kappaletta, eri perusmateriaaleista ja eri lisäainepitoisuuksilla. Taulukossa 3 on näytteissä käytettyjen PP-raaka-aineiden sekä lisäaineen 2 massaprosenttiosuudet. Liitteessä 3 taulukossa 17 on esitetty yksityiskohtaisempi taulukko näytteistä 1 - 29, johon on koottuna lisäksi näytteiden kokonaismassat sekä lisäaineen 2 massat. Taulukkoon on laskettu jokaiselle näytteelle lisäaineen 2 massaprosenttiosuus seuraavalla kaavalla:

$$\text{massaprosenttiosuus} = m\% = \frac{\text{määritettävän aineen massa}}{\text{koko näytteen massa}} \times 100\% \quad (1)$$

Taulukko 6. Näytteiden 1 - 29 PP-laadut ja lisäaineen 2 massaprosenttiosuus

Näyte	PP-laadut	Lisäaineen 2 m-%	Näyte	PP-laadut	Lisäaineen 2 m-%
Näyte 1	PP1	0	Näyte 16	PP1+PP2	4,09
Näyte 2	PP1	0,25	Näyte 17	PP1+PP2	0
Näyte 3	PP1	0,50	Näyte 18	PP1+PP2	1,47
Näyte 4	PP1	0,75	Näyte 19	PP1+PP2	2,47
Näyte 5	PP1	1,02	Näyte 20	PP1+PP2	2,49
Näyte 6	PP1	1,23	Näyte 21	PP1+PP2	2,99
Näyte 7	PP1	1,50	Näyte 22	PP1+PP2	3,52
Näyte 8	PP1	2,09	Näyte 23	PP1+PP5	4,01
Näyte 9	PP1+ kierrätysmateriaali	0	Näyte 24	PP1+PP5	0
Näyte 10	PP1+ kierrätysmateriaali	1,50	Näyte 25	PP1+PP5	1,50
Näyte 11	PP1 + kierrätysmateriaali	2,02	Näyte 26	PP1+PP5	1,97
Näyte 12	PP1+ kierrätysmateriaali	2,45	Näyte 27	PP1+PP5	2,45
Näyte 13	PP1 + kierrätysmateriaali	3,00	Näyte 28	PP1+PP5	3,01
Näyte 14	PP1+ kierrätysmateriaali	3,58	Näyte 28	PP1+PP5	3,52
Näyte 15	PP1+ kierrätysmateriaali	4,09	Näyte 29	PP1+PP5	4,01

Lisäaineen 2 massaprosenttiosuus on suurempi näytteissä, joissa perusmateriaalina on PP 1:n lisäksi muitakin PP-laatuja. Tämä johtuu siitä, että nämä muut PP-laadut sisältävät kiteytymiseen vaikuttavia lisäaineita, jotka heikentävät toivottujen β -kiteiden muodostumista. Näissä näytteissä lisäaineen 2 massaprosenttiosuuden on oltava suurempi, jotta se pystyisi muodostamaan β -kiteitä näissä materiaaleissa. Lisäaineen 2 käyttöpitoisuuden ylärajaksi asetettiin 4,0 m-%, sillä tuotannossa tätä suuremmilla pitoisuuksilla kyseistä lisäainetta ei ole kannattavaa käyttää. Punnitut näytemateriaalit syötettiin vuorotellen DSM-minisekoittimeen, jossa ne sulivat ja sekoittuivat keskenään. Hyvin sekoittuneet ja sulaneet näytemateriaalit siirrettiin DSM-minisekoittimen suuttimesta ruiskutusyksikköön ja sitä kautta miniruiskuvalukoneen muottiin. Sekoitin tyhjennettiin aina ennen seuraavan näytemateriaalin syöttöä pitämällä suutinta auki, kunnes polymeerisulaa ei tullut ulos suuttimesta. Muotista poistetut jäähtyneet näytemateriaalit olivat vetosauvoja, joista valmistettiin myöhemmin näytteitä termistä analysointia varten.

4.5 Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri

Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetria (DSC, Differential Scanning Calorimetry) on terminen analyysimenetelmä, jota käytetään mittaamaan näytteessä tapahtuvien muutoksien sitomaa ja vapauttamaa lämpöä ja vertailemalla sitä referenssinäytteeseen. DSC:llä pyritään tulkitsemaan näytteessä tapahtuvia fysikaalisia tai kemiallisia muutoksia. DSC:n tärkeimpiä sovelluskohteita ovat lasisiirtymän, lasittumis- ja sulamislämpötilan määrittäminen, sekä kiteisyysasteen, ominaislämpökapasiteetin ja näytteen koostumuksen selvittäminen. Lisäksi sen avulla voidaan mm. seurata reaktioiden etenemistä, faasimuutoksia, veden absorptiota ja yhdisteen puhtautta. DSC-laitteisto ilmoittaa näytteen ja referenssin lämpötilan kasvattamiseksi vaadittavan lämpömäärän muutosta lämpötilan funktiona. Tässä työssä DSC:n avulla vertailtiin käytössä olevien PP-raaka-aineiden kiteisyysasteita ja kiteytymislämpötiloja sekä lisäaineen 2 vaikutusta β -kiteiden muodostumiseen eri pitoisuuksilla ja eri raaka-aineissa. (Netzsch n.d.; Sichina 2000)

Työssä käytettiin kokeellisessa osassa materiaaliopin laboratorion DSC-laitetta, Netzsch DSC 204 F1. Näytteitä voitiin tutkia lämpötiloissa -150 - 6000 °C. Laitteen lämmitys- ja jäähdytysnopeus oli valittavissa 0,001:stä 200:aan K/min. Laitteisto toimii nestetyyppi-jäähdytyksellä. Näyteastioina tässä työssä käytettiin 40 μ l alumiinipannuja. Ennen termistä analyysiä mitattavista näytteistä eli PP-granulaateista ja aikaisemmin valmistetuista vetosauvoista leikattiin 9 - 12 mg painoisia paloja. Näytepalat asetettiin astian keskelle siten, etteivät ne kosketa astian reunoja. Täytettyjen astioiden päälle asetetaan kansi, joka puristetaan astiaan kiinni siihen tarkoitetulla puristimella. Lopuksi kansiin puhkaistiin neulalla pieni reikä mahdollisen paineen tasaamiseksi ja näyteastiat olivat valmiita termistä analyysiä varten. Referenssinä mittauksissa käytettiin tyhjää näyteastiaa. Näyte- ja referenssiastiat sijoitettiin samaan uuniin, jolloin niillä oli yhteinen lämmönlähde.

Uunin lämpötilaa nostettiin vakiopaineessa tasaisella 10 °C/min nopeudella. Mittauksen aikana uuni syöttää astioille tasaisesti saman verran lämpöenergiaa ja laitteiston keraaminen anturi mittaa näyte- ja referenssiastioiden lämpötiloja. Kun näytteessä tapahtuu esimerkiksi faasimuutos, muuttuu upokkaiden lämpötilat eri nopeudella ja kun reaktio tai faasimuutos on ohi, niin niiden lämpötilat tasaantuvat jälleen. Lämpötilaerot ja niiden suuruus ja suunta kertovat muutoksen endo- tai eksotermisyydestä, ja reaktion loputtua lämpötilat tasaantuvat. Tietokone pystyy muuttamaan dT :n lämpövuoksi ajan funktiona $dq/dt = mW$ anturin kalibroituarvojen mukaisesti, jonka avulla mm. reaktioentalpia voidaan laskea. DSC-mittauksien avulla saatiin määritettyä näytteiden sulamislämpötila lämmityskäyrän endotermisen piikin huipusta. Näytteiden kiteytymislämpötila saatiin taas jäähdytyskäyrän eksotermisen piikin huipusta. Lisäksi endo- ja ekstormisten piikkien pinta-alasta laskettiin näytteiden sulamis- ja kiteytymisentalpian arvot (ΔH_m ja ΔH_c), (Netzsch n.d.; Sichina 2000)

Kiteisyysasteen määrittämiseen DSC-käyrästä tarvitaan PP:n täysin kiteytyneen (kiteisyysaste 100 %) näytteen sulamisentalpian arvo (ΔH_m^0), joka saadaan kirjallisuudesta.

Mitatun näytteen kiteisyysaste, X_c , saadaan määrittämällä DSC-käyrästä näytteen sulamiscalpian arvo (ΔH_m) ja jakamalla se täysin kiteytyneen näytteen sulamiscalpian arvolla alla esitetyn kaavan mukaisesti:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \quad (2)$$

Kirjallisuudesta saatu sulamiscalpian arvo PP:lle on, ΔH_m^0 , 209,0 J/g. (Netzsch n.d.; Sichina 2000; Arroyo & Lopez-Manchado 1997, s. 5589)

5. LABORATORIOKOKOKEIDEN TULOKSET

Tässä luvussa esitetään laboratorionkokeiden tulokset ja niiden tulkinta. Laboratorionkokeiden tarkoituksena oli selvittää lisäaineiden 1 ja 2 toimivuutta ja määrittää niiden oikeat käyttöpitoisuudet. Näiden pohjalta suunniteltiin tarkemmin tutkittavien lisäaineiden koeajot. Tässä kappaleessa esitellään termisen analyysin tuloksia eri PP-laaduille ja lisäainetta 2 sisältäville näytteille 1 - 29 sekä kerrotaan lisäaineen 1 vaikutusta laboratorionmittakaavaisen ekstruusiolaitteiston toimintaan.

5.1 Polypropeeniraaka-aineiden kiteisyysasteet

Terminen testaus toteutettiin kuudelle eri PP-ladulle, joiden DSC-mittausten tulokset on esitetty liitteessä 2. DSC-analyysillä vertaillaan näiden eri PP-laatuojen kiteisyysasteita ja -lämpötiloja sekä sulamis- ja jäähtymislämpötiloja. Mittaus aloitettiin lämmittämällä näytteet huoneenlämpötilasta (25 °C) 200 °C:seen 10 °C/min nopeudella näytteiden termisen historian tuhoamiseksi, jonka jälkeen ne jäädytettiin samalla nopeudella 40 °C:seen. Näytteiden sulamispisteet ja kiteisyysasteet tutkittiin vasta seuraavasta lämmityssegmentistä, joka toteutettiin myös lämmittämällä näytteet 10 °C/min nopeudella huoneen lämpötilasta (25 °C) 200 °C:seen. Liitteessä 2 on esitetty vain analysoinnin kannalta oleelliset käyrät eli ensimmäinen jäädytyskäyrä ja toinen lämmityskäyrä. Taulukossa 7 on mittaustulosten pohjalta esitetyt kiteisyysasteet ja kiteytymislämpötilat sekä kiteytymisentalpiat. Sulamis- ja kiteytymislämpötilat on saatu kuvaajien energiamuutosten huipusta. Näytteiden kiteisyysasteet saatiin laskettua sijoittamalla mittauksista saadut sulamisentalpian arvot kaavaan 2. Liitteessä 2 näytteiden kiteisyysasteet on valmiiksi laskettu kuvaajaan syöttämällä ohjelmaan kirjallisuudesta saatu sulamisentalpian arvo (209,0 J/g). (Arroyo & Lopez-Manchado 1997, s. 5589)

Taulukko 7. DSC-mittauksessa saadut kiteytymisasteet ja -lämpötilat eri homopolypropeeni laaduille

<i>Homopolypropeeni</i>	<i>Sulamislämpötila (°C)</i>	<i>Kiteisyysaste (%)</i>	<i>Kiteytymisentalpia (J/g)</i>	<i>Kiteytymislämpötila (°C)</i>
PP1	167,8	46,6 ± 1,6	-102,2	119,4
PP2	165,8	48,4 ± 1,6	-107,3	125,4
PP3	166,6	45,5 ± 1,0	-100,2	125,9
PP4	165,0	47,3 ± 1,2	-104,6	121,3
PP5	170,0	50,2 ± 1,3	-109,0	121,5
PP6	165,1	47,5 ± 1,0	-103,8	124,0

Mittaustuloksista nähdään, että eri PP-laatuojen sulamis- ja kiteytymislämpötilat vaihtelevat jonkin verran keskenään, minkä voidaan päätellä johtuvan niihin lisätyistä lisäaineista. Näistä PP-laduista PP3:lla on korkein sulamislämpötila ja PP1:llä, joka ei sisällä kiteytymiseen vaikuttavia lisäaineita, on alhaisin sulamislämpötila. Taulukosta 7 nähdään, että PP5:n kiteisyysaste on suurempi verrattuna muihin näytteisiin (50,2 %), ja PP3:lla taas pienin (45,5 %). PP5:tä seuraa järjestyksessä PP2, PP6, PP4 ja PP1. Kiteytymistä voidaan vertailla myös kiteytymisentalpian arvoilla, jolloin suurempi kiteytymisentalpian itseisarvo kertoo suuremmasta kiteisyysasteesta. Tässäkin PP5:llä on suurin kiteytymisentalpian itseisarvoarvo (-109,0 J/g), joka viittaa suurempaan kiteisyysasteeseen ja PP3:lla taas pienin kiteytymisentalpian itseisarvo (-100,2 J/g). Kiteytymisentalpioita vertailtaessa järjestys on pitkälti sama, mutta vain PP4 ja PP6 vaihtavat paikkaa. Niille lasketut kiteisyysasteet ovat kuitenkin hyvin lähellä toisiaan, ja järjestyksen muuttuminen on vielä sallituissa virherajoissa.

Teorian mukaan PP:n korkeammalla kiteytymislämpötilalla saavutetaan suurempi kiteisyysaste, sillä kiteytyminen käynnistyy jo aiemmin korkeammassa lämpötiloissa. Kiteytymislämpötiloja tarkasteltaessa huomataan niiden olevan hieman ristiriidassa teorian kanssa, kuten jo aikaisemmin luvussa 3.7 mainittiin. Taulukosta 7 nähdään, että PP3:n kiteytymislämpötila on korkein eli sen kiteytyminen käynnistyy jo muita PP-laatuja aiemmin. Mittaustuloksista nähdään PP3:n kiteisyysasteen jäävän muita laatuja pienemmäksi. Eli voidaan todeta, että PP3:n korkeammalla kiteytymislämpötilalla ei saavuteta korkeampaa kiteisyysastetta.

5.2 Lisäaineen 1 vaikutus prosessointiin

Lisäaineen 1 laboriotestaus toteutettiin Extrudex yksiruuviektruuderilla. Testauksessa käytettiin raaka-aineena PP1:ä ja prosessointilämpötilaksi valittiin 200 °C. Polymeerisulan todelliset lämpötilat vaihtelivat 197 - 198 °C testin aikana. Ruuvinpyörimisnopeudeksi (rpm) asetettiin 12 rpm. Testin alussa mitattiin puhtaan PP:n painetta, jonka jälkeen laite pinnoitettiin lisäämällä raaka-aineseokseen 20 m-% lisäainetta 1. Pinnoituksen jälkeen lisäainetta 1 lisättiin 1,5 massaprosenttia ja muut parametrit pidettiin samana, jonka jälkeen mitattiin paineen arvot 20 minuutin kuluttua. Mittauslaitteisto tallensi viisi peräkkäistä painearvoa kahdella eri paineanturilla ja näistä laskettiin keskiarvo. Sama toistettiin laskemalla lisäaineen 1 pitoisuus ensin 1,0 m-%:iin ja lopuksi 0,5 m-%:iin ja odotettiin 20 minuuttia kummankin pitoisuuden laskun jälkeen ennen kuin mitattiin painearvot. Taulukossa 8 on esitetty mitattujen paineiden keskiarvot kahdella eri paineanturilla, P_1 ja P_2 , sekä niiden erotus ΔP ja painehäviö kahden anturin välillä. Painehäviö voidaan laskea kaavan 3 mukaan.

$$\text{painehäviö (\%)} = \frac{P_1 - P_2}{P_1} \times 100\% \quad (3)$$

Taulukko 8. Kahdella eri paineanturilla mitatut paineen arvot ja niiden erotus sekä painehäviöt

Lisäaine 1 massaprosenttiosuus seoksessa (m-%)	P_1 (bar)	P_2 (bar)	ΔP (bar)	Painehäviö (%)
0	215,3	126,1	89,2	41,4
20,0 (pinnoitusvaihe)	190,7	117,1	73,5	38,5
1,5	205,7	122,6	83,1	40,4
1,0	205,7	122,7	83,1	40,4
0,5	207,5	123,3	84,2	40,6

Taulukosta 8 nähdään, että lisäaineella 1 molemmat P_1 ja P_2 paineet laskevat; P_1 laskee 2,5 % ja P_2 4,5 %. Lasketuista painehäviöistä nähdään, että lisäaineella saadaan painehäviötä laskettua 41,4 %:sta 40,4 %:iin. Tämän mittauksen perusteella prosessoinnin apuaineen riittävä käyttöpitoisuus PP1:n kanssa on noin 1,0 m-%, sillä painehäviö on sama pitoisuuden ollessa 1,5 m-%. Lisäaineen 1 pitoisuuden laskiessa 0,5 m-%:iin nähdään, että painehäviö kasvaa hieman suuremmaksi. Laitteen pinnoituksen aikana saavutetaan suhteellisen pieni painehäviö, mikä johtuu siitä, että prosessoinnin apuaine on sidottuna polyteenikantajaan, jonka viskositeetti on PP:tä pienempi.

5.3 Lisäaineen 2 vaikutus kiteisyyteen

DSM:llä ja miniruiskuvalukoneella valmistettujen näytteiden 1 - 29 DSC-mittauksissa saadut tulokset on esitetty liitteessä 4. Näytteiden 1 - 29 lisäaine 2 pitoisuudet näkyvät liitteessä 3 taulukossa 17. Mittaus aloitettiin lämmittämällä näytteet huoneenlämpötilasta (25 °C) 200 °C:seen 10 °C/min nopeudella ja pidettiin 200 °C:ssa viiden minuutin ajan. Näin saatiin terminen historia tuhottua ja jäähtymiskäyrästä voitiin seurata, vaikuttaako lisäaine 2 näytteen kiteytymiseen. Lopuksi näytteet jäähdytettiin huoneenlämpötilaan (25°C) samalla nopeudella eli 10 °C/min. DSC-mittauksilla selvitettiin, muodostuuko näytteisiin β -kiteitä. Koska β - ja α -kidemuodoilla on eri sulamislämpötilat, kaksi sulamispiikkiä sulamiskäyrässä kertoo näytteen sisältävän molempia kidemuotoja. Lisäksi vertailemalla DSC-mittausten jäähdytyskäyriä selvitettiin oikeat käyttöpitoisuudet lisäaineelle 2 eri raaka-aineseoksissa.

Taulukko 9. Näytteiden 1 - 29 DSC-käyristä kootut kiteisyysasteet ja β -kiteiden osuus sekä sulamis- ja kiteytymislämpötilat

Näyte	Kiteisyysaste (%)	β -kiteiden osuus (%)	Sulamislämpötilat (°C)	Kiteytymislämpötila (°C)
Näyte 1	44,7 ± 2,8	0	168,6	116,7
Näyte 2	43,0 ± 0,4	0,9 ± 0,06	169,1	120,9
Näyte 3	42,6 ± 0,9	2,7 ± 0,2	169,0	122,0
Näyte 4	45,0 ± 3,6	2,2 ± 0,12	169,3	123,1
Näyte 5	43,3 ± 0,5	6,0 ± 0,32	169,3	122,6
Näyte 6	46,7 ± 4,3	2,0 ± 0,01	170,2	121,3
Näyte 7	44,3 ± 2,9	0,7 ± 0,16	169,2	122,6
Näyte 8	42,2 ± 4,5	0	168,9	122,7
Näyte 9	44,0 ± 5,0	0	167,5	121,1
Näyte 10	41,4 ± 3,2	0	168,0	122,8
Näyte 11	39,5 ± 3,8	0,2 ± 0,06	169,2	122,0
Näyte 12	41,0 ± 3,3	0,13 ± 0,01	168,2	123,2
Näyte 13	40,2 ± 2,8	1 ± 0,04	168,9	123,3
Näyte 14	42,5 ± 3,0	1,2 ± 0,09	169,0	122,7
Näyte 15	40,8 ± 2,5	0,2 ± 0,01	157,7	122,8
Näyte 16	44,3 ± 1,2	0	166,7	124,6
Näyte 17	45,3 ± 2,8	0	167,0	124,8
Näyte 18	42,7 ± 2,5	0	166,5	125,3
Näyte 19	44,6 ± 2,9	0	166,8	125,1
Näyte 20	44,8 ± 3,2	0	167,1	124,9
Näyte 21	43,1 ± 1,2	0	166,2	123,8
Näyte 22	45,1 ± 1,8	0	167,1	124,5
Näyte 23	45,0 ± 3,9	0	169,3	122,9
Näyte 24	41,9 ± 4,1	0	169,1	122,8
Näyte 25	41,9 ± 4,0	0	169,2	123,2
Näyte 26	44,6 ± 4,8	0,3 ± 0,10	169,1	124,1
Näyte 27	43,0 ± 4,0	0,1 ± 0,01	169,1	123,4
Näyte 28	44,4 ± 4,1	0	169,6	123,1
Näyte 29	44,4 ± 4,0	0	168,9	123,7

DSC-mittauksista nähdään, että merkittävin tulos kyseisen lisäaineen kanssa saavutetaan näytteessä 5, kun PP-raaka-aineena on ainoastaan PP1 ja lisäaineen 2 pitoisuus 1,0 m-%. Mittaustulosten perusteella voidaan todeta, että lisäaine 2 vaikuttaa parhaiten PP1:n kanssa eli näytteissä 1 - 8. Nähdään, että lisäaine 2 vaikuttaa jo pienilläkin pitoisuuksilla näissä näytteissä. Tuloksista huomataan, että lisäaineen 2 vaikutus heikkenee, kun sen pitoisuus kasvaa 1,0 m-%:a suuremmaksi. Esimerkiksi näytteessä 8 on paljon pienempi määrä β -kiteitä kuin näytteessä 3. Tämä ilmiö voidaan selittää lisäaineen 2 partikkeleiden agglomeroitumisella keskenään sen pitoisuuden kasvaessa. Jäähdytyskäyristä nähdään, että lisäaineen 2 lisäys kasvattaa myös hieman kiteytymislämpötiloja.

Näytteissä 9 - 15 perusmateriaalina on PP1:n ja kierrätysmateriaalin seos. Mittaustuloksista huomataan, että lisäaineen 2 vaikutus ei ole yhtä voimakas kierrätysmateriaalin läsnä ollessa. Tässä seoksessa merkittävin β -kiteen aiheuttama sulamispikki on havaittavissa näytteessä 14 eli siinä saavutetaan korkein β -kidepitoisuus. Mittaustuloksista voidaan päätellä, että kierrätysmateriaalin läsnä ollessa parhaimman tuloksen saavuttamiseksi lisäainetta 2 on lisättävä seokseen 3,5 m-%.

Näytteiden 16 - 22 DSC-käyristä nähdään, että β -kiteitä ei esiinny millään pitoisuudella PP1:n ja PP2:n seoksessa. Tästä voidaan todeta, että β -kiteiden muodostuminen estyy PP2:n läsnä ollessa. PP2 sisältää lisäaineita, jotka vaikuttavat PP:n kiteytymiseen ja estävät lisäaineen 2 toimintaa. Näin ollen lisäainetta 2 ei ole kannattavaa käyttää PP5:ä sisältävässä seoksessa.

PP1:n ja PP5:n seoksen eli näytteiden 22 - 29 DSC-käyristä nähdään, että lisäaineen 2 lisäys ei tässäkään seoksessa synnytä merkittävästi β -kiteitä. Vertailemalla lisäainetta 2 sisältämättömän näytteen (näyte 23) ja n. 2,0 m-% lisäainetta 2 sisältävän näytteen (näyte 26) sulamiskäyriä nähdään, että lisäaineella on hyvin pieni vaikutus seoksessa. Näytteiden sulamiskäyristä huomataan, että lisäaineen lisäyksen jälkeen sulamiskäyrä on epätasaisempi. Lisäaineen 2 vaikutus tähän seokseen on kuitenkin hyvin pieni eikä riitä muodostamaan näytteisiin riittävästi β -kiteitä. Tämän perusteella voidaan todeta, että lisäaineen käytöllä ei saavuteta merkittäviä tuloksia seoksessa, joka sisältää PP5:a.

5.4 Laboratoriokokeiden johtopäätökset

Eri PP-laaduille tehdyistä DSC-mittauksista nähtiin, että niiden kiteisyysasteet vaihtelivat 45-50 %. Mittauksien perusteella voidaan todeta, että tavoiteltaessa mahdollisimman korkeaa kiteisyysastetta PP5 on paras vaihtoehto. Näistä PP-laaduista PP3:lla on alhaisin kiteisyysaste.

Laboratoriotestien perusteella lisäaineen 1 koeajoissa käyttöpitoisuudeksi asetettiin 1 m-%. Laboratoriomittakaavan ekstruusiolaitteiston testissä raaka-aineena käytettiin ainoastaan PP1:ä ilman lisä-, väri- tai täyteaineita, jotka saattavat raapia prosessoinnin apuaineen muodostaman ”pinnoitteen” ekstruusiolaitteiston sisäpinnasta. Koeajoissa valmistettavan tuotteen raaka-aineseoksessa on PP1:n lisäksi muitakin PP-laatuja ja lisäaineita. Koeajojen aikana on huomioitava, että muilla lisäaineilla saattaa olla merkittävä vaikutus lisäaineen 1 tarvittavaan käyttöpitoisuuteen.

Lisäaineen 1 laboratoriokokeista saadut muutokset painehäviöön eivät ole tällä laitteella kovin suuret, mutta kyseisen laitteiston rakenne on paljon yksinkertaisempi verrattuna tuotannossa käytettävän laitteiston rakenteeseen. Näin ollen lisäaineen 1 vaikutus laboratoriotesteissä saattoi jäädä todennäköisesti pienemmäksi verrattuna tuotannon laitteistossa saavutettaviin etuihin. Lisäaineen 1 vaikutus selviää paremmin koeajojen yhteydessä.

DSC-mittausten perusteella nähtiin lisäaineen 2 vaikuttavan parhaiten PP1:ssä, kun käyttöpitoisuus on 1 m-%. Lisäaine 2 vaikuttaa myös seokseen, jossa on PP1:ä ja kierrätysmateriaalia, kun sen käyttöpitoisuus on n. 3,6 m-%. Kierrätysmateriaali kuitenkin heikensi lisäaineen toimintaa, ja tässä seoksessa syntyneiden β -kiteiden määrä jää pienemmäksi. Näiden tulosten pohjalta valittiin lisäaine 2 koeajettavaksi kahdessa eri materiaalissa. Ensin PP1:ssä 1,0 m-%:n käyttöpitoisuudella ja tämän jälkeen kierrätysmateriaalin ja PP1:n seoksessa 3,5 m-%:n käyttöpitoisuudella. Teollisuudessa 3,6 m-%:n annostus on hanakalaa, minkä takia lisäaineen 2 annostukseksi valittiin 3,5 m-%.

Lisäksi laboratorionkokeissa minisekoittimella ja ruiskuvalukoneella vetosauvoja valmistettaessa havaittiin lisäaineen 2 värjäävän vetosauvoja valkoiseksi. Tämä näkyi erityisesti niissä näytteissä, jotka valmistettiin neitseellisestä PP:stä. Lisäaineen värjäysominaisuutta tulisi hyödyntää valmistettaessa valkoisia tuotteita, jolloin valkoisen väriaineen käyttöä voisi vähentää.

Lisäainetta 2 vastaava lisäaine oli ollut aiemmin yrityksen käytössä. Sen käytöstä luovuttiin myöhemmin, koska lisäaineella saavutetut tulokset huonontuivat. Laboratorionkokeiden perusteella tämän voidaan päätellä johtuvan kahdesta eri syystä: joko lisäainetta oli käytetty väärillä käyttöpitoisuuksilla tai sitä oli käytetty yhdessä sen toimintaa heikentävien PP-laatujen kanssa. Tuloksista nähtiin, että lisäaine menettää vaikutuksensa liian suurilla sekä liian pienillä pitoisuuksilla. Lisäksi tiettyjen PP-laatujen läsnä ollessa lisäaine 2 menetti täysin tehokkuutensa. Tästä johtuen lisäaineen 2 tehokkaan ja hyödyllisen käytön kannalta on oleellista, että sitä käytetään oikeiden materiaalien kanssa ja optimikäyttöpitoisuuksilla.

6. TEOLLISET KOEAJOT

Laboratoriokokeiden pohjalta laadittiin koeajosuunnitelma lisäaineen 1 ja lisäaineen 2 testaamiseksi kohdeyrityksen tuotteissa. Valittujen lisäaineiden testaamista varten suoritettavien koeajojen suunnitelmat laadittiin kahden eri palaverin aikana. Näissä palavereissa muodostettiin testimatriisit, joiden avulla tuloksia pystytään vertailemaan toisiinsa ja päätettiin mitä eri vaiheita lisäaineiden testaamiseen tarvitaan. Aluksi täytyi määrittää muuttujat, joita vaihdetaan testien edetessä. Samanaikaisesti pyritään pitämään muut ajo-parametrit koeajojen aikana samoina, jotta prosessimuuttujat saataisiin minimiin. Lisäksi päätettiin, mitä laitteistoja koeajoissa käytetään ja mitä tuotetta valmistetaan. Palavereissa suunniteltiin koeajojen aikataulut ja tapa valmistaa raaka-aineseokset koeajoja varten. Näihin koeajosuunnitelmiin päädyttiin ottaen huomioon järkevä ajankäyttö sekä tuote, johon on hyödyllistä käyttää tutkittavia lisäaineita. Tutkittavien lisäaineiden koeajot tehdään toisistaan erillisinä eri koneilla ja eri tuotteilla. Tämän luvun alussa esitellään palavereissa päätetyt koeajosuunnitelmat tutkittavien lisäaineiden testaamista varten, jonka jälkeen esitellään koeajojen aikana tehtyjä havaintoja ja tuloksia. Luvun 6.2. alussa esitellään laitteet ja testimenetelmät, joita käytetään lisäaineen 2 koeajossa valmistettujen rasioiden testaamiseen. Tämän luvun lopussa esitetään koeajojen tuloksista tehdyt johtopäätökset.

6.1 Lisäaineen 1 koeajot

Lisäaineen 1 testausta varten oli käytettävä lisäainevalmistajan ohjeistuksen perusteella hyvin puhdistettua ekstruusiolaitteistoa, jotta kyseinen lisäaine pystyisi ns. pinnoittamaan laitteiston sisäpinnan riittävän hyvin. Tästä johtuen koeajot päätettiin suorittaa kahdella eri koneella, joista toinen on uudempi ja puhdistettu ennen koeajoa ja toinen taas vanhempi, jota ei puhdisteta ennen koeajoa. Tarkoituksena on vertailla, miten prosessoinnin apuaine toimii, kun sitä käytetään sekä siistillä uudella laitteistolla että vanhalla kulu-neemmalla laitteistolla. Uudemmassa levykoneessa selvitetään, voidaanko koneen nopeutta nostaa ilman, että koneen lämpötilat, paineet ja ruuvin sekä sulapumpun kuormitus kasvavat liian suuriksi. Vanhemman levykoneen ongelmana ovat prosessoinnin aikana liian korkealle nousevat paineet ja lämpötilat, joita pyritään laskemaan lisäaineen 1 avulla.

Lisäaineen 1 koeajossa testataan tarkemmin lisäaineen vaikutusta eri parametreihin levyn valmistuksen aikana. Koeajon aikana seurataan ekstruusioprosessin ajoparametreja ja kirjataan ylös kaikki tehdyt muutokset. Jälkeenpäin tehtävästä lämpömuovauksesta ja mahdollisesta painatuksesta kerätään vain havaintoja, kuten tuotteen muotoutumisesta ja painoväriin tarttumisesta, jotta nähtäisiin vaikuttaako lisäaine 1 valmistetun levyn ominai-

suuksiin. Koeajo aloitetaan ensin ilman lisäainetta 1 ja kirjataan laitteiston kaikki ajoparametrit ylös. Näitä ajoparametreja ovat: paine, lämpötila, ratanopeus, ruuvin ja sulapumpun pyörittämiseen tarvittavan sähkövirran suuruus, sekä ruuvin ja sulapumpun kierrosnopeudet. Lisäaineen 1 syöttö aloitetaan ensin korkealla pitoisuudella (20 m-%), minkä aikana lisäaineen on tarkoitus päällystää laitteiston sisäpinta. Tähän arvioitiin kuluvan aikaa n. 15 - 20 min. Pinnoitusvaiheen jälkeen lisäaineen 1 pitoisuus lasketaan 1 m-%, joka arvioitiin oikeaksi käyttöpitoisuudeksi laboratorioskokeiden perusteella. Tämän jälkeen kirjataan ylös laitteiston ajoparametrit. Paineen pysyessä stabiilina vähintään tunnin nostetaan ruuvin kierrosnopeuksia ja seurataan laitteiston ajoparametreja vielä seuraavat kaksi tuntia.

6.1.1 Koeajo 1.1

Lisäaineen 1 ensimmäinen koeajo toteutettiin suhteellisen uudella ja puhdistetulla ekstruuderilla. Testejä varten valmistettiin levyä levykonelinjastolla ilmaharjaustekniikalla, sillä tuote oli liian ohut, jotta olisi mahdollista käyttää nippiä. Myöhemmässä vaiheessa levystä valmistettiin syvävetokoneessa kansia, joihin painettiin kuvio painokoneella. Levyn muotoutumisesta ja painatuksesta kerättiin vielä havaintoja, jotta voidaan arvioida vaikuttaako lisäaine 1 tuotteen muotoutumiseen ja painatukseen, vaikka sen on tarkoitus vaikuttaa ainoastaan ekstruuderissa. Koeajo aloitettiin ilman lisäainetta 1 tavallisilla ajoparametreilla, minkä aikana tarkkailtiin ja kirjattiin laitteiston normaalit ajoparametrit ylös. Näitä aloitusparametreja käytetään vertailuarvoina, lisäaineen 1 vaikutuksen tutkimiseen. Lisäaineen 1 annostus aloitettiin korkealla pitoisuudella, eli 2 m-%, laitteiston pinnoittamista varten. Pinnoitus kesti noin puoli tuntia, jonka jälkeen paineessa ei tapahtunut enää muutoksia. Paineet laskivat pinnoituksen aikana n. 10 % (76 baarista 68 baariin). Pinnoituksen aikana huomattiin, että levy kaventui leveyssuunnassa ja sen reunat paksuntuivat verrattuna lähtötilanteeseen. Pinnoituksen jälkeen lisäaineen 1 käyttöpitoisuus laskettiin yhteen massaprosenttiin, minkä jälkeen levy palasi taas alkuperäisiin mittoihinsa. Taulukossa 10 on esitetty koeajon eri vaiheiden aikana tehdyt muutokset ja niitä vastaavat ajoparametrit.

Taulukko 10. Ajoparametrit prosessoinnin apuaineen koeajon eri vaiheiden aikana

Ajoparametrit	Aloitus: ei lisäainetta	Pinnoitus: lisäainetta 20 m-%	Lisäaineen pitoisuus 1 m-%				
			Ei muutoksia ajoparametreihin	Nopeuden nosto n. 10 %	Nopeuden lasku alkuperäiseen	Lämpötilojen lasku 5 °C	Lämpötilojen nosto alkuperäiseen
Paine (bar)	74,0 - 76,0	67,0 - 69,0	70,0 - 72,0	70,0 - 72,0	70,0 - 72,0	72,0 - 74,0	74,0 - 76,0
Ruuvipyörimisnopeus (rpm)	206,0	199,0	204,0	236,0	207,0	209,0	207,0
sulapumpun pyörimisnopeus (rpm)	67,5	67,5	67,5	75,2	67,5	67,5	67,5
Ruuvin sähkövirta (A)	148,0 - 155,0	141,0 - 148,0	141,0 - 150,0	148,0 - 155,0	141,0 - 150,0	145,0 - 153,0	145,0 - 153,0
Sulapumpun sähkövirta (A)	8,6	7,1	8,0	8,2	8,0	8,2	8,3
Massan lämpötilat T₁ ja T₂ (°C)	T ₁ =244,0 T ₂ =246,0	T ₁ =240,0 T ₂ =242,0	T ₁ =245,0 T ₂ =245,0	T ₁ =245,0 T ₂ =247,0	T ₁ =244,0 T ₂ =245,0	T ₁ =238,0 T ₂ =242,0	T ₁ =243,0 T ₂ =244,0
Ratanopeus (m/min)	15,7	15,7	15,7	16,7	15,0	15,4	16,0

Pinnoitusvaiheen aikana paine putosi noin 7 bar. Pinnoitusvaiheen jälkeen laskettiin lisäaineen 1 käyttöpitoisuus 1 m-% ja tuotetta ajettiin noin tunnin ajan alkuperäisillä ajoparametreilla, jonka jälkeen kirjattiin tulokset taulukkoon. Taulukosta 10 nähdään, että prosessoinnin apuaine laskee ekstruuderin painetta n. 5 % aloitusilanteeseen verrattuna. Lisäksi ruuvin ja sulapumpun virrat laskivat, mikä mahdollistaa nopeuden noston.

Seuraavaksi nostettiin ruuvin pyörimisnopeutta n. 10 %. Taulukosta 10 nähdään, että nopeuden nosto ei vaikuta paineeseen, mutta ruuvin sekä sulapumpun pyörittämiseen tarvittavan sähkövirran arvot nousivat hieman. Ruuvin sähkövirran arvo nousee takaisin lähtötilanteeseen, kun taas sulapumpun sähkövirran arvo jää hieman pienemmäksi kuin mitä se oli lähtötilanteessa. Nopeudet jouduttiin kuitenkin laskemaan hetken päästä takaisin alkuperäisiin, sillä levyn pinnalle muodostui raitoja ja levyn laatu huonontui. Levyn pinnalle muodostuneita raitoja olisi ollut mahdollista ehkäistä, jos levyä olisi valmistettu ilmarajaustekniikan sijaan nipillä. Tämän perusteella voidaan todeta, että lisäaineen 1 avulla on mahdollista nostaa nopeutta ja samanaikaisesti laskea paineita, sekä sulapumpun pyörittämiseen tarvittavaa sähkövirtaa. Toisaalta laitteiston parametrien perusteella nopeuden nostaminen vielä korkeammaksi olisi mahdollista.

Seuraavaksi laskettiin vyöhykkeiden lämpötiloja 5 °C sen jälkeen, kun nopeudet olivat laskeneet takaisin alkuperäisiin. Taulukosta 10 nähdään, että paine ja sulapumpun ankkurivirta nousivat alkuperäisiin arvoihinsa. Lämpötilat jouduttiin kuitenkin nostamaan takaisin alkuperäisiin noin puolen tunnin päästä, sillä levyssä huomattiin sulamattomia partikkeleita. Tästä voidaan päätellä, että kyseisessä levykoneessa lämpötilat eivät nouse liian korkeiksi, joten alkuperäisiä lämpötiloja ei tarvitse laskea.

Koeajon loppupuolella lämpötilojen laskun jälkeen (pinnoitusvaiheesta oli kulunut neljä tuntia) paine nousi jälleen samaksi kuin lähtötilanteessa sekä ruuvin ja sulapumpun ankkurivirrat nousivat myös, vaikka jäivät hieman pienemmiksi. Tästä voidaan päätellä, että 1 m-% annostus oli liian pieni ylläpitämään lisäaineen 1 muodostamaa pinnoitetta. Tämä todennäköisesti johtui muista käytetyistä lisäaineista, jotka saattavat ”raapia” pinnoitetta irti.

Valmistetut levyrollat säilytettiin välivarastossa neljän vuorokauden ajan, jonka jälkeen niistä muotoiltiin kansia syvävetokoneella. Valmistettuihin kansiin painettiin kuvat painokoneella. Kerättyjen havaintojen perusteella koeajossa valmistettujen levyrollien muotoilussa ja painatuksessa ei ilmennyt poikkeavuuksia verrattuna ilman lisäainetta 1 valmistettuihin levyrolliin. Tämän perusteella voidaan todeta, että lisäaine 1 ei vaikuta tuotteen jälkityöstöön.

6.1.2 Koeajo 1.2

Toisessa koeajossa valmistettiin kolmikerroslevyä koekstruusiolinjastolla, jossa on yhteensä viisi ekstruuderia. Kolmikerroslevyn eri kerroksissa käytetään samaa raaka-aineseosta kuin ensimmäisen koeajon levyssä eli tuotteiden raaka-ainepohjat ovat samoja molemmissa koeajoissa. Koekstruusiolinjaston ekstruuderit on nimetty aakkosjärjestyksessä A, B, C, D ja E, ja tässä koeajossa käytetään vain kolmea niistä. Levyn keskikerros valmistuu suurimmalla eli A-ekstruuderilla, sekä levyn ylä- ja alapinnat valmistuvat B- ja C-ekstruudereilla. Näistä erityisesti A- ja C-ekstruuderit ovat aiheuttaneet suurimpia haasteita laitteiston käytön aikana. A-ekstruuderin tiedetään olevan näistä likaisin, sillä sitä käytetään yleisemmin haasteellisimpien materiaalien valmistukseen. Liian korkealle nousevat paineet ja lämpötilat aiheuttavat ongelmia C-ekstruuderissa käytön aikana. Tässä koeajossa tarkoituksena on selvittää, laskeeko lisäaine 1 C-ekstruuderin paineita ja lämpötiloja sekä mikä on sen vaikutus likaisessa A-ekstruuderissa. Ensimmäisessä koeajossa huomattiin, että 1 m-%:n käyttöpitoisuus ei ollut riittävä ylläpitämään lisäaineen 1 muodostamaa pinnoitusta. Tästä johtuen toisessa koeajossa apuaineen käyttöpitoisuus päätettiin nostaa 1,5 m-%:iin. Koeajo aloitettiin lisäaineen 1 annostuksella laitteiston pinnoittamista varten. Koneen pinnoitusvaiheen aikana valmistetussa levyssä esiintyi satunnaisesti mustia pisteitä, joiden määrä lisääntyi pinnoitusvaiheen jälkeen. Syynä tähän oli, että lisäaine 1 irrotti koneen sisäpinnalta epäpuhtauksia, jotka kertyivät ensin sihtipakkaan ja sieltä lopputuotteeseen. Tästä johtuen koeajoa ei voitu jatkaa suunnitelmien mukaisesti ja lisäaineen 1 annostus lopetettiin noin tunnin kuluttua. Taulukossa 11 on esitetty A-, B- ja C-ekstruudereille koeajojen aikaiset parametrit.

Taulukko 11. Ajoparametrit A-, B- ja C-ekstruudereille prosessoinnin apuaineen koeajon aikana

<i>Ajoparametrit</i>	<i>Aloitus: ei lisäainetta</i>			<i>Pinnoitus: lisäaineen pitoisuus 20 m-%</i>			<i>Lisäaineen pitoisuus 1,5 m-%</i>		
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
<i>Massan paine (bar)</i>									
<i>1. ennen sihtiä</i>	80,7	82,8	195,2	84,7	77,2	150,1	97,0	79,7	182,1
<i>2. ennen sulapumppua</i>	58,9	60,3	182,3	62,3	59,4	147,8	73,3	59,4	171,0
<i>3. sulapumpun jälkeen</i>	199,5	174,8	106,2	179,8	136,5	88,1	191,4	172,1	100,5
<i>Ruuvien pyörimisnopeus (rpm)</i>	165,9	138,7	93,3	159,6	147,5	93,3	150,1	139,6	93,3
<i>Sulapumpun pyörimisnopeus (rpm)</i>	48,1	55,5	-	48,0	55,5	-	48,1	55,5	-
<i>Ruuvien kuormitus maksimista (%)</i>	35,7	13,5	11,0	34,9	13,0	9,3	35,0	13,4	10,2
<i>Sulapumpun kuormitus maksimista (%)</i>	39,9	23,7	-	34,3	17,8	-	35,7	24,2	-
<i>Massan lämpötila (°C)</i>	247,4	251,2	271,0	246,7	251,5	268,0	247,7	251,7	271,2

Aloitusparametrit ennen lisäaineen 1 pinnoitusvaihetta on kirjattu taulukkoon 11. Pinnoitusvaiheen aikana lisäainetta 1 annosteltiin jokaiselle ekstruuderille 20 m-%. Nähdään, että pinnoitusvaiheen aikana C-ekstruuderin paineet laskevat merkittävästi. Paine ennen sihtiä laskee jopa n. 23 %. B-ekstruuderissa ainoastaan sulapumpun paine laskee merkittävästi jopa n. 22 %. Pinnoitusvaiheen aikana huomiota herättävää oli, että A-ekstruuderin paineet ennen sihtiä ja ennen sulapumppua nousevat pinnoitusvaiheen aikana. Tämän voidaan päätellä johtuvan siitä, että lisäaine 1 irrotti A-ekstruuderin sisäpinnan epäpuhtaudet, jotka kertyivät sihtipakkaan ja kasvattavat painetta ennen sihtiä ja sulapumppua. Osa irronneista epäpuhtauksista pääsivät sihtipakasta myös tuotteeseen, jotka näkyivät valmistetussa levyssä mustina pisteinä.

Pinnoitusvaiheen jälkeen lisäaineen 1 annostus laskettiin 1,5 m-%:iin. Pian tämän jälkeen koeajo keskeytettiin ja lisäaineen 1 annostus lopetettiin levyssä esiintyvien mustien pisteiden takia. Taulukosta 11 nähdään, että A-ekstruuderin paineet nousevat jopa 21 %:a aloitustilanteeseen nähden, mikä voidaan perustella sihtipakan likaantumisella. Tästä voidaan päätellä, että lisäainetta 1 kannattaa käyttää puhdistetussa laitteistossa. Lisäksi pinnoitusvaiheen aikana merkittävästi laskeneet B- ja C-ekstruudereiden paineet nousevat pinnoitusvaiheen jälkeen, mutta jäävät kuitenkin lähtötilanteen arvoja pienemmiksi.

6.2 Lisäaineen 2 koeajot

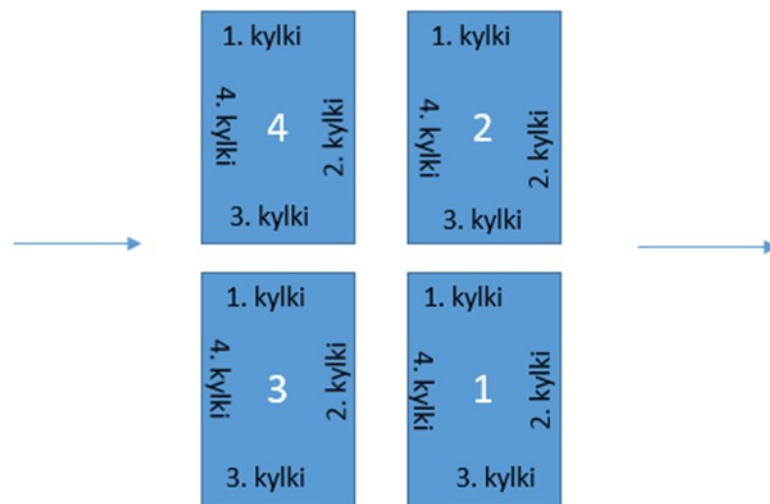
Lisäaineen 2 koeajossa valmistettiin rasioita laitteistolla, jossa ekstruusio ja lämpömuovaus toteutettiin niin sanotulla *inline*-koneella. *Inline*-koneessa laitteistot on sijoitettu fyysisesti peräkkäin siten, että ekstruusiossa valmistettu levy syötetään heti lämpömuovauslaitteistoon ilman väliaikaista säilytystä. Lisäaineen 2 koeajo sisältää useamman eri vaiheen. Koeajojen aikana tarkoituksena on kasvattaa koneen iskunopeuksia lisäaineen 2 lisäämisen jälkeen portaittain. Lisäksi lisäaine 2 vaatii, että jäähdytystelojen lämpötilat ovat mahdollisimman korkeat vaikuttaakseen riittävän tehokkaasti, joten telojen lämpötilat nostetaan alkuperäisestä niin korkealle kuin käytössä olevalla laitteistolla on mahdollista. Tämän hetkiset iskunopeudet kyseiselle tuotteelle ovat n. 10 iskua/min. Koeajojen aikana suunnitelmassa on kasvattaa iskunopeudet ensin tavoitenopeuteen eli 12 iskua/min ja siitä ylöspäin. Tavoitteena päästä on 14 iskua/min nopeuteen. Koeajon ensimmäisessä vaiheessa kerätään referenssinäytteet. Referenssinäytteiksi otetaan alkuperäisillä prosessointiparametreilla valmistetut rasiat, jotka eivät sisällä lisäainetta 2. Toisessa vaiheessa lisätään raaka-aineseokseen lisäainetta 1 m-% ja näytteet kerätään raaka-aineseoksen tasoituttua. Tarkoituksena on nostaa iskunopeuksia portaittain 1 iskua/min kerralla aina nopeuteen 14 iskua/min asti. Näytteitä kerätään jokaisen onnistuneen nopeuden noston jälkeen.

Koeajon viimeisessä vaiheessa raaka-aineseokseen lisätään kierrätysmateriaalia ja nostetaan lisäaine 2:n pitoisuus 3,5 %:iin. Odotetaan jälleen, että raaka-aineseos tasoittuu,

jonka jälkeen kasvatetaan iskunopeutta samalla tavoin kuin edellisessäkin vaiheessa mahdollisesti aina nopeuteen 14 iskua/min. Jokaisen noston jälkeen seurataan tilannetta jälleen vähintään puoli tuntia, minkä jälkeen kerätään näytteet.

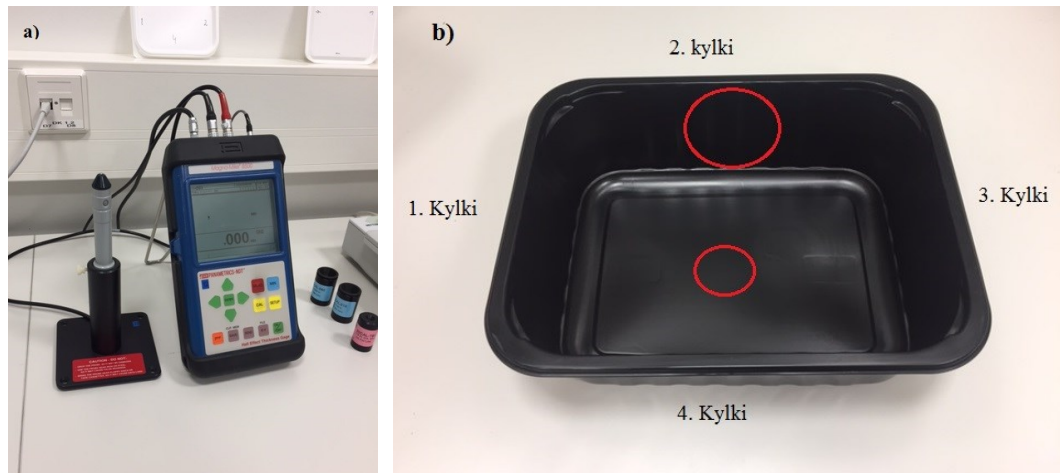
Koeajossa valmistetuille rasioille suunniteltiin testausmenetelmiä, joilla niitä vertaillaan toisiinsa. Näiden testien avulla pyritään selvittämään parantaako lisäaine 2 tuotteiden lämpömuovautuvuutta ja lujuutta sekä kuinka paljon nopeuden nosto vaikuttaa näihin ominaisuuksiin.

Lisäaineen 2 koeajon aikana kerättyjen näytteiden paksuudet mitataan paksuusmittarilla sekä niiden kuormituksen kesto puristuskokeen avulla. Koeajossa käytettiin muottia, jossa oli 4 pesää eli yhdestä muotillisesta valmistuu aina neljä rasiaa. Näytteitä kerätään yksi pöydällinen keralla eli yhteensä 40 rasiaa, joista 10 rasiaa on aina samasta muottipesästä. Kuvassa 10 on esitetty muotin pesien järjestys ja mitattujen kylkien järjestys.



Kuva 10. Muotin pesien ja mitattujen kylkien järjestys. Nuolet osoittavat levyn kulkusuunnan

Oletuksena on, että hyvin muotoutuneessa tuotteessa materiaali on levinnyt tasaisesti koko tuotteeseen eli tuotteen eri kohtien paksuusvaihtelun tulisi olla mahdollisimman pieni. Materiaalin tasaista leviämistä näyterasioissa mitataan paksuusmittarin (Magna-Mike® 8500) avulla, joka on esitetty kuvassa 11a. Paksuusmittarin toiminta perustuu magneettiseen menetelmään, joka toimii asettamalla pieni kohdepallo toiselle puolelle kappaletta ja magneettinen luotain pidetään kappaleen vastakkaisella puolella eli mitattava materiaali jää kohdepallon ja magneettisen luotaimen väliin. Paksuusmittarin luotaimessa on Hall-ilmiöön perustuva sensori, joka mittaa luotaimen kärjen ja kohdepallon välisen etäisyyden. Paksuusmittari tallensi näyterasioista (kuvassa 11b) aina ohuimman kohdan, jota mittapistevalueelta seulottiin. Lisäksi rasioiden muokattavuutta ja laatua tarkkailtiin silmämääräisesti, kuten tarkkailemalla saumaustasojen suoruutta. Tuotteista etsittiin mahdollisia ohuita kohtia tarkistamalla valoa vasten niiden läpikuultavuus. (Olympus n.d.)



Kuva 11. a) Magna-Mike® 8500 paksuusmittari b) Rasioiden paksuusmittauksen mittapistealueet.

Rasioiden muotoilussa ongelmana on ollut materiaalin kertyminen pohjaan, kun taas tuotteen kyljet jäävät liian ohuiksi. Tästä johtuen mittapistealueiksi valittiin rasian kyljet ja pohjan keskiosa. Lisäksi rasioiden pohjan jokainen kulma mitattiin erikseen, sekä levynäytteistä mitattiin paksuudet reunoilta ja keskeltä. Nämä mittaustulokset on esitetty liitteessä 5. Ohuin kohta seulottiin rasioista kuvassa 11b punaisella havainnollistettujen alueiden mukaisesti. Eli jokaisesta tuotteen kyljen keskiosasta, jokaisesta kulmasta sekä pohjan keskiosasta.

Lopuksi tutkitaan referenssi- ja näyte rasioiden kuormituksen kestoa vetokoneella puristuskokeiden avulla. Jokaista rasiaa puristetaan pohjan keskipisteestä vetokoneella staattisesti eli tasaisesti ja hitaasti kasvavalla voimalla, kunnes rasian reunat antavat myöden. Mittaustulokset on esitetty seuraavissa luvuissa 6.2.1 ja 6.2.2.

6.2.1 Koeajo 2.1

Lisäaineen 2 koeajo jouduttiin tekemään kahteen kertaan, sillä ensimmäinen koeajo jouduttiin keskeyttämään syntyneiden ongelmien vuoksi. Koeajon keskeyttämiseen johti mm. raaka-ainesyöttöpumpun ongelmat, levyn tarttuminen kiinni jäähdytysteloihin, levyn muotoilun ongelmat ja jäähdytysteloen levyn epätasainen jäähdyttäminen. Keskeyttämiseen vaikutti myös koeajojen alun myöhästymisen noin neljällä tunnilla, minkä takia korjaavia toimenpiteitä ei oltaisi ehditty enää tekemään koeajojen aikataulun puitteissa. Myöhästyneen aloituksen syynä oli epäselvyydet ohjeistuksessa. Ensimmäisestä koeajosta kerättiin kuitenkin referenssi- ja näyterasioita, joita mitattiin paksuusmittarilla ja vetokoneella.

Ensimmäinen koeajo aloitettiin ilman lisäainetta 2 iskunopeuden ollessa 10,8 iskua/min ja telalämpöjen ollessa seuraavat: ylätelä 84,6 °C, keskitelä 84,9 °C ja alatelä 84,5 °C. Koeajo jouduttiin lisäaineen 2 lisäyksen jälkeen keskeyttämään ennen kuin päästiin nostamaan nopeutta.

Ennen lisäaineen lisäämistä valmistuneissa tuotteissa oli satunnaisesti ohuita kohtia, jotka olivat kuitenkin laadun kannalta hyväksyttäviä. Uuden seoksen lisäämisen jälkeen nämä ohentumat olivat jo niin merkittäviä, että tuotteet piti hylätä ja tämän lisäksi levy alkoi tarttua muottiin kiinni ja koe jouduttiin keskeyttämään ennen korjaustoimenpiteitä. Lisäaineen 2 lisäämisen jälkeen valmistetun levyn reunat olivat huomattavasti lämpimämmät kuin levyn keskiosan. Telojen lämpötiloja jouduttiin laskemaan ennen lisäaineen lisäämistä, sillä levy tarttui teloihin. Taulukossa 12 on esitetty telojen lämpötilat referenssirasioiden ja lisäainetta 2 sisältävien rasioiden eli näyterasioiden keräämishetkellä iskunopeuksien ollessa 10 iskua/min. Lisäaineen lisäämisen jälkeen levyn oikea reuna (ekstruderin suuttimesta katsottuna) oli huomattavasti lämpimämpi kuin levyn keskiosa ja vasen reuna. Levyn oikea reuna oli n. 100 °C, keskiosa n. 83 °C ja levyn vasen reuna n. 90°C. Samaa ongelmaa ei ilmennyt aiemmin ennen lisäaineen 2 lisäämistä, vaikka telalämmöt olivatkin aloitusvaiheessa korkeammat.

Taulukko 12. *Telojen lämpötilat referenssinäytteiden ja lisäainetta 2 sisältävien näytteiden keräämishetkellä*

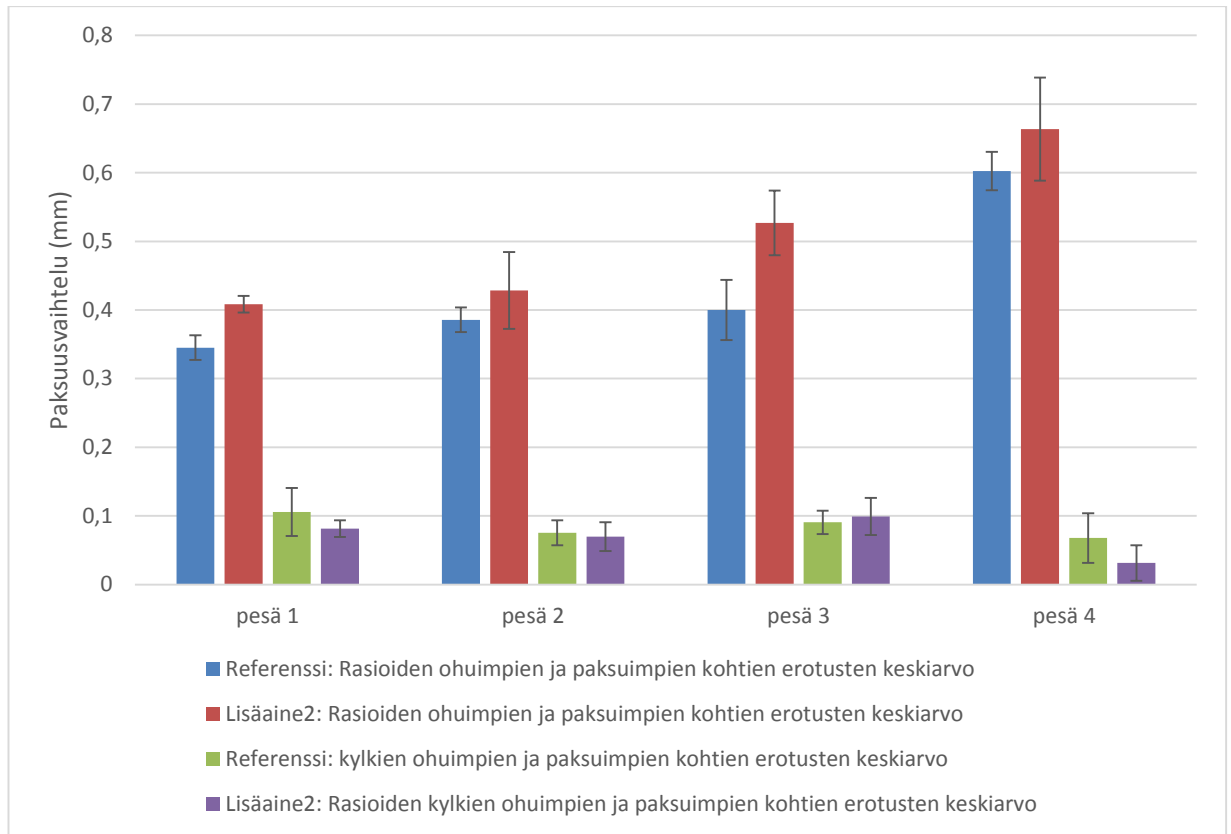
Näyte	Ylätela (°C)	Keskitela (°C)	Alatela (°C)
Referenssi	75,0	65,0	65,0
Lisäaine 2	80,1	80,0	79,9

Koeajossa valmistettuja referenssi- ja näyterasioita säilytettiin varastossa 7 vuorokauden ajan ennen paksuusmittausta ja puristuskoetta. Taulukossa 13 on esitetty referenssirasioiden ja näyterasioiden paksuusmittauksien tulokset, jotka on laskettu keskiarvoina pesäkohtaisesti.

Taulukko 13. Referenssi- ja näyterasioiden kylkien ja pohjan paksuudet pesäkohtaisesti sekä niiden hajonnat

Mittapistee-alueet	pesä 1		pesä 2		pesä 3		pesä 4	
	Referenssi-rasiat (mm)	Näyterasiat (mm)	Referenssi-rasiat (mm)	Näyterasiat (mm)	Referenssi-rasiat (mm)	Näyterasiat (mm)	Referenssi-rasiat (mm)	Näyterasiat (mm)
1. kylki	0,221 ± 0,009	0,202 ± 0,003	0,207 ± 0,018	0,203 ± 0,010	0,235 ± 0,017	0,246 ± 0,013	0,202 ± 0,018	0,251 ± 0,008
2. kylki	0,321 ± 0,035	0,259 ± 0,012	0,325 ± 0,009	0,270 ± 0,018	0,280 ± 0,022	0,178 ± 0,047	0,231 ± 0,064	0,221 ± 0,008
3. kylki	0,215 ± 0,018	0,195 ± 0,012	0,266 ± 0,008	0,262 ± 0,011	0,246 ± 0,013	0,255 ± 0,041	0,223 ± 0,006	0,239 ± 0,008
4. kylki	0,257 ± 0,004	0,253 ± 0,008	0,251 ± 0,035	0,264 ± 0,021	0,335 ± 0,005	0,310 ± 0,015	0,270 ± 0,036	0,252 ± 0,026
pohja	0,560 ± 0,008	0,586 ± 0,005	0,593 ± 0,020	0,623 ± 0,056	0,645 ± 0,044	0,738 ± 0,015	0,805 ± 0,028	0,885 ± 0,075

Taulukossa 13 on vertailtu keskenään saman pesän referenssirasioita ja näyterasioita. Lisäaineen 2 valmistajan tietojen perusteella tuotteen avulla on mahdollista valmistaa tuotteita, joissa on paksummat seinämät ja tasaisempi materiaalijakauma seinämässä. Taulukoon on punaisella korostettu jokaisen pesän ohuimmat kyljet ja paksuimmat pohjat. Nähdään, että ohuimmat kyljet esiintyvät lähes aina näyterasioissa (pesän 4 kylkeä lukuun ottamatta). Ohuin kylki, jonka laskettu keskiarvo oli 0,178 mm, esiintyi pesässä 3 lisäainetta 2 sisältävissä näytteissä. Lisäksi nähdään, että jokaisen pesän kohdalla näyterasioilla on paksuin pohja, mikä selittää myös näytteiden ohuemmat kyljet verrattuna referenssirasioihin. Näyterasioiden ohuet seinämät ja selkeästi paksumpi pohja havaittiin jo silmä määräisellä tarkastelulla koeajojen aikana, mikä osittain johti myös koeajon keskeyttämiseen. Materiaalista riippuvan muotoutumisen kannalta oleellisempänä voidaan kuitenkin pitää rasian kylkien välistä paksuusvaihtelua sekä kylkien ja pohjan välistä paksuusvaihtelua. Kuvassa 12 esitetty pesäkohtaisesti lasketut paksuudeltaan ohuimman ja paksuimman kohdan erotukset (eli pohjan ja ohuemman kyljen välinen ero) sekä paksuudeltaan ohuimman ja paksuimman kylkien erotukset. Pienempi arvo kertoo pienemmästä paksuusvaihtelusta eli tässä tapauksessa paremmasta materiaalijakaumasta tuotteesta.

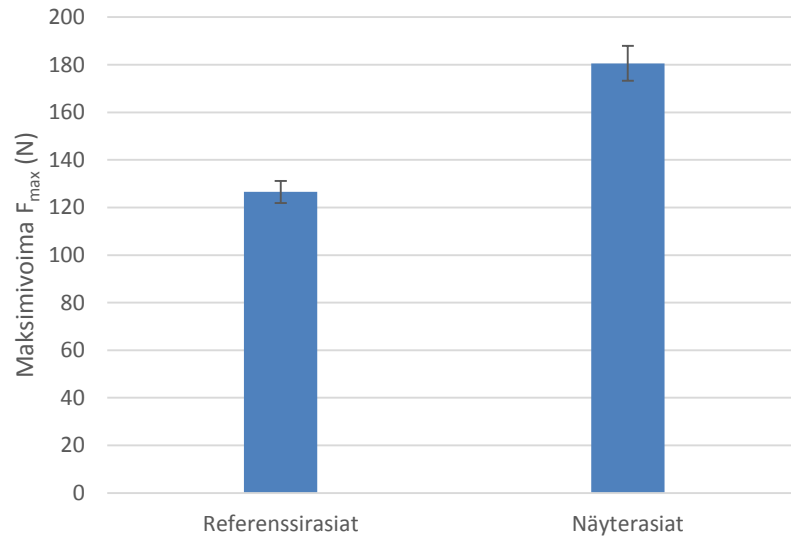


Kuva 12. Rasioiden kylkien paksuuden ja ohuemman kohdan erotukset sekä kyljen ohuemman kohdan ja pohjan erotukset pesäkohtaisesti. Tulosten hajonnat on esitetty virhepalkkeina.

Kuvasta 12 nähdään, että tuloksissa esiintyy selkeitä pesäkohtaisia eroja. Huonommin muotoutuneiksi pesiksi osoittautuivat pesät 3 ja 4. Pesän 3 rasioiden kylkien paksuusvaihtelu oli suurin, kun taas pesän 4 rasioiden pohjan ja ohuimman kyljen välinen paksuusvaihtelu oli suurin. Referenssialustoilla on pienempi paksuusvaihtelu ohuemman ja paksuuden kohdan välillä, mutta muissa pesissä ero ei ole yhtä suuri kuin kolmannen pesän kohdalla. Tuotteen kylkien paksuusvaihtelua tarkasteltaessa huomataan, että lisäainetta 2 sisältävien rasioiden paksuusvaihtelu on pienempi kuin referenssirasioiden (lukuun ottamatta pesää 3). Suurin ero rasioiden eri kylkien paksuusvaihtelussa ilmeni pesässä 3 valmistuneissa rasioissa; erityisesti lisäainetta 2 sisältävissä näytteissä, mikä havaittiin jo silmä-määräisesti tarkastelussa.

Paksuusmittaustuloksista nähdään, että lisäaineella 2 ei onnistuttu parantamaan tuotteen muotoutumista, mikä johtuu vahvasti siitä, että koeajo jouduttiin keskeyttämään eri ongelmien takia eikä lämpömuovauksen parametreja saatu säädettyä sopiviksi. Erityisesti näyterasioiden kolmas pesä osoittautui huonoimmaksi, mikä näkyi ohuena kohtana kyljessä ja epätasaisena materiaali-jakaumana kyljissä. Kyseisen muotin kolmannen pesän tuotteissa on ilmennyt aieminkin säännöllisesti ongelmia, mistä voidaan päätellä, että kolmannen pesän muotoilun kanssa esiintyvät ongelmat eivät johdu pelkästään materiaalista, vaan myös vahvasti itse muotista.

Paksuusmittausten jälkeen lisäaineen 2 materiaalia lujittavaa vaikutusta puristuskokeella. referenssi- ja näyterasioita puristetaan vetokoneella, kunnes niiden kyljet antavat myöden. Kuvan 13 pylväsdiagrammissa on esitetty maksimivoimien keskiarvot ja tulosten hajonnat.



Kuva 13. Ensimmäisessä koeajossa valmistettujen rasioiden puristusmittausten tulosten keskiarvot. Tulosten hajonnat on esitetty virhepalkkeina.

Näyterasioiden kyljissä esiintyi paksuusmittausten perusteella ohuempia kohtia kuin referenssirasioilla. Puristuskokeen mittaustuloksista nähdään kuitenkin, että näyterasiat kestävät kuormitusta huomattavasti paremmin kuin referenssialustat. Tämän perusteella voidaan todeta, että lisäaineella 2 on selkeästi materiaalia lujittava vaikutus.

6.2.2 Koeajo 2.2

Ennen toista koeajoa laitteistolle tehtiin huolto, jonka yhteydessä jäähdytysteloja hapotettiin, jotta kanavissa saadaan vesi virtaamaan paremmin ja näin ehkäistään levyn epätaainen jäähtyminen. Huollon yhteydessä huomattiin, että laitteiston toisen apuekstruderin lämpöanturi näytti 25°C vähemmän kuin mitä todelliset lämpötilat olivat, mikä saattoi myös aiheuttaa ongelmia ensimmäisen koeajon aikana.

Toinen koeajo aloitettiin ilman lisäainetta 2 ja tällä kertaa tuotteen sen hetkellä tuotannossa käytetyllä ajonopeudella eli 10 iskua/min. Laitteiston jäähdytystelojen lämpötiloja pidettiin samana koko koeajon ajan. Jäähdytystelojen lämpötilat olivat seuraavat: ylätela 85,0 °C keskitela, 85,0 °C ja alatela 80,0 °C. Referenssinäytteet kerättiin uudelleen, jotta tuloksiin ei vaikuttaisi ajoparametreista johtuvat muutokset.

Koeajon toinen vaihe käynnistyi, kun raaka-aineseokseen lisättiin 1 m-% lisäainetta 2. Lisäaineen 2 lisäyksen jälkeen huomattiin, että levyyn syntyi enemmän valssijälkeä. Tämä johtui siitä, että ekstruderin suuttimesta alkoi tulla läpi enemmän materiaalia.

Valssijäljet saatiin kuitenkin säädettyä pois laskemalla levykoneen nopeutta. Toinen merkittävä havainto oli, että lisääineen lisäyksen jälkeen apuekstruderin sulapumpun jälkeiset paineet laskivat merkittävästi 244 baarista 205 baariin. Yläraja apuekstruderin sulapumpun jälkeiselle paineelle on 250 baaria, mikä on ollut yksi esteistä nopeuden nostolle. Lisäksi lämpömuovauskoneen lämmittimen lämpötiloja jouduttiin hieman laskemaan, sillä alkuperäisillä lämpötiloilla levy tarttui muottiin kiinni tai tuotteen kyljet ohenivat liikaa. Eli lisääine 2 alentaa PP-levyn lämpömuovauslämpötilaa.

Lisääineen 2 lisäyksen jälkeen koeajoa jatkettiin tunnin verran 10 iskua/min nopeudella ja näyterasioita kerättiin ennen seuraava nopeuden nostoa. Silmämääräisen tarkastelun perusteella todettiin, että lisääineen 2 lisäys paransi huomattavasti rasioiden ulkonäköä ja tuotteet vaikuttivat paremmin muotoutuneilta. Seuraavaksi nopeutta nostettiin 11 iskua/min:iin ja ajettiin noin puoli tuntia tällä nopeudella ennen näytteiden keräämistä. Valmistetut rasiat vaikuttivat edelleen silmämääräisen tarkastelun perusteella paremmin muotoutuneilta kuin referenssirasiat. Nopeuden nostoa jatkettiin vielä 12 iskua/min:iin ja kerättiin jälleen näyterasioita. Koeajon tavoitenopeuteen, 14 iskua/min, ei kuitenkaan päästy, sillä muotin kolmannen pesän kylkeen ilmeni satunnaisesti ohuita kohtia, mikä huononsi laatua eikä nopeuden nosto ollut enää aikataulun puitteissa kannattavaa. Tässä ongelmana oli, että PP-levyn lämpömuovauslämpötiloja ei saatu vielä kohdilleen, mikä olisi onnistunut pidemmällä lämpötilojen säädöllä. Koeajon aikataulun puitteissa tämä ei ollut kuitenkaan mahdollista, vaan aikaa oli säästettävä kierrätysmateriaalin kokeilulle.

Viimeisessä vaiheessa raaka-aineseokseen lisättiin kierrätysmateriaalia 30 m-% ja nostettiin lisääineen 2 pitoisuus 3,5 m-%:iin. Ajan säästämisen takia koneen iskunopeutta ei laskettu, vaan jatkettiin nopeudella 12 iskua/min. Tarkoituksena oli selvittää, voidaanko nopeutta nostaa, mutta tämän koeajon aikataulun puitteissa ei päästy tämän nopeuden yläpuolelle. Tuotteiden laadun puitteissa nopeuden nosto olisi ollut vielä kuitenkin mahdollista. Huomion arvoista oli, että silmämääräisesti vertailtaessa huomattiin, että kierrätysmateriaalin lisäyksen ja lisääineen 2 pitoisuuden noston jälkeen tuotteiden laatu parantui, vaikka ajonopeus olikin edelleen sama kuin edellisessä vaiheessa. Taulukossa 14 on listattuna eri vaiheiden aikana kerättyjen rasioiden numerot ja niiden valmistuksen aikana tehdyt muutokset.

Taulukko 14. Rasioiden valmistuksen aikana tehdyt muutokset

Valmistetut rasiat	Tehdyt muutokset
Referenssirasiat	Lähtötilanne; raaka-aineseoksessa ei lisäainetta 2 eikä kierrätysmateriaalia ja iskunopeus on 10 iskua/min
Näyterasiat 1	Lisätään raaka-aineseokseen lisäainetta 2 1 m-%
Näyterasiat 2	Nostetaan iskunopeutta 11 iskua/min
Näyterasiat 3	Nostetaan iskunopeus 12 iskua/min
Näyterasiat 4	Lisätään raaka-aineseokseen kierrätysmateriaalia 30 m-% ja lisäainetta 2 3,5 m-% (iskunopeus edelleen 12 iskua/min)

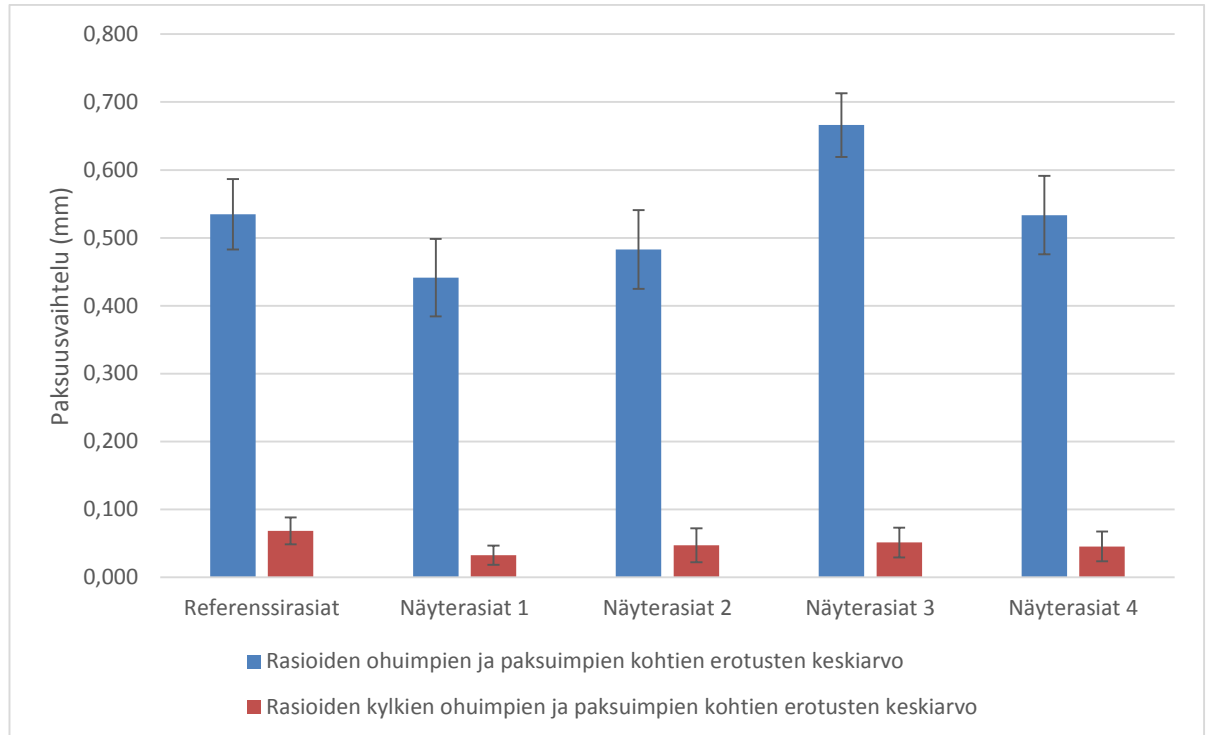
Samat mittaukset toistettiin myös toisen koeajon aikana valmistetuille referenssi- ja näyterasioille sen jälkeen, kun niitä oli säilytetty varastossa 7 vuorokauden ajan. Seuraavissa paksuusmittauksien tuloksissa ei keskitytä enää pesäkohtaisiin eroihin, vaan esitetään kaikki tulokset referenssirasioiden ja eri näyterasioiden keskiarvoina, sillä pesäkohtaiset erot selvitettiin jo ensimmäisen koeajon yhteydessä. Taulukossa 15 on esitetty paksuusmittauksien tulokset referenssi- ja näyterasioille.

Taulukko 15. Referenssi- ja näyterasioiden kylkien ja pohjan paksuudet ja tulosten hajonnat

Mittapiste-alueet	Referenssirasiat (mm)	Näyterasiat 1 (mm)	Näyterasiat 2 (mm)	Näyterasiat 3 (mm)	Näyterasiat 4 (mm)
1. kylki	0,225 ± 0,027	0,242 ± 0,005	0,254 ± 0,027	0,248 ± 0,026	0,238 ± 0,016
2. kylki	0,265 ± 0,020	0,241 ± 0,005	0,226 ± 0,025	0,214 ± 0,022	0,222 ± 0,022
3. kylki	0,241 ± 0,019	0,247 ± 0,014	0,253 ± 0,027	0,252 ± 0,026	0,250 ± 0,015
4. kylki	0,293 ± 0,027	0,274 ± 0,009	0,274 ± 0,028	0,266 ± 0,024	0,268 ± 0,017
Pohja	0,759 ± 0,052	0,683 ± 0,57	0,709 ± 0,058	0,881 ± 0,047	0,756 ± 0,058

Taulukossa 15 punaisella on merkitty ohuin kylki ja paksuin pohja. Molemmat esiintyvät näyterasioissa 3, mikä havaittiin jo koeajojen aikana silmämääräisesti tarkkailtuna. Tästä voidaan päätellä, että näyterasiat 3 ovat laadullisesti heikompia kuin muut rasiat, mutta olivat yhä laadullisesti hyväksyttävissä rajoissa. Huomioidaan esimerkiksi, että ensimmäisen koeajon yhteydessä valmistetuissa referenssirasioissa esiintyi vielä ohuempia kohtia pesien 2 ja 4 kyljissä.

Myös toisen koeajon aikana valmistetuille referenssi- ja näyterasioille laskettiin ohuimman ja paksuimman kohdan erotukset sekä ohuimman ja paksuimman kylkien erotukset. Jälleen pienempi arvo kertoo pienemmästä paksuusvaihtelusta eli paremmasta materiaali-
jakaumasta tuotteessa. Tulokset on esitetty kuvassa 14.

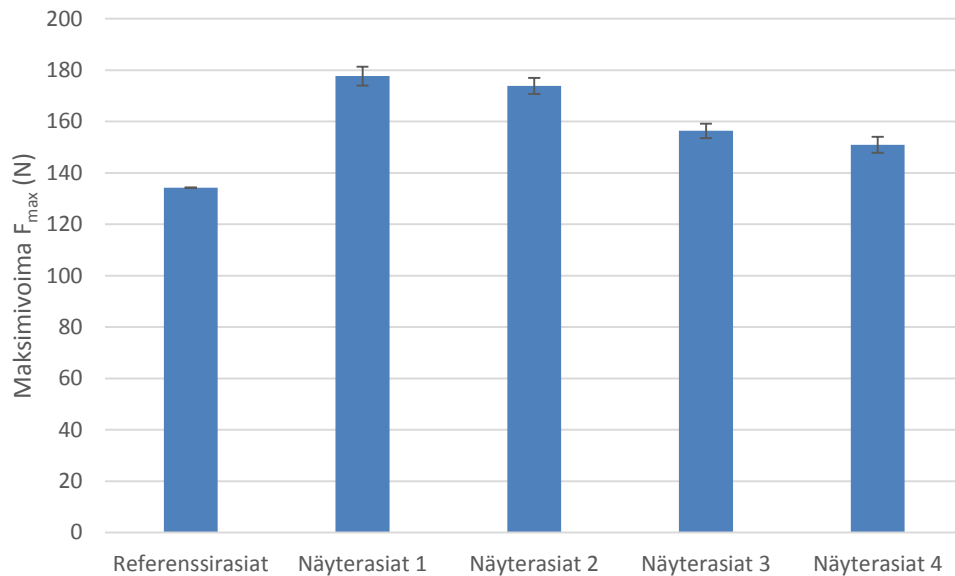


Kuva 14. Referenssi- näyterasioiden ohuemman ja paksuimman kohdan erotukset sekä ohuemman ja paksuimman kyljen erotukset. Tulosten hajonnat on esitetty virhepalkkeina

Näyterasioiden 1 sekä kylkien väliset että kyljen ja pohjan väliset paksuusvaihtelut ovat pienimmät, mistä voidaan todeta niiden olevan parhaiten muotoutuneita verrattuna muihin rasioihin. Kuvasta nähdään, että näyterasioilla 3 on merkittävin paksuusvaihtelu pohjan ja kyljen välillä, mutta toisaalta referenssirasioilla on taas suurin paksuusvaihtelu kylkien välillä. Referenssi- ja näyterasiat ovat kuitenkin laadullisesti hyväksyttäviä. Tämä huomattiin jo koeajojen yhteydessä silmämääräisesti tarkasteltaessa. Näyterasioiden 2 ja 4 materiaali-
jakaumat ovat referenssirasioihin verrattuna paremmat. Paksuusmittaustulokset korreloivat koeajojen aikana tehtyjen silmämääräisten tarkastelujen perusteella tehtyjen päätelmien kanssa. Merkittävin tulos on se, että näyterasiat 4 ovat paremmin muotoutuneet kuin näyterasiat 3. Eron voidaan todeta johtuvan siitä, että muotoilijan lämpötiloja ei tässä kohtaa oltu ehditty vielä säätämään oikeiksi. Mittaustulokset vahvistavat päätelmiä siitä, että nopeuden nostaminen olisi ollut vielä kierrätysmateriaalin lisäyksen jälkeenkin mahdollista.

Toisessa koeajossa valmistetuille referenssi- ja näyterasioille suoritettiin myös puristus-
koe vetokoneella. Puristusmittaus suoritettiin seitsemän vuorokauden kuluttua rasioiden

valmistumisesta. Referenssi- ja näyterasioiden puristusmittaustulosten keskiarvot ovat esitettynä pylväsdiagrammina kuvassa 15.



Kuva 15. Toisessa koeajossa valmistettujen referenssi- ja näyterasioiden puristusmittaustulosten keskiarvot. Tulosten hajonta on esitetty virhepalkkeina.

Kuvasta 15 nähdään, että näyterasiat 1 ja 2 kestävät parhaiten kuormitusta. Puristuskoetuloksista voidaan todeta, että lisäaineella 2 on materiaalia lujittava vaikutus. Maksimiavoima, jota näyterasiat 4 kestävät, on alhaisempi kuin näyterasioilla 3, vaikka silmämääräisesti sekä paksuusmittaustulosten perusteella rasiat ovat paremmin muotoutuneita ja niiden kyljet ovat paksumpia kuin muiden rasioiden. Tämän voidaan olettaa johtuvan kierrätysmateriaalin sisältämisestä muista komponenteista, jotka heikentävät materiaalin lujuutta. Toisena referenssinäytteenä olisi voitu käyttää rasiaa, jonka raaka-aineseoksessa on kierrätysmateriaalia, mutta ei lisäainetta 2. Näin lisäaineen 2 lujittava vaikutus juuri kierrätysmateriaalin olisi tullut paremmin esille.

6.3 Teollisten koeajojen johtopäätökset

Lisäaineen 1 ensimmäisessä koeajossa nähtiin sen laskevan levykoneen ekstruuderin paineita, sulapumpun ja ruuvin kuormitusta. Lisäksi ekstruuderin lämpötilat laskivat hieman verrattuna lähtötilanteeseen. Ensimmäisessä koeajossa levykoneen nopeutta nostettiin 10 % ja nähtiin, että koneen paineet, lämpötilat ja sulapumpun sähkövirta olivat pienemmät kuin lähtötilanteessa. Ruuvin sähkövirta nousi takaisin lähtöarvoon. Nopeuden noston rajoittavana tekijänä oli levyn pinnalle muodostuneet raidat. Levyn pinnan raitaisuutta olisi voitu ehkäistä, jos levyä olisi valmistettu ilmaharjaustekniikan sijaan nipillä. Lisäaineen 1 toisen koeajon tarkoituksena oli selvittää, laskeeko lisäaine koneen paineita ja lämpötiloja sekä miten lisäaine toimii likaisella puhdistamattomalla koneella. Lisäaineen 1 pinnoitusvaiheen aikana huomattiin A-ekstruuderin paineiden nousevan lähtötilanteesta,

minkä voidaan päätellä johtuvan epäpuhtauksien kerääntymisestä sihtipakkaan. Lisäksi valmistettuun levyyn ilmestyi mustia pisteitä, jotka johtuivat laitteistosta irronneista epäpuhtauksista. Toisen koeajon perusteella voidaan todeta, että lisäaine ei sovi käytettäväksi puhdistamattomalla laitteella.

Lisäaineen 2 koeajoissa *inline*-koneella pystyttiin nopeutta nostamaan 20 % lähtötilanteesta. Tärkeä huomio tehtiin lisäaineen 2 lisäyksen jälkeen, kun huomattiin apuksteruuderin paineen laskevan 244 baarista 205 baariin. Apuekstruuderin paineen yläraja on 250 baaria, mikä on ollut yksi rajoittavista tekijöistä nopeuden nostoon lämpömuovauksen rinnalla. Vertailemalla silmämääräisesti koeajoissa valmistettuja referenssi- ja näytealustoja todettiin lisäaineen 2 parantavan tuotteiden materiaali jakaumaa, mikä todettiin myös paksuusmittaustuloksista. Lisäksi puristusmittauksissa nähtiin, että lisäainetta 2 sisältävät rasiat kestivät paremmin kuormitusta, minkä perusteella voidaan todeta lisäaineen parantavan tuotteiden lujuusarvoa.

Johtopäätöksenä voidaan sanoa lisäaineen 1 toteuttavan kohdeyrityksen tavoitetta nostaa nopeutta (tässä tapauksessa 10 %) ilman, että paineet ja laitteen tarvitsema sähkövirta (kuormitus) ylittyvät lähtötilanteesta. Lisäksi voidaan koeajon perusteella todeta, että ekstruusiolaistteistoa on puhdistettava ennen lisäaineen 1 käyttöönottoa. Lisäaineen 2 avulla taas onnistuttiin koeajoissa nostamaan koneen nopeutta 20 %. Koeajoissa valmistettujen tuotteiden paksuus- ja puristusmittauksissa todettiin lisäaineen 2 parantavan tuotteiden materiaali jakaumaa ja lujuusarvoa. Tämä vastasi kohdeyrityksen tavoitteita nostaa valmistusnopeutta sekä parantaa tuotteiden materiaali jakaumaa ja lujuutta.

7. YHTEENVETO

Lämpömuovattavan PP-levyn ominaisuuksia sekä prosessoituvuutta voidaan muokata erilaisilla lisäaineilla, ja siten valmistaa siitä kilpailukykyisiä ja taloudellisia elintarvikepakkauksia. Työssä tutkittiin seitsemän eri lisäaineen primäärisiä sekä sekundäärisiä vaikutuksia PP:n prosessoitavuuteen sekä tuotteiden ominaisuuksiin. Tarkoituksena oli karottaa potentiaalisia lisäaineita ja valita niistä parhaimmat vaihtoehdot, joilla voitaisiin toteuttaa kohdeyrityksen tavoitteita: parantaa prosessointitehokkuutta ja valmistettujen tuotteiden materiaalijakaamaa ja lujuutta.

Kirjallisuusselvityksen pohjalta jatkotutkimuksiin valittiin kaksi lisäainetta, joiden vaikutuksia tutkittiin ensin laboratoriokokeilla ja lopuksi koeajoilla. Tutkittavaksi valitut lisäaineet nimettiin lisäaineeksi 1 ja 2. Lisäaineen 1 valinnan tarkoituksena oli alentaa painetta sekä sulan lämpötilaa ekstruusioprosessin aikana. Lisäksi lisäaineen 1 avulla tavoitteena oli nostaa levykoneen nopeutta ilman, että paineet tai ruuvien ja sulapumpun kuormitus kasvavat verrattuna lähtötilanteeseen. Lisäaineen 2 valinnan tarkoituksena oli nostaa prosessointinopeuksia ja parantaa PP-levyn lämpömuovattavuutta sekä parantaa tuotteen lujuutta.

Laboratoriokokeissa lisäaineen 1 vaikutusta polypropeenin ekstruusioprosessiin tutkittiin laboratoriomittakaavaisella ekstruusiolaitteistolla. Laboratoriokokeissa lisäaine 1 alensi laitteiston painetta verrattuna lähtötilanteeseen. Lisäaineen 2 vaikutusta selvitettiin valmistamalla DSM-minisekoittimella näytteitä, joissa perusmateriaalina oli PP1:tä tai PP1:n ja muiden eri PP-laatuisten seoksia, sekä lisäainetta 2 eri massaprosenttiosuuksilla. Valmistettuja näytteitä tutkittiin DSC-laitteistolla. Tuloksien perusteella lisäaineen 2 toimi tehokkaasti vain kahdella PP-laadulla. Lisäksi DSC-analyysissä huomattiin, että lisäaine 2 toimii tehokkaimmin vain tietyillä pitoisuuksilla. Näiden perusteella valittiin sopivat käyttöpitoisuudet koeajoja varten.

Lisäaineen 1 koeajot tehtiin kahdella eri levykoneella, sillä sen toimintaa haluttiin tutkia sekä uudella ja puhdistetulla koneella että vanhemmalla ja puhdistamattomalla ekstruuderilla. Ensimmäinen koeajo tehtiin uudella ja puhdistetulla koneella. Koeajossa huomattiin lisäaineen 1 alentavan hieman ekstruuderin paineita ja sulapumpun sekä ruuvien kuormitusta. Merkittävin lisäaineella 1 saaduista tuloksista ensimmäisen koeajon yhteydessä oli se, että lisäaineen 1 lisäyksen jälkeen 10 %:n nopeuden nosto onnistui ilman ekstruuderin paineiden sekä sulapumpun ja ruuvien kuormituksen kasvamista verrattuna lähtötilanteeseen. Näin ollen lisäaineen 1 avulla kohdeyrityksen tavoite kasvattaa levykoneen ajonopeutta toteutuu. Nopeuden noston rajoittavana tekijänä oli kuitenkin levyn pintaan muodostuvat raidat, joita olisi voitu ehkäistä käyttämällä nippiä levyn valmistuksessa.

Nopeuden nostamisessa rajoittavaksi tekijäksi muodostui levyn pintaan ilmestyvät raidat, joita olisi mahdollisesti voitu merkittävästi vähentää tai kokonaan jopa estää niiden syntyminen käyttämällä levyn valmistuksessa nippiä. Toinen koeajo tehtiin levykoneella, jota ei oltu puhdistettu ennen lisäaineen 1 koeajoa. Tässä koeajossa lisäaineen todettiin irrottavan epäpuhtauksia laitteistosta. Tämä osoitti, että lisäaine 1 soveltuu käytettäväksi ainoastaan etukäteen puhdistetulla koneella.

Lisäaineen 2 koeajot muodostuivat useammasta eri vaiheesta, kuten koneen nopeuden nostaminen portaittain ja eri raaka-aineseoksia. Koeajon aikana huomattiin lisäaineen 2 laskevan apuekstruderin massapumpun jälkeistä painetta 244 baarista 205 baariin eli noin 16%. Koeajoissa valmistettujen tuotteiden puristusmittaustulosten perusteella voidaan todeta lisäaineella 2 olevan selkeä materiaalia lujittava vaikutus. Tämän lisäksi koeajon aikana onnistuttiin nostamaan koneen nopeutta 20 % ja valmistettujen tuotteiden ulkonäkö sekä materiaalijakauma paranivat lisäaineen 2 lisäyksen seurauksena.

7.1 Jatkotutkimusehdotukset

Lisäaineen 1 koeajoissa ei pystytty selvittämään maksiminopeutta, jolla aikaansaataisiin laadullisesti vielä hyväksyttävä tuote, eikä myöskään tutkimaan sitä, että vähentäisikö kyseinen lisäaine mahdollisesti laitteiston likaantumista. Toisen koeajon keskeyttämisen takia ei saatu selvitettyä, että olisiko 1,5 m-% ollut optimaalisin käyttöpitoisuus lisäaineelle 1. Lisäaineen 2 koeajot sisälsivät useita eri vaiheita ja rajallisen koeajoaikataulun vuoksi ei ajonopeutta ehditty enää nostamaan 12 iskua/min suuremmaksi. Tämän vuoksi sekä lisäaineella 1 että lisäaineella 2 olisi vielä selkeä tarve toteuttaa uusia koeajoja.

Lisäaineen 1 ensimmäisessä koeajossa valmistettu levy oli liian ohut ajettavaksi. Tämän vuoksi olisi aiheellista selvittää, voitaisiinko nopeuden nostoa kokeilla muilla tuotteilla tai muilla levykoneilla. Lisäksi jatkotutkimustarvetta olisi myös lisäaineen 1 nopeuden noston ylärajan selvittäminen. Lisäainetta 1 tulisi kokeilla kyseisellä levykoneella nipillä ajettavien tuotteiden valmistuksessa tai vaihtoehtoisesti laitteiston nippi tulisi säätää siten, että niillä olisi mahdollista valmistaa myös ohuempaa levyä.

Myös lisäaineen 1 vaikutusta levykoneen paineisiin ja lämpötiloihin tulisi vielä tutkia laitteiston puhdistuksen jälkeen. Lisäksi lisäaine 1:n mahdollista vaikutusta ekstrudereiden likaantumisen vähentymiseen tulisi tutkia kaikilla levykoneilla. Nykyään laitteiston likaantumisen takia ekstruderit joudutaan puhdistamaan melko useasti, minkä aikana tuotanto joudutaan keskeyttämään. Likaantuminen aiheuttaa materiaalihävikkiä sekä linjan käyttöasteen heikentymistä.

Lisäaineen 1 ensimmäisen koeajon lopussa huomattiin, että ekstruderin paineet nousivat takaisin lähtötilanteeseen. Tästä voidaan päätellä, että laboratoriokokeissa arvioitu 1 m-% käyttöpitoisuus ei ollut riittävä ylläpitämään lisäaineen laitteistoon muodostamaa pinnoitetta. Toisen koeajon keskeyttämisen takia ei voitu tarkasti selvittää olisiko 1,5 m-%

pitoisuus ollut optimaalisin lisäaineen käyttöpitoisuus. Lisäaineen 1 optimikäyttöpitoisuutta tulisikin vielä tutkia jatkokoeajoin.

Lisäaineen 2 koeajot sisälsivät useita eri vaiheita. Koeajon tiukan aikataulun puitteissa ei valitettavasti ehditty testaamaan nopeuden nostoa yli 20 %:n. Tämän vuoksi on olisi hyödyllistä selvittää lisäaineella 2 ajonopeuden maksimiarvo. Lisäksi lisäaineen 2 vaikutusta tuotteen pintakerroksissa olisi hyödyllistä tutkia vielä syvällisemmin. Esimerkiksi valmistettaessa monikerroslevyä, jonka pintakerroksissa on vain neitseellistä raaka-ainetta ja keskikerroksessa kierrätettyä raaka-ainetta, voitaisiin lisäaineita 2 lisätä 1 m-% ainoastaan tuotteen pintakerrokseen eikä jokaiseen kerrokseen. Näin sen käyttö olisi kustannustehokkaampaa ja apuekstruuderin laskenutta painetta voitaisiin edelleen hyödyntää nostettaessa ajonopeutta, sillä levyn pintakerrokset valmistetaan apuesktruuderissa.

Lisäaine 2 paransi todistetusti puristusmittauksien perusteella valmistettujen tuotteiden lujuusarvoja. Tätä lujuusarvojen nousua voisi mahdollisesti hyödyntää kokeilemalla tuotteiden ohentamista. Näin ollen tuotteiden ohentamispotentiaalia tulisi vielä selvittää jatkotutkimuksilla ja tutkia, kuinka paljon tuotteita voitaisiin ohentaa lujuusarvojen pysyessä vielä riittävän hyvinä.

8. LÄHTEET

- Ampacet, Antiblock additives. Saatavissa: <http://www.ampacet.com/faqs/reasons-for-using-antiblock-additives/> [Viitattu 9.11.2016].
- Arroyo, M. & Lopez-Manchado, M.A., 1997. Crystallization kinetics of polypropylene: II. Effect of the addition of short glass fibres. 38(22), pp. 5587 - 5593.
- Ashter, S.A., 2014. Thermoforming of Single and Multilayer Laminates, Elsevier Inc. pp. 14–38
- Bernland, K., Tervoort, T. & Smith, P., 2009. Phase behavior and optical- and mechanical properties of the binary system isotactic polypropylene and the nucleating/clarifying agent 1,2,3-trideoxy-4,6:5,7-bis-O-[(4-propylphenyl) methylene]-nonitol. *Polymer*, 50(11), pp.2460–2464. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2009.03.010>.
- Bhunia, K. et al., 2013. Migration of Chemical Compounds from Packaging Polymers during Microwave, Conventional Heat Treatment, and Storage. 12. pp. 523–545.
- Calhoun, A., 2010. Polypropylene Sixth Edit., Elsevier Inc. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-8155-2021-4.10003-6>.
- Cao, Y., Tu, Y. & Li, J., 2014. Effect of Processing Aids on the Performance of High Filled Polypropylene. pp. 230–233.
- Chen, Z., Li, C., Song, Z. & Xueren, Q., 2014. Modification of Precipitated Calcium Carbonat Filler for Papermaking with Adsorption of Cationically Derivatized Citosan and Carboxymethyl Chitosan, *BioResources*9(4), pp. 5917–5927
- Dhanvijay, P.U., Gharat, V.D. & Shertukde, V. V, 2014. Synthesis and characterization of slip additive functioning as an intercalating agent, *International Journal of Plastics Technology*, 18(1), pp.100–112. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1007/s12588-014-9068-x>
- Doitpoms. Sferuliitin periaatteellinen rakennekuva Saatavissa: <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/polymers/printall.php>. [Viitattu 26.4.2017]
- Dutkiewicz, M. et al., 2016. Isotactic polypropylene modified with sorbitol-based derivative and siloxane-silsesquioxane resin. vol. 85, pp. 62 –71.
- Fried, J.R., 2014. Polymer Science and Technology (Third edition), Upper Saddle River, (NJ), Prentice Hall PTR.

Gao, X.J., Huang, L.Q. & Li, X., 2012. Preparation and Properties Research of Anti-Fogging Polypropylene Packaging Films. *Applied Mechanics and Materials*, 262, pp.581–585. Saatavissa: <http://www.scientific.net/AMM.262.581>.

Gech, M. & Saxena, P., 2007. Boosting Properties and Performance of Polyolefin Compounds with Silicone Pellets. In *SPE International Polyolefins Conference 2007*. society of Plastic Engineers. pp. 640–658

Hindle, C., 2016. Polypropylene (PP). British Plastics Federation. Saatavissa: <http://www.bpf.co.uk/plastipedia/polymers/pp.aspx> [Viitattu 12.12.2016].

Hopmann, C., Michaeli, W. & Begmann, M., 2012. Influencing Thermoforming Properties of Polypropylene Films with Additives. In *ANTEC 2012 Plastics: Annual Technical Conference Proceedings*. pp. 2281–2285. Saatavissa: http://app.knovel.com/web/view/swf/show.v/rcid:kp00NINE21/cid:kt00APLLM2/viewerType:pdf/root_slug:antec-2012-plastics-annual?cid=kt00APLLM2&page=2&kpromoter=Summon.

Introzzi, L. et al., 2012. “Wetting Enhancer” Pullulan Coating for Antifog Packaging Applications. *Appl. Mater. Interfaces* 12(4). American Chemical Society. pp.3692–3700

Jacoby, P., 2007. Beta nucleating masterbatch offers enhanced properties in polypropylene products. *Plastics, Additives and Compounding*, 9(3), pp. 32–35.

Järvinen, P. 2008. Uusi muovitieto. Porvoo, Muovifakta. 263 p.

Keck-Antoine, K. et al., 2009. Additives to design and improve the performance of multilayer flexible packaging. In *Multilayer flexible packaging*. pp. 37–56.

Koleva, M., Polypropeeni (PP). Valuatlas. Saatavissa: http://www.valuatlas.fi/tietomat/docs/plastics_PP_FI.pdf [Viitattu 12.12. 2016].

Lavrenčič Štanger, U. et al., 2014. Self-Cleaning and Anti-Fogging Surfaces Based on Nanostructured Metal Oxides. *Advances in Science and Technology*, 91, pp. 39–47. Saatavissa: <http://www.scientific.net/AST.91.39>.

Law, W.S. et al., 2009. Effect of film thickness and agglomerate size on the superwetting and fog-free characteristics of TiO₂ films. *Thin Solid Films*, 517(18), pp. 5425–5430. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2009.01.071>.

Libster, D., Aserin, A. and G.N., 2007. Advanced nucleating agents for polypropylene. *Polym. Adv. Technol.*, 18(June), pp. 685–695.

Long, L., Yang, Y. & Qiu, F., 2014. All-atom molecular dynamics simulation of structure and diffusion of hydrophilic antistatic agents in polypropylene. *Chinese Journal of Chemistry*, 32(3), pp. 248–256.

Macauley, N.J., Harkin-Jones, E.M.A. & Murphy, W.R., 1998. The influence of nucleating agents on the extrusion and thermoforming of polypropylene. *Polymer Engineering and Science*, 38(3), pp. 516–523. Saatavissa: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.10214/abstract%5Cnhttp://doi.wiley.com/10.1002/pen.10214>.

Maier, C. & Calafut, T., 1998. *Morphology and Commercial Forms, Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook*, Plastics Design Library, New York, United States, 456 p.

Markarian, J., 2007. Slip and antiblock additives: surface medication for film and sheet. *Plastics, Additives and Compounding*, 9(6), pp. 32–35.

Mayzo Inc, 2011. ProductData Sheet MPM ® 2000E,

MPW Staff, 2010. Thermoforming primer: The secret to clear PP packaging. *Plastics Today*, s.4. Saatavissa: <http://www.plasticstoday.com/content/thermoforming-primer-secret-clear-pp-packaging/8480912014596/page/0/2> [Viitattu 12.12.2016].

Murphy, J., 2001. CHAPTER 16 – Modifying Processing Characteristics: Modifiers and Processing Aids. In *Additives for Plastics Handbook (Second Edition)*. Elsevier Inc., 484 p.

Netzsch, Functional principle of a heat-flux DSC. Saatavissa: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/landing-pages/principle-of-a-heat-flux-dsc/> [Viitattu 12.1.2017].

Olympus, Support Magna-Mike 8500. Saatavissa: <http://www.olympus-ims.com/en/magna-mike-8500/> [Viitattu 7.3. 2017].

Rauwendaal, C., 2014. Different Types of Extrusion. In *Polymer Extrusion (5th Edition)*. Haser Publisher, p. 923. Saatavissa: <http://app.knovel.com/hot-link/toc/id:kpPEE00022/polymer-extrusion-5th/polymer-extrusion-5th>.

Schmidt, M. et al., 2012. Crystal Structure of a Highly Efficient Clarifying Agent for Isotactic Polypropylene.

Sengupta, R. et al., 2007. Control of the Migration Behavior of Slip Agents in Polyolefin-Based Films. *Engineering*, 47 (Table 1), pp. 21–25. Saatavissa: <http://doi.wiley.com/10.1002/pen.20921>.

Sheril, R. V, Mariatti, M. & Samayamutthirian, P., 2014. Single and Hybrid Mineral Fillers (Talc / Silica and Talc / Calcium Carbonate) -Filled Polypropylene Composites: Effects of Filler Loading and Ratios.

Sichina, W., 2000. DSC as problem solving tool: measurement of percent crystallinity of thermoplastics. Perkin Elmer Instruments, and PETech. Saatavissa: <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:DSC+as+Problem+Solving+Tool+:+Measurement+of+Percent+Crystallinity+of+Thermoplastics#0>.

Tabatabaei, S.H., Carreau, P.J. & Ajji, A., 2009. Rheological and thermal properties of blends of a long-chain branched polypropylene and different linear polypropylenes. *Chemical Engineering Science*, 64(22), pp. 4719–4731. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2009.04.009>.

Tamura, S. & Kanai, T., 2013. Control of well-defined crater structures on the surface of biaxially oriented polypropylene film by adding nucleators. *Journal of Applied Polymer Science*, 130(5), pp. 3555–3564. Saatavissa: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.39472> [Viitattu 25.11.2016].

Tolinski, M., 2009. Additives for Polyolefins: Getting the Most Out of Polypropylene, Polyethylene and TPO, William Andrew. Elsevier Inc. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780815520511000108>.

Tuen, B.S., Hassan, A. & Bakar, A.A., 2012. Thermal Properties and Processability of Talc- and Calcium Carbonate-Filled Poly (vinyl chloride) Hybrid Composites.

Valtonen, K., 2016a. Extrudex ekstruuderit. Tampereen teknillinen yliopisto. Saatavissa: <http://www.tut.fi/fi/tutkimus/tutkimusalat/materiaalioppi/tutkimuslaitteet/polymeerien-prosessointi/extrudex-ekstruuderit/index.htm> [Viitattu 12.1.2017].

Valtonen, K., 2016b. DSM minisekoitin ja ruiskuvalukone Tampereen teknillinen yliopisto. Saatavissa: <http://www.tut.fi/fi/tutkimus/tutkimusalat/materiaalioppi/tutkimuslaitteet/polymeerien-prosessointi/dsm-minisekoitin-ja-ruiskuvalukone/index.htm> [Viitattu 12.1.2017].

Vergnes, B., 2014. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics Fluoropolymer processing aids in linear-low density polyethylene extrusion: How to improve their efficiency? *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 208–209, pp. 42–52. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnnfm.2014.04.002>.

Vergnes, B., Dubrocq-Baritaud, C. & Darque-Ceretti, E., 2011. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics Multi-scale phenomena induced by fluoropolymer processing aids during the extrusion of linear-low density polyethylene. *Journal of Non-Newtonian Fluid*

Mechanics, 166(1–2), pp. 1–11. Saatavissa:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnnfm.2010.09.008>.

Wagner, J.R., Mount, E.M. & Giles, H.F., 2014. Extrusion Procepp. In Extrusion (Second Edition). pp. 3 - 11. Saatavissa: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781437734812000016>.

Wypych, G., 2010. Handbook of Fillers (3rd Edition)., ChemTec Publishing. Saatavissa:
<http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpHFE00001/handbook-fillers-3rd/handbook-fillers-3rd>.

Yi, Q.F. et al., 2008. A novel effective way of comprising a β -nucleating agent in isotactic polypropylene (i-PP): Polymerized dispersion and polymer characterization. *Polymer*, 49(23), pp. 5053–5063.

Zhao, S., Cai, Z. & Xin, Z., 2008. A highly active novel β -nucleating agent for isotactic polypropylene. *Polymer*, 49(11), pp. 2745–2754.

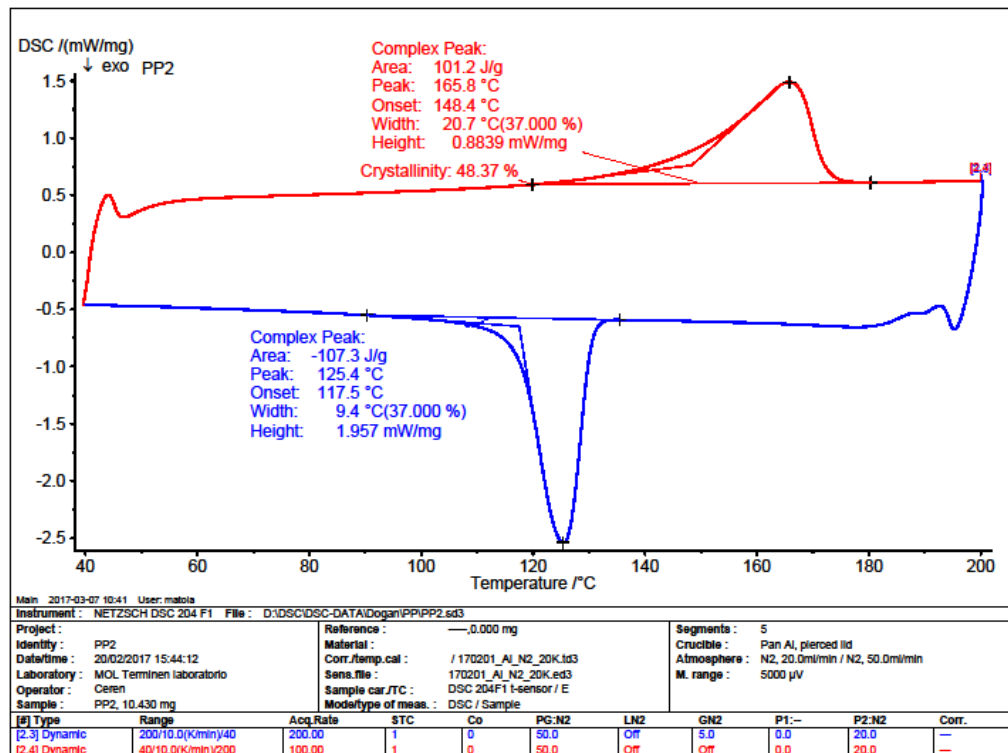
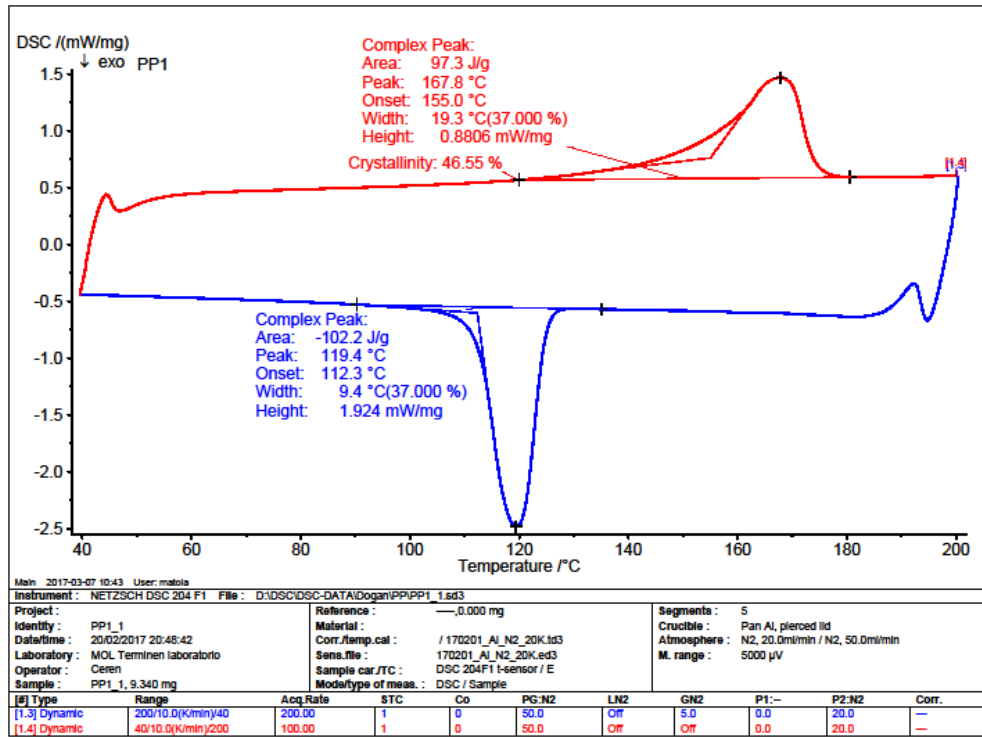
LIITE 1: KOOSTETAULUKKO ERI LISÄAINEIDEN VAIKUTUKSESTA

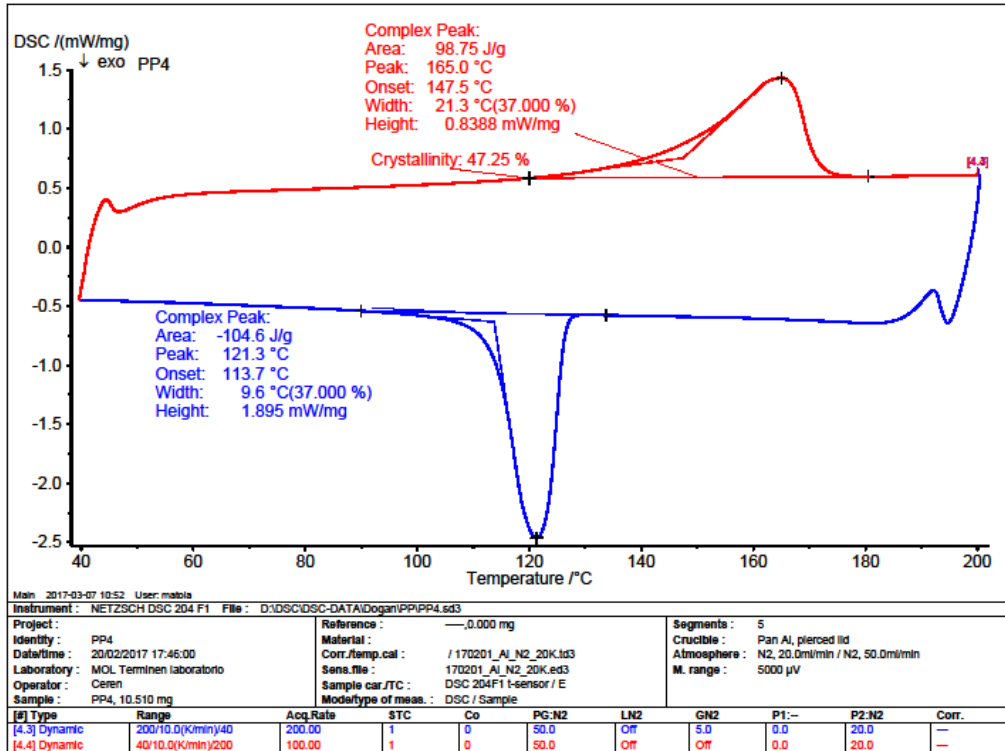
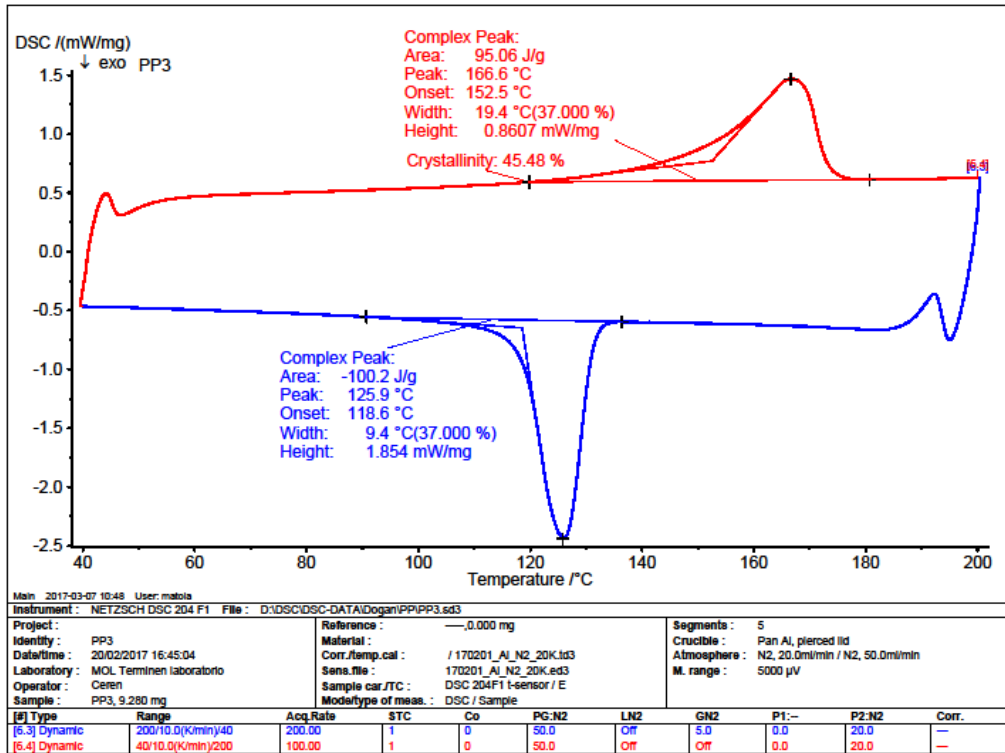
Taulukko 16. Luvuista 3.1-3.7 kootut lisäaineiden primääriset ja sekundääriset vaikutukset PP:n ominaisuuksiin

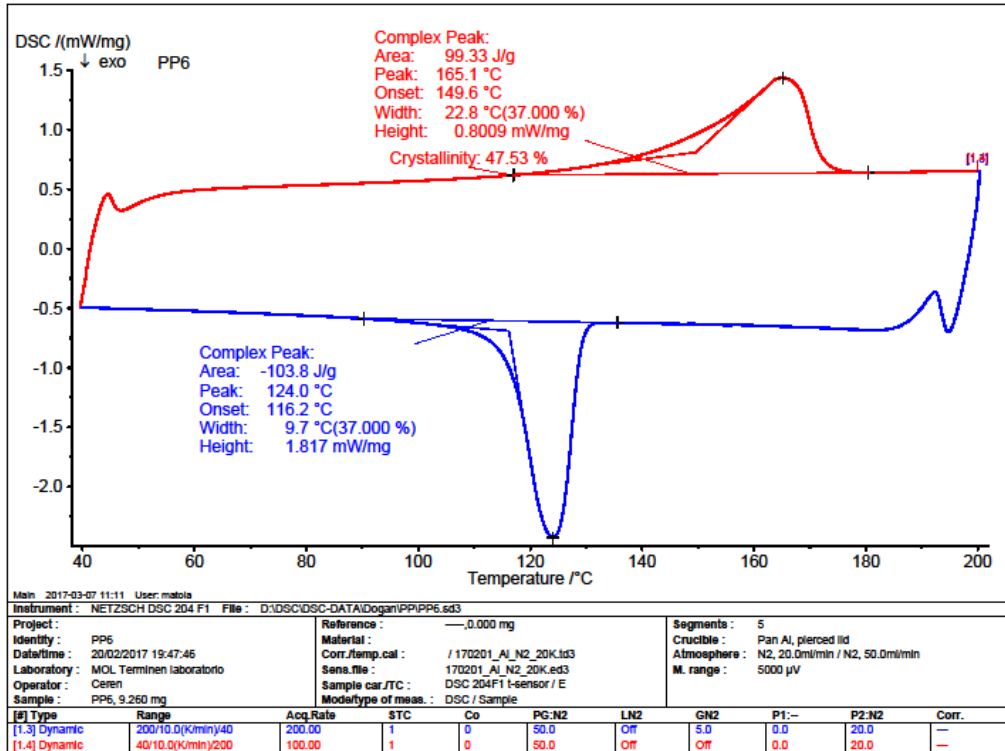
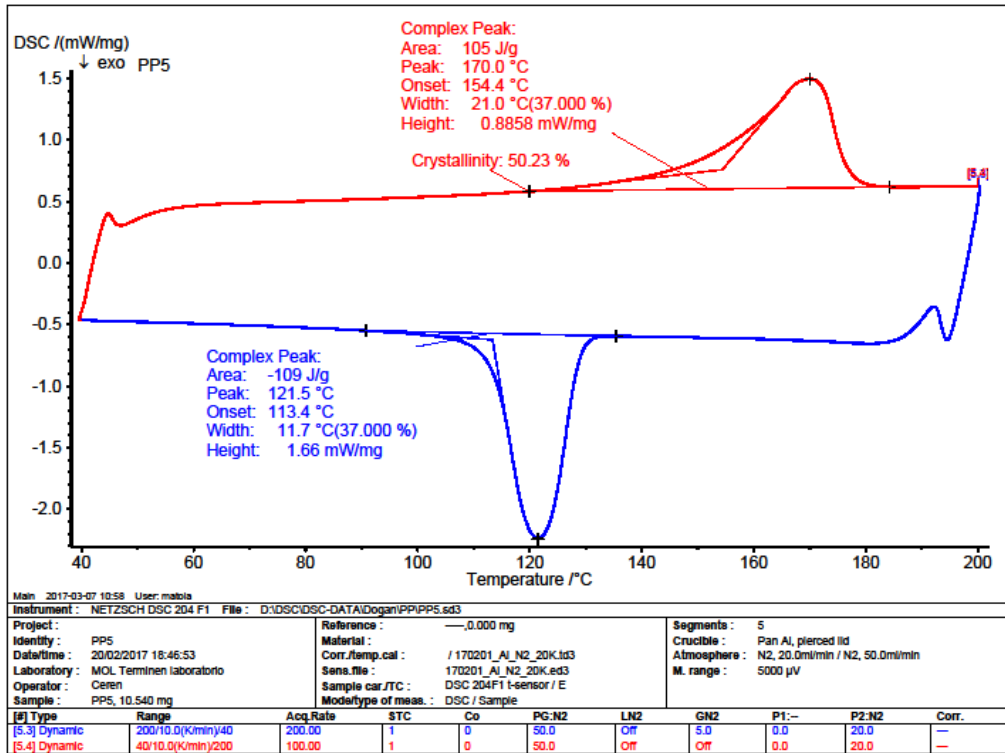
Lisäaine	Jäykkyys	Iskulujuus	Kiteisyysaste	Tuotteen läpinäkyvyys	Pinnan kitkakerroin	Prosessoinnin helpottaminen	Prosessointinopeus	Staattisen sähkön syntyminen	Jälkikutistuma	Mittapitävyys
Antistaattiset aineet	-	+	-		-	+	+	--	-	
Liukuaineet	-	+	-		-	++	+	-	-	
Tarttumisenestoaineet			+	-	++	++	+	-		
Huurtumisenestoaineet				++						
Prosessoinnin apuaineet	-		-			++	++			
Täyteaineet	++	--	+	-	+		+	-	--	++
Ydintämisaineet	++	--	++	++ (α-ydin.) -- (β-ydin.)			++		++	++

+ = kasvaa, - = vähenee, ++ tai -- = primäärinen ominaisuus, + tai - = sekundäärinen ominaisuus

LIITE 2: POLYPROPEENIRAAKA-AINEIDEN DSC-MITTAUSTU- LOKSET





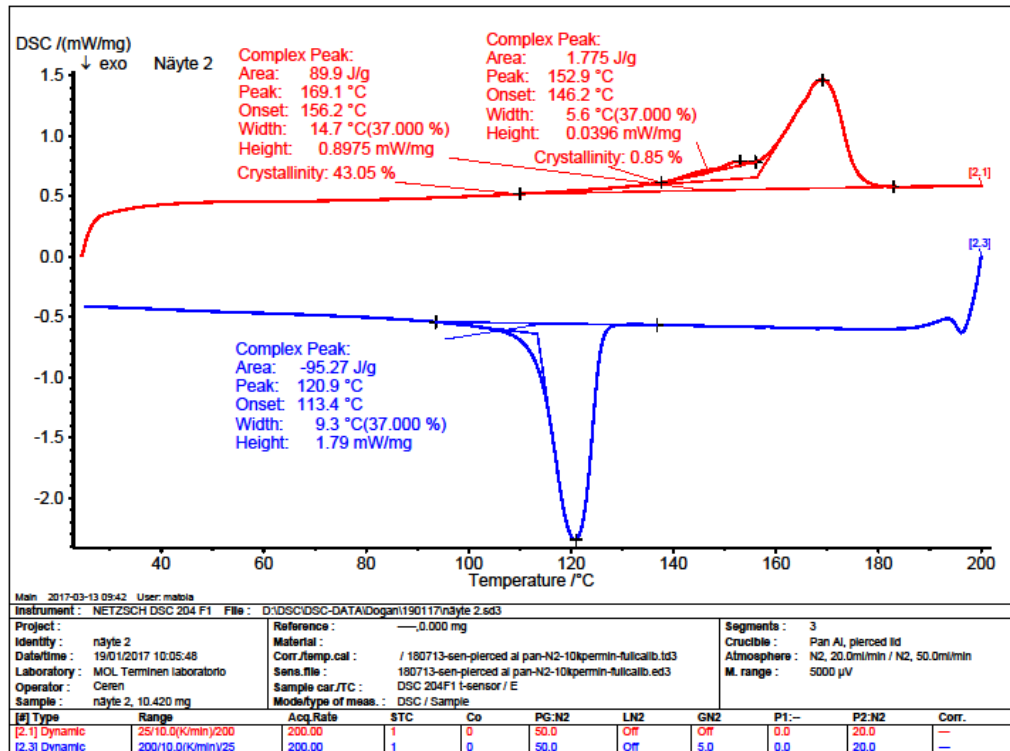
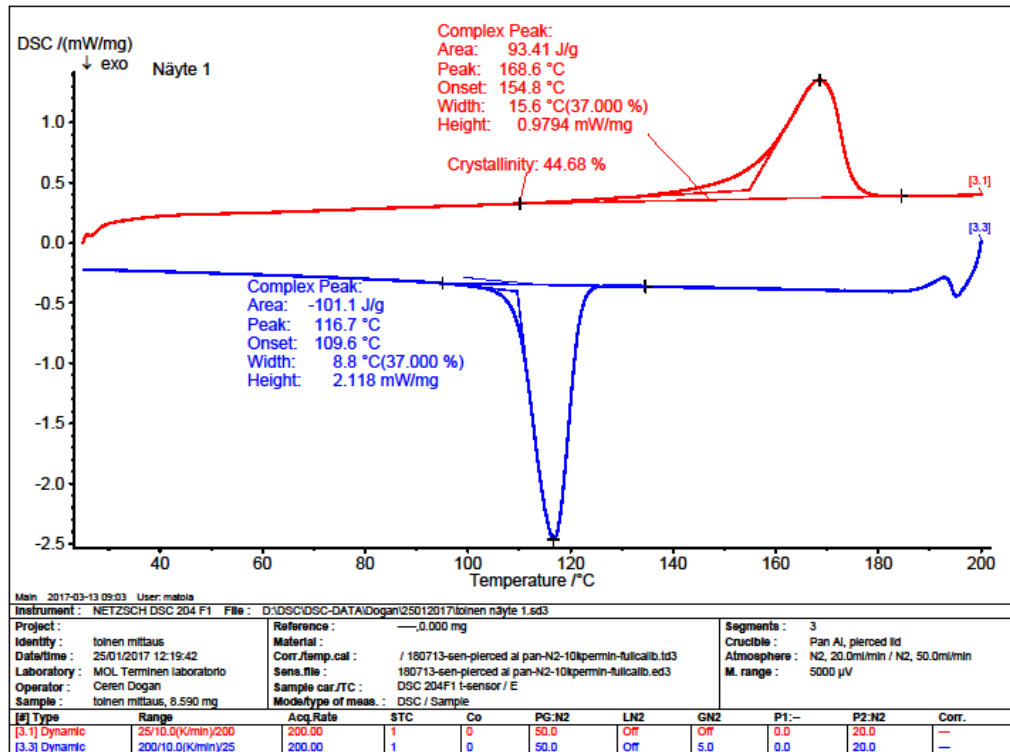


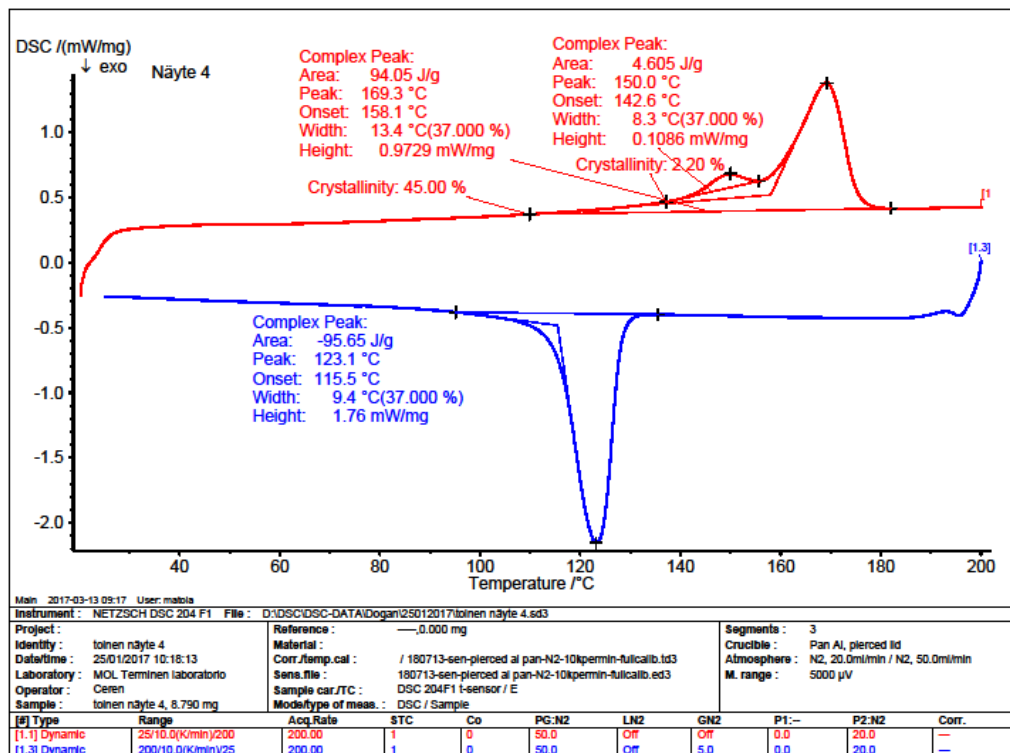
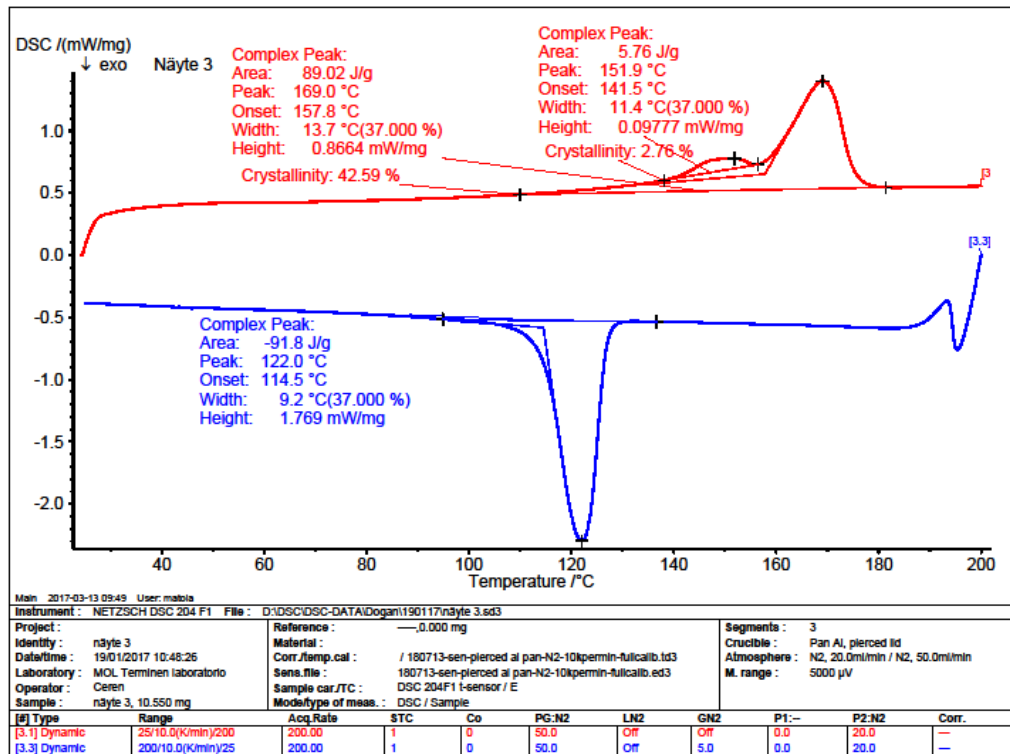
LIITE 3: NÄYTTEISSÄ 1 - 29 KÄYTETYT RAAKA-AINEET, KOKONAISMASSAT JA LISÄAINEEN 2 MASSA SEKÄ PITOISUUDET NÄYTTEISSÄ

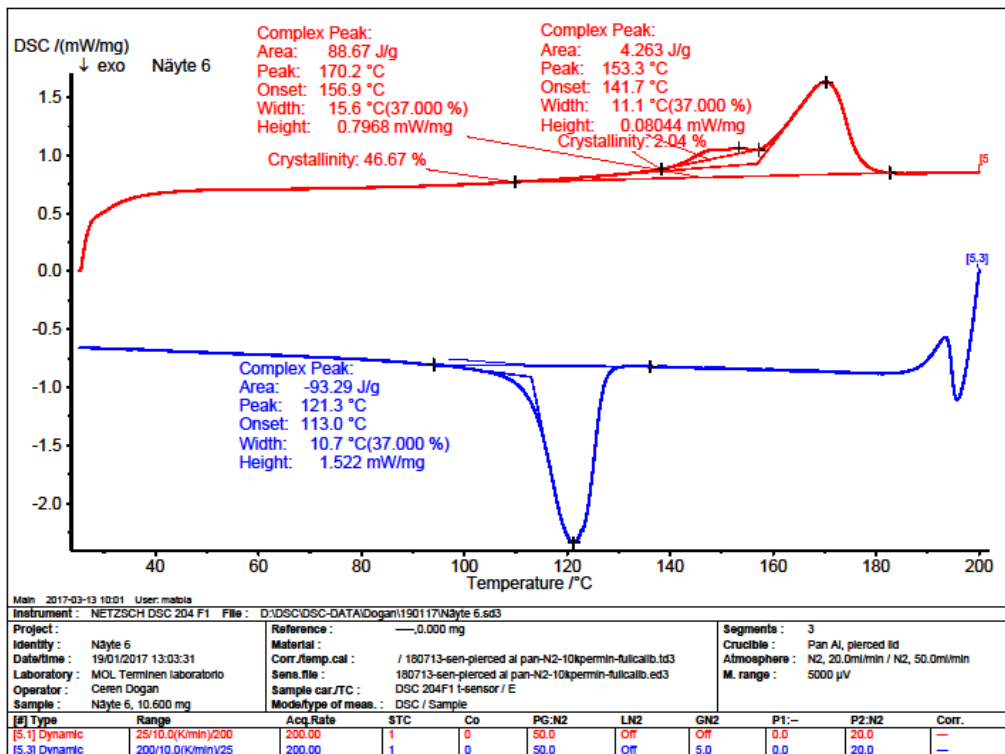
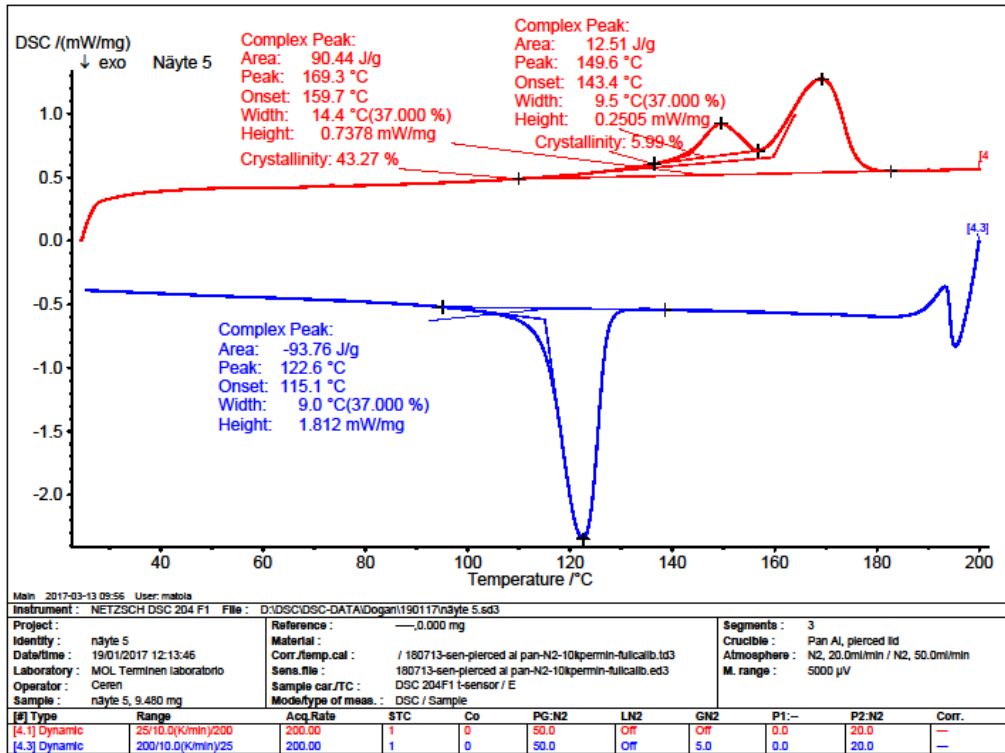
Taulukko 17. kaksiruuvisekoittimella ja ruiskuvalukoneella valmistettut näytteet

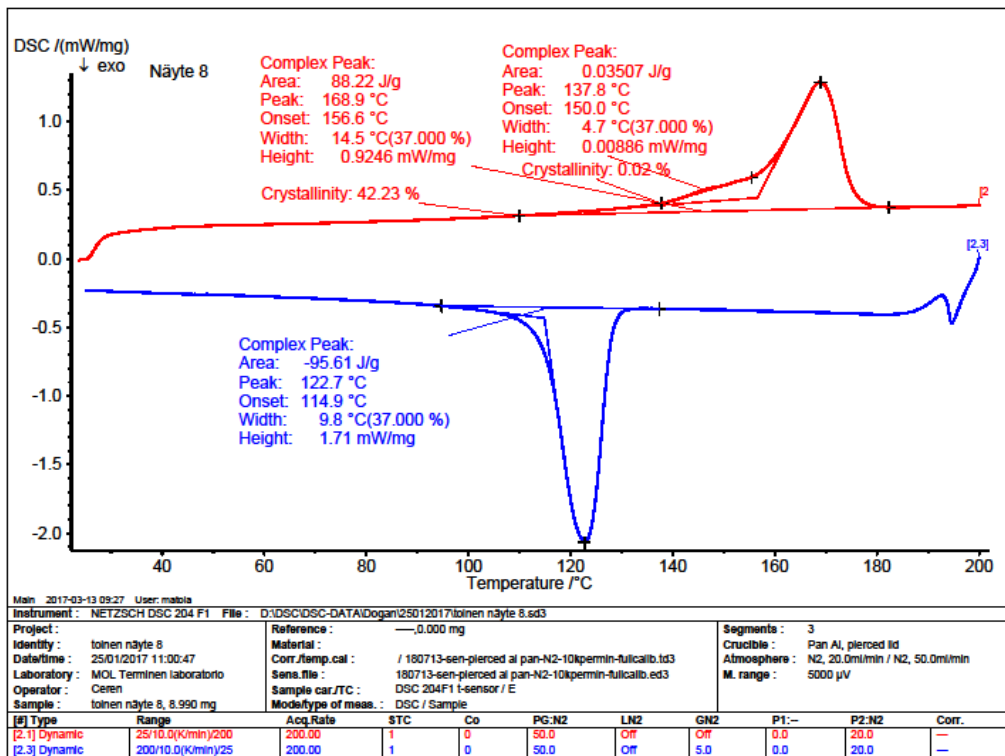
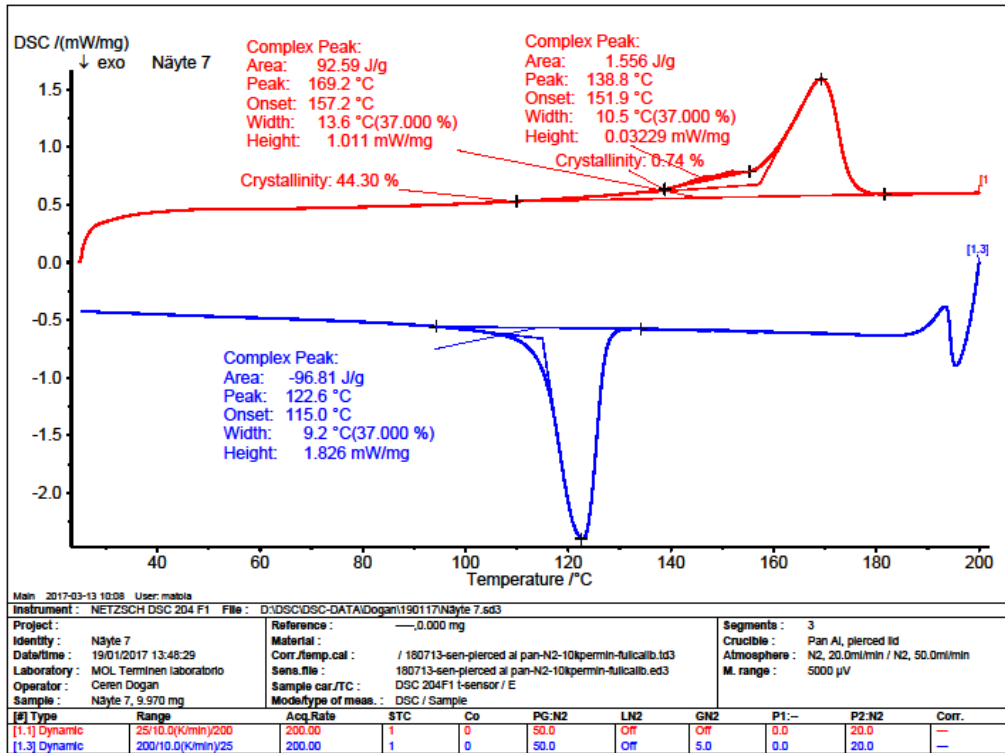
Näyte	PPi:een lisätty aine	Lisäaineen 2 massa (g)	Kokonaismassa (g)	Lisäaineen 2 m-%
Näyte 1		0	3,5	0
Näyte 2		0,0075	3,026	0,25
Näyte 3		0,015	3,0015	0,5
Näyte 4		0,022	2,9312	0,75
Näyte 5		0,0315	3,0757	1,02
Näyte 6		0,0364	3,0301	1,23
Näyte 7		0,0451	2,9904	1,5
Näyte 8		0,066	3,1539	2,09
Näyte 9	kierrätysmateriaali	0	3,5	0
Näyte 10	–”–	0,0438	2,9064	1,5
Näyte 11	–”–	0,0627	3,1111	2,02
Näyte 12	–”–	0,073	2,9548	2,45
Näyte 13	–”–	0,0821	2,734	3
Näyte 14	–”–	0,1021	2,855	3,58
Näyte 15	–”–	0,1186	2,9017	4,09
Näyte 16	PP2	0	3,5	0
Näyte 17	–”–	0,044	2,9869	1,47
Näyte 18	–”–	0,0598	2,9815	2,47
Näyte 19	–”–	0,073	2,9289	2,49
Näyte 20	–”–	0,0876	2,9316	2,99
Näyte 21	–”–	0,1033	2,9374	3,52
Näyte 22	–”–	0,12	2,9916	4,01
Näyte 23	PP5	0	3	0
Näyte 24	–”–	0,0478	3,179	1,5
Näyte 25	–”–	0,0683	3,144	1,97
Näyte 26	–”–	0,07322	2,9896	2,45
Näyte 27	–”–	0,09006	2,989	3,01
Näyte 28	–”–	0,10261	2,9181	3,52
Näyte 29	–”–	0,1172	2,9217	4,01

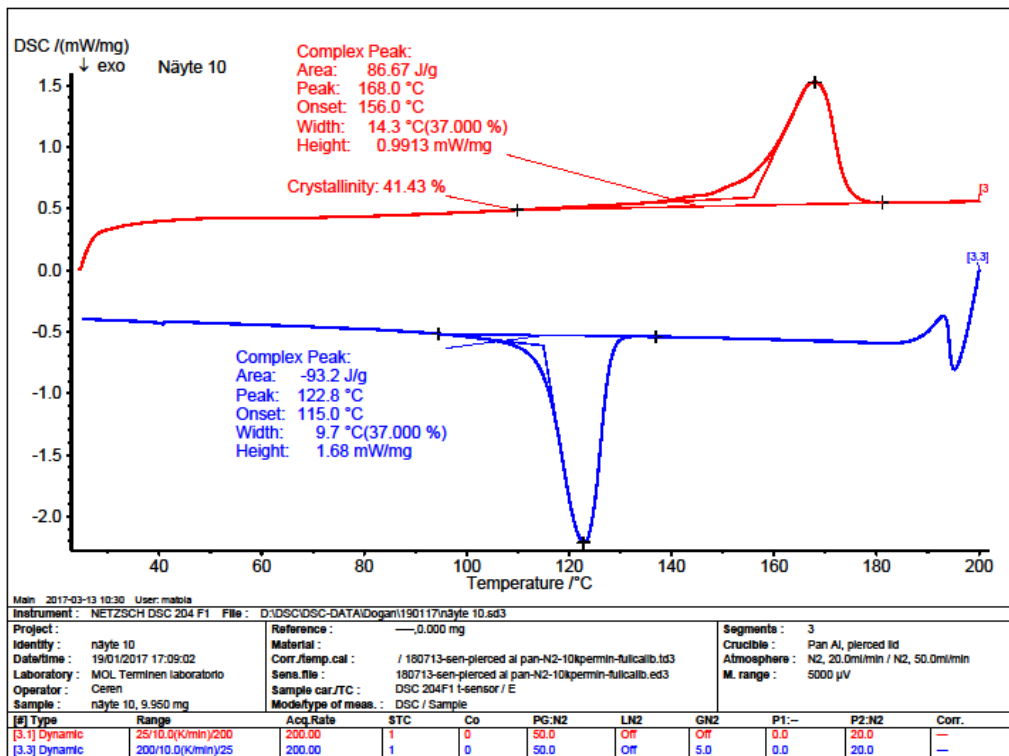
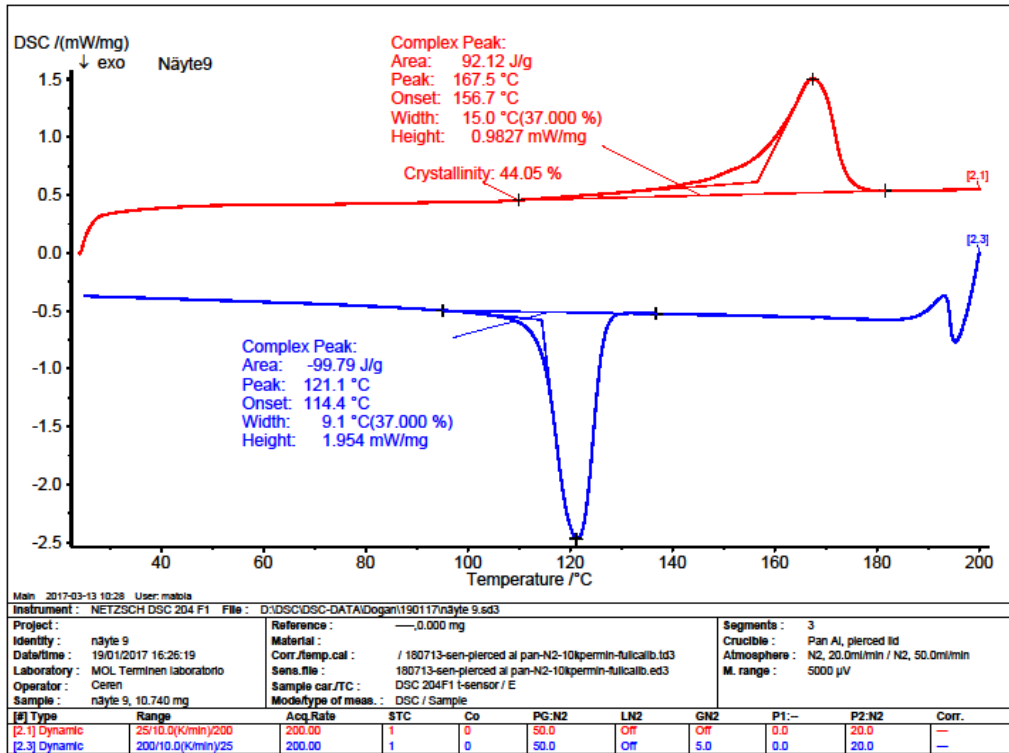
LIITE 4: Näytteiden 1 - 29 DSC-mittaustulokset

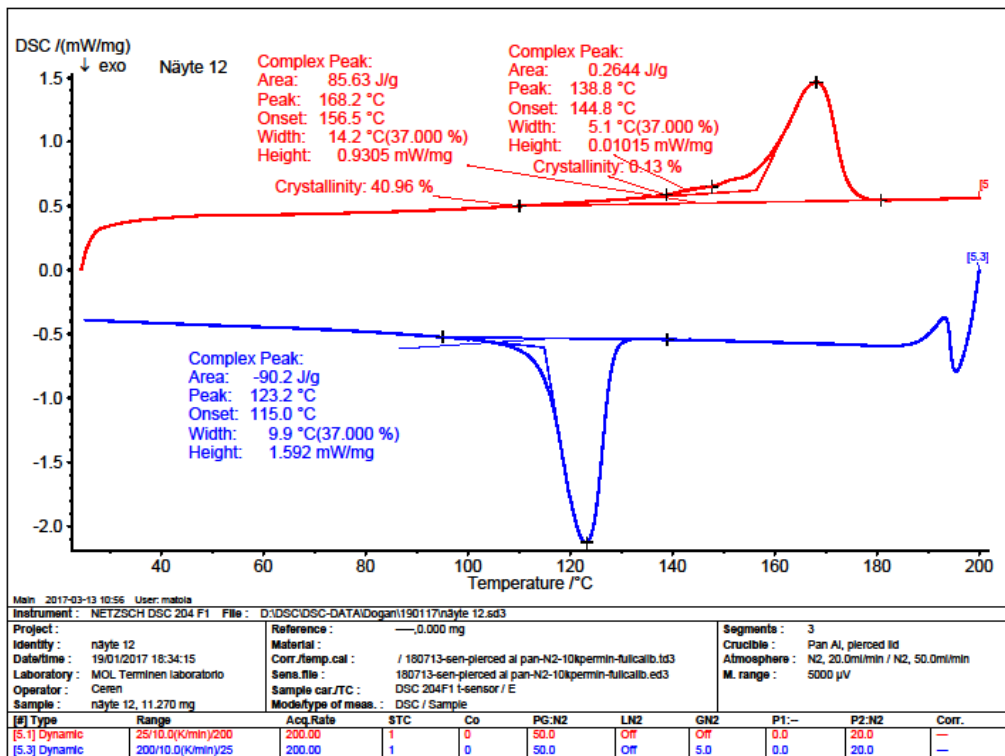
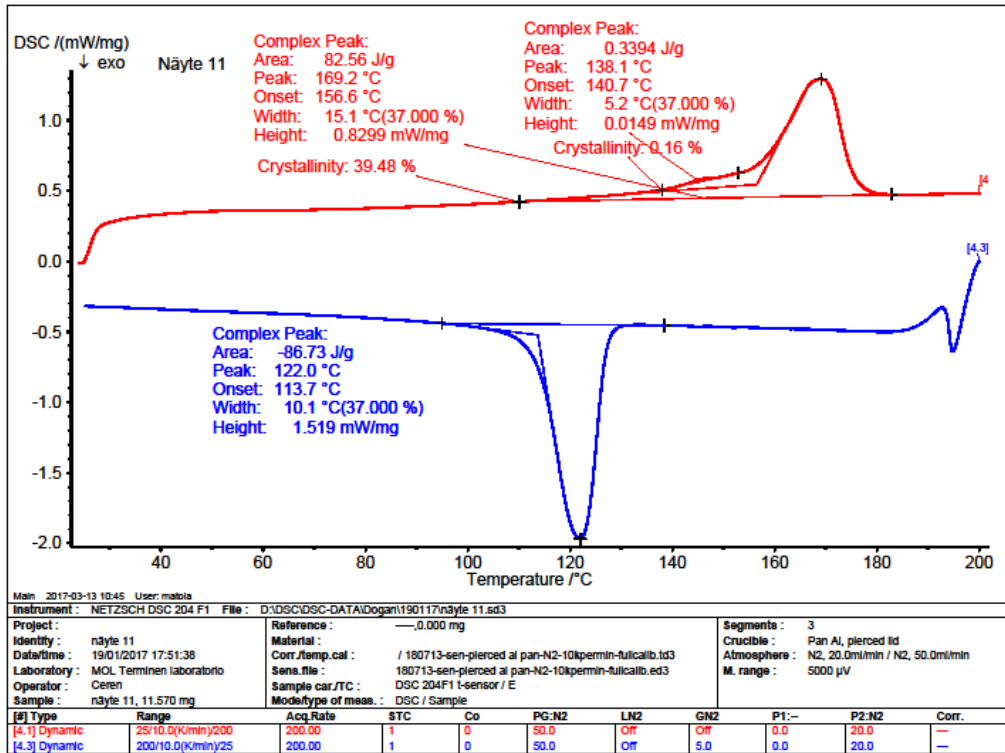


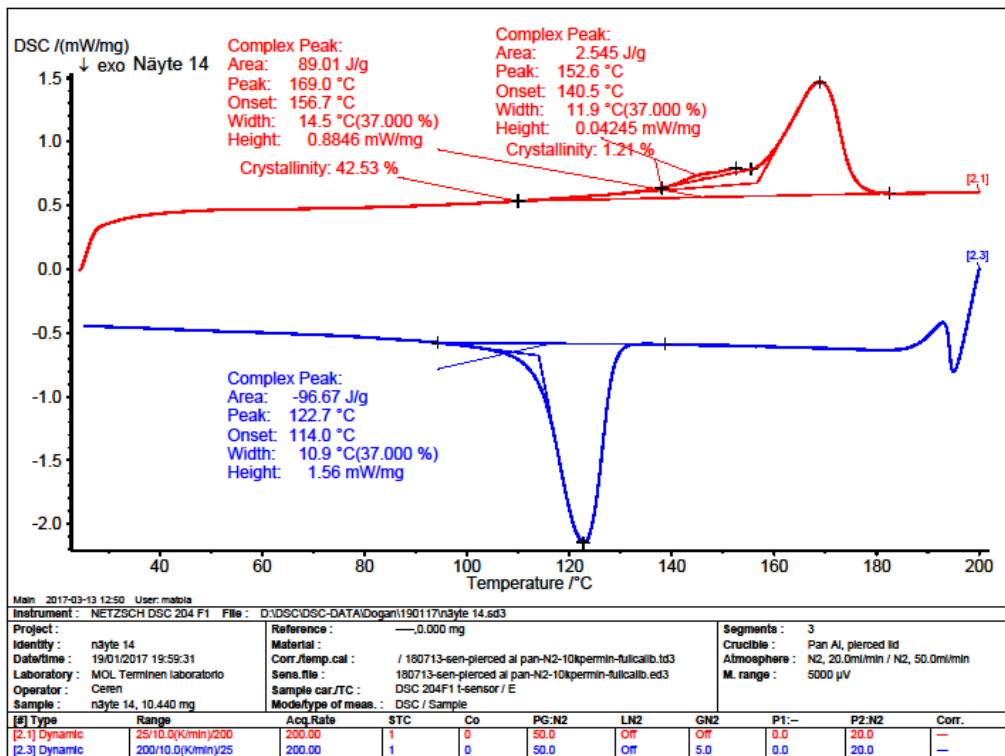
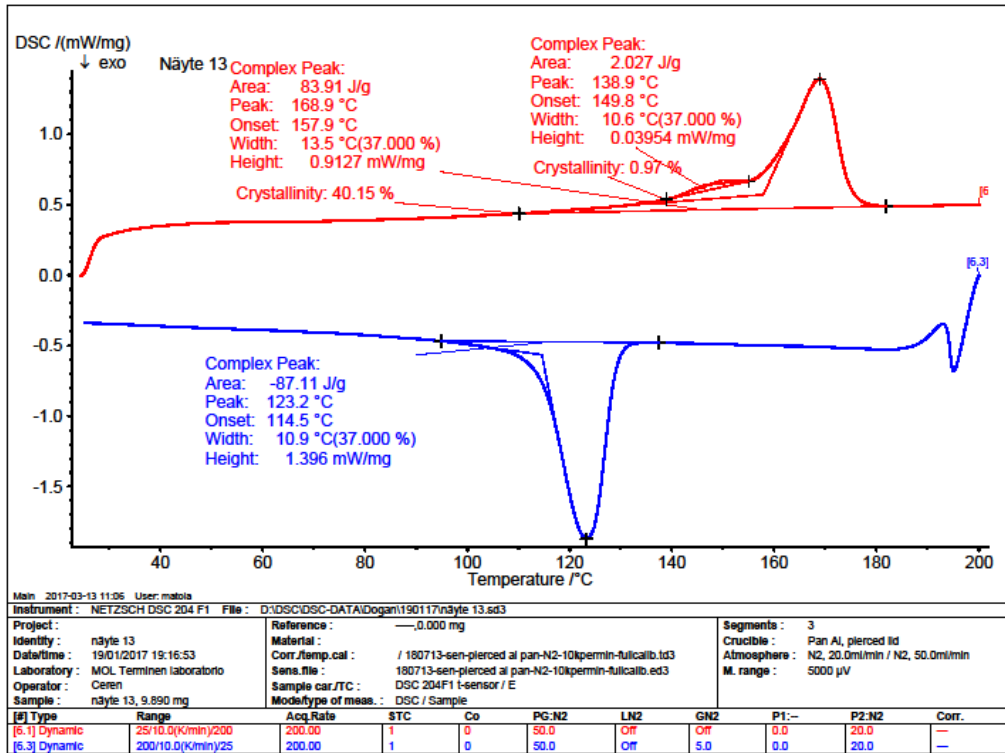


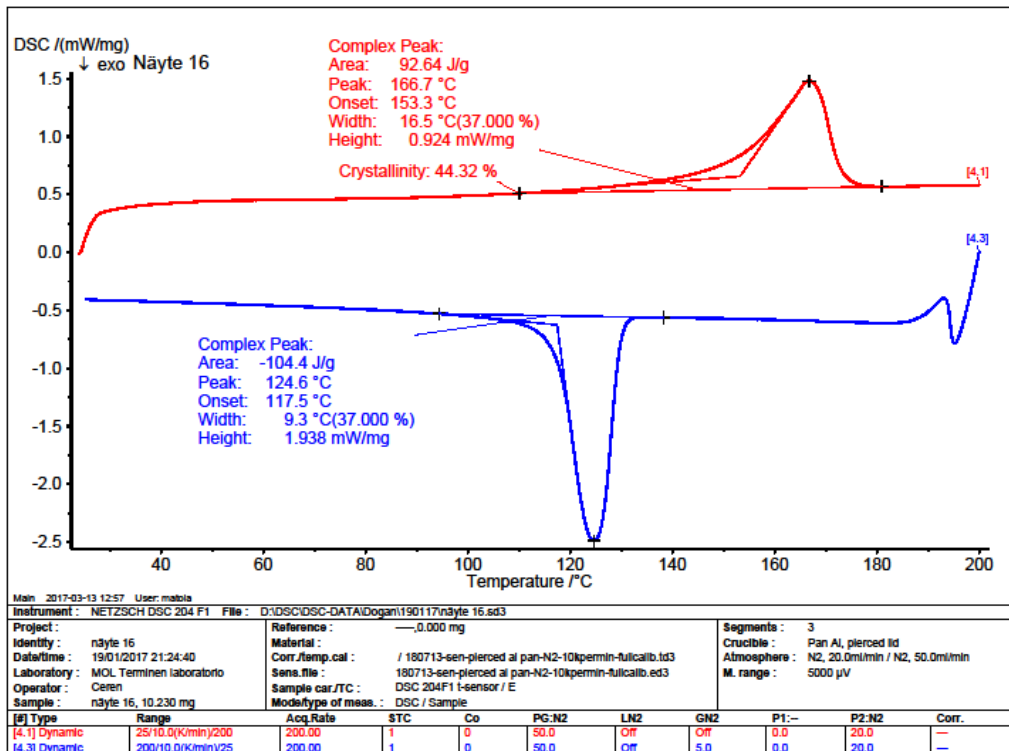
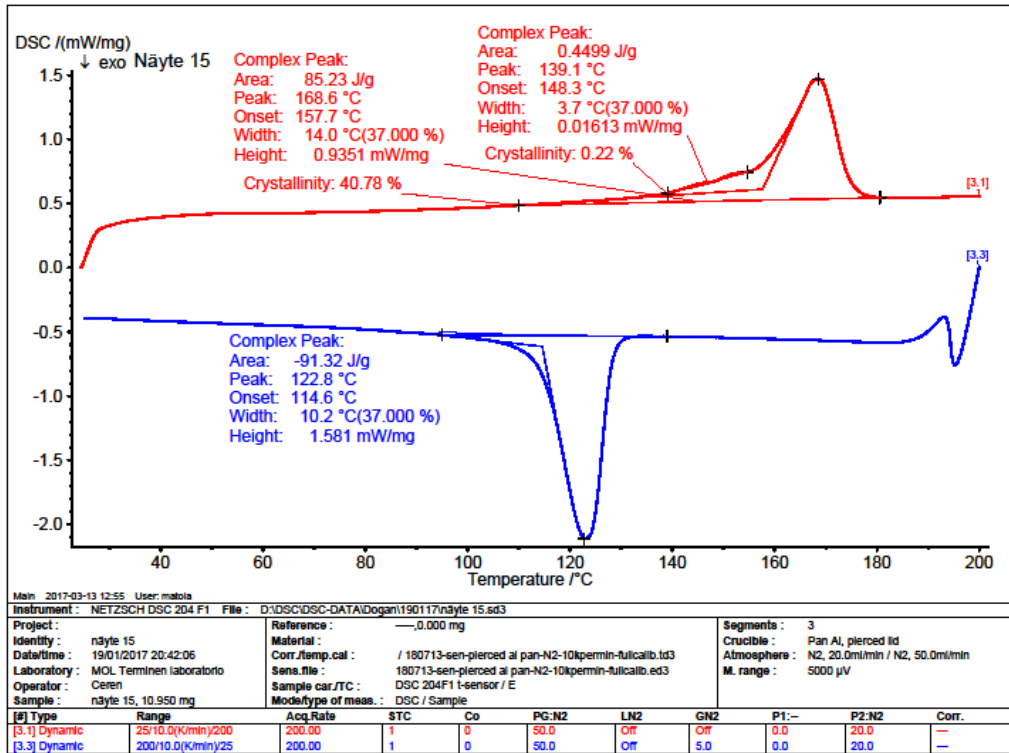


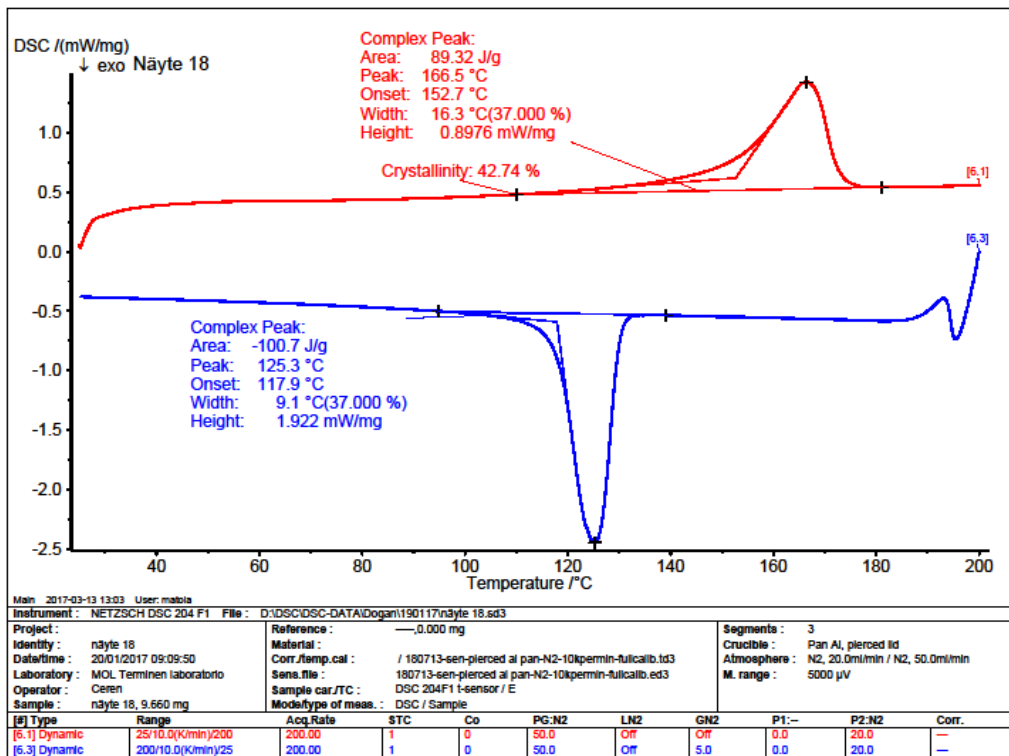
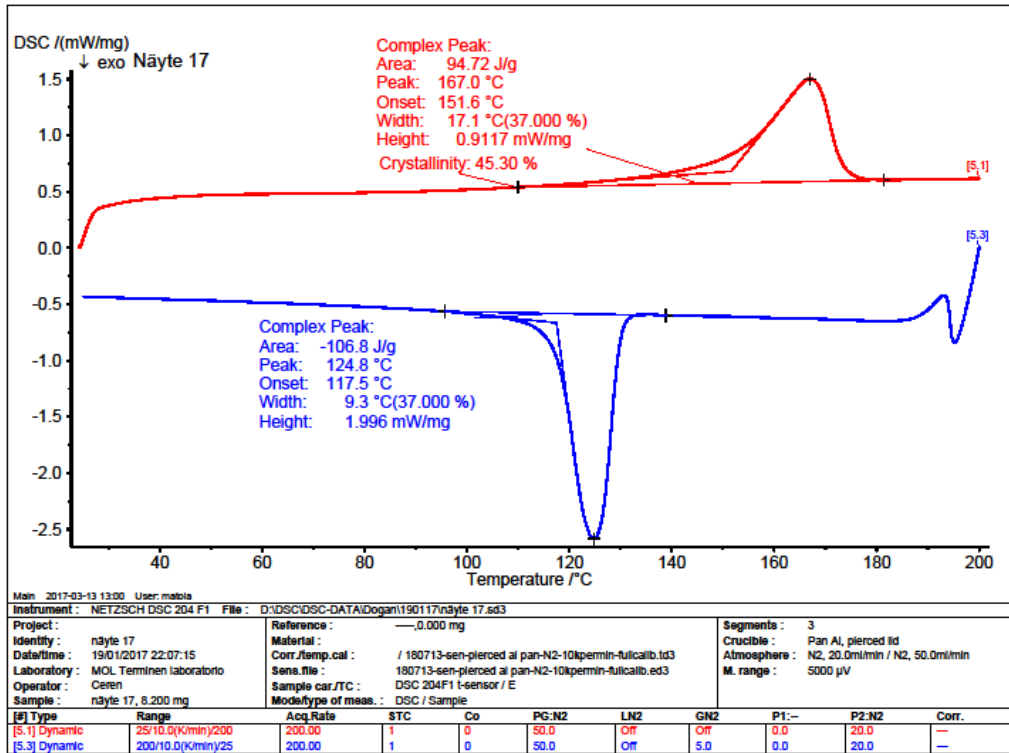


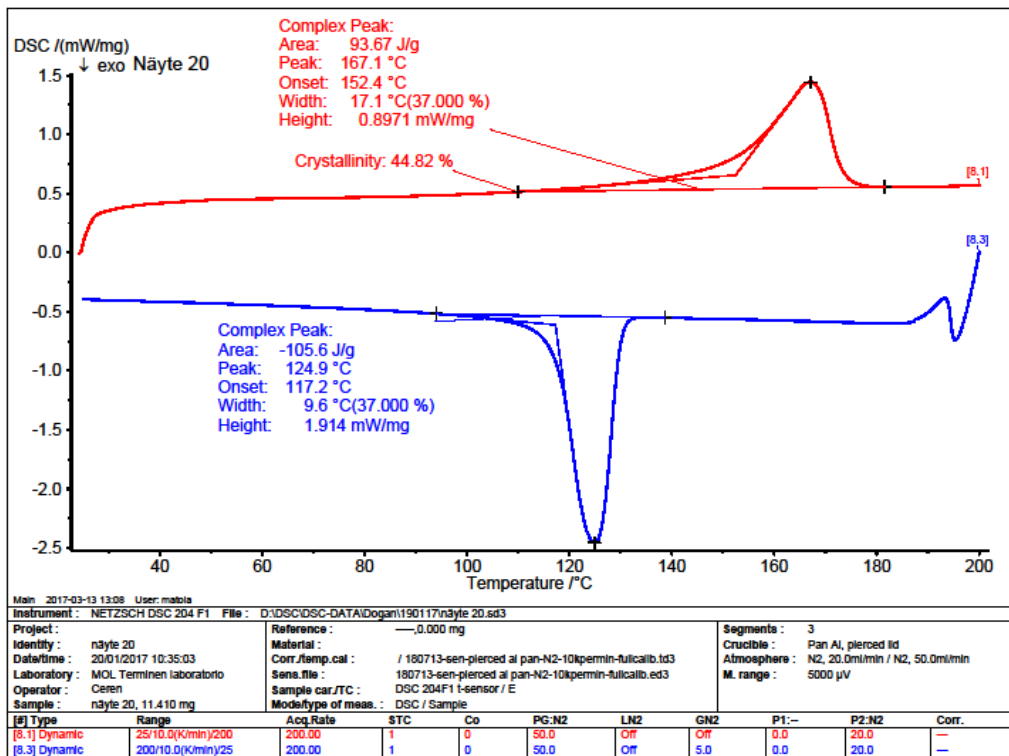
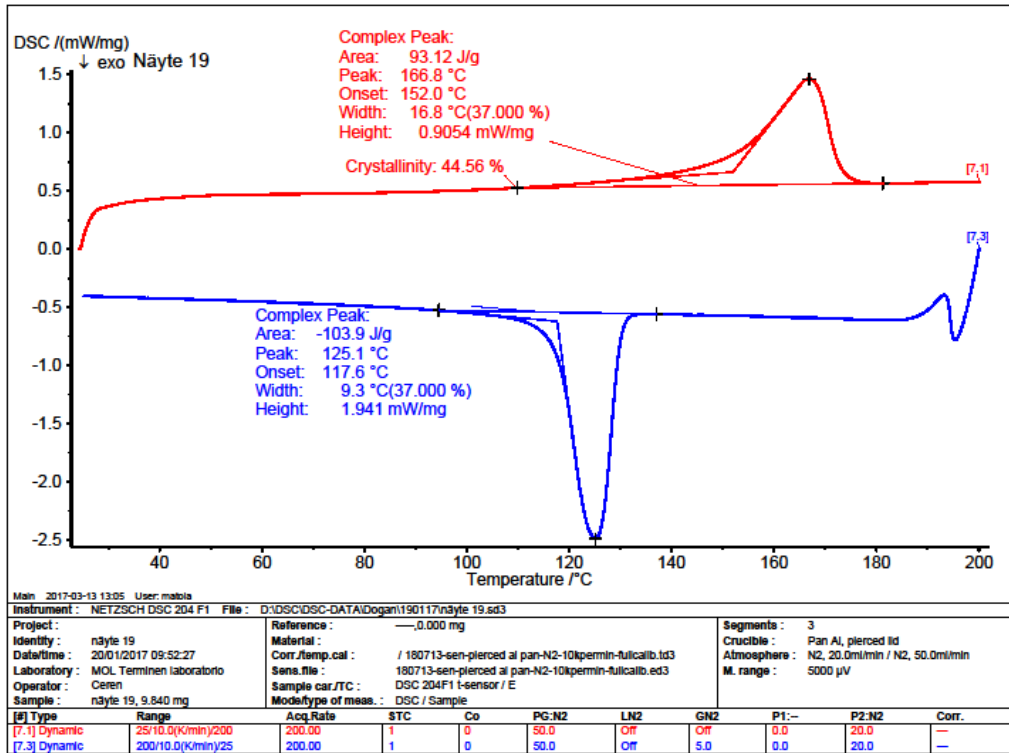


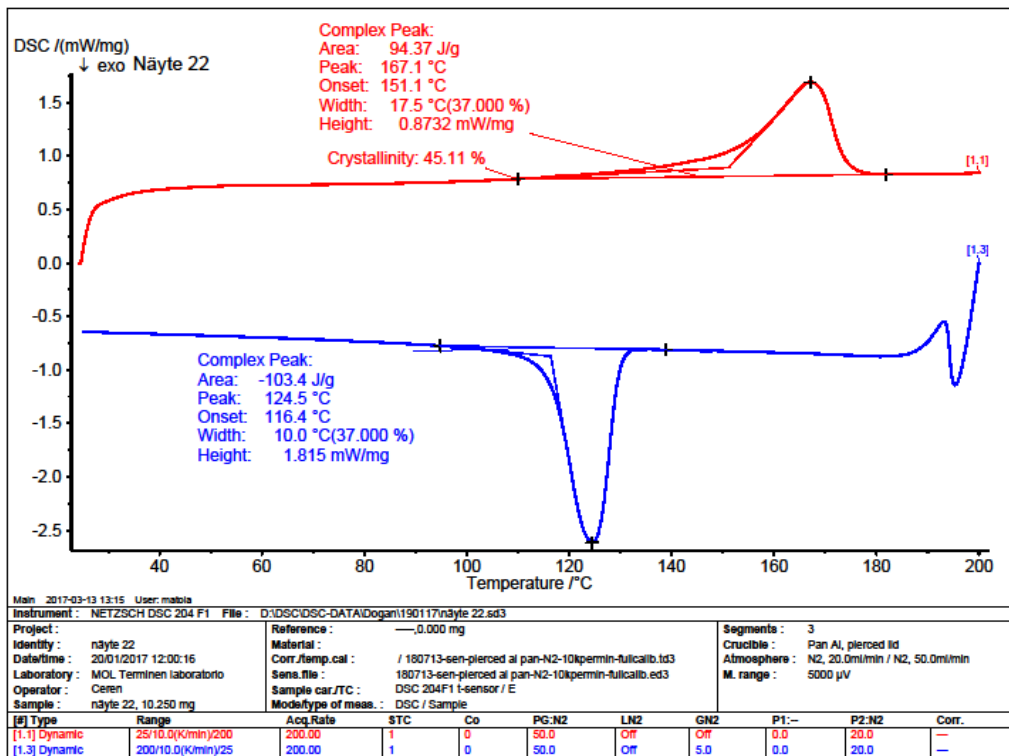
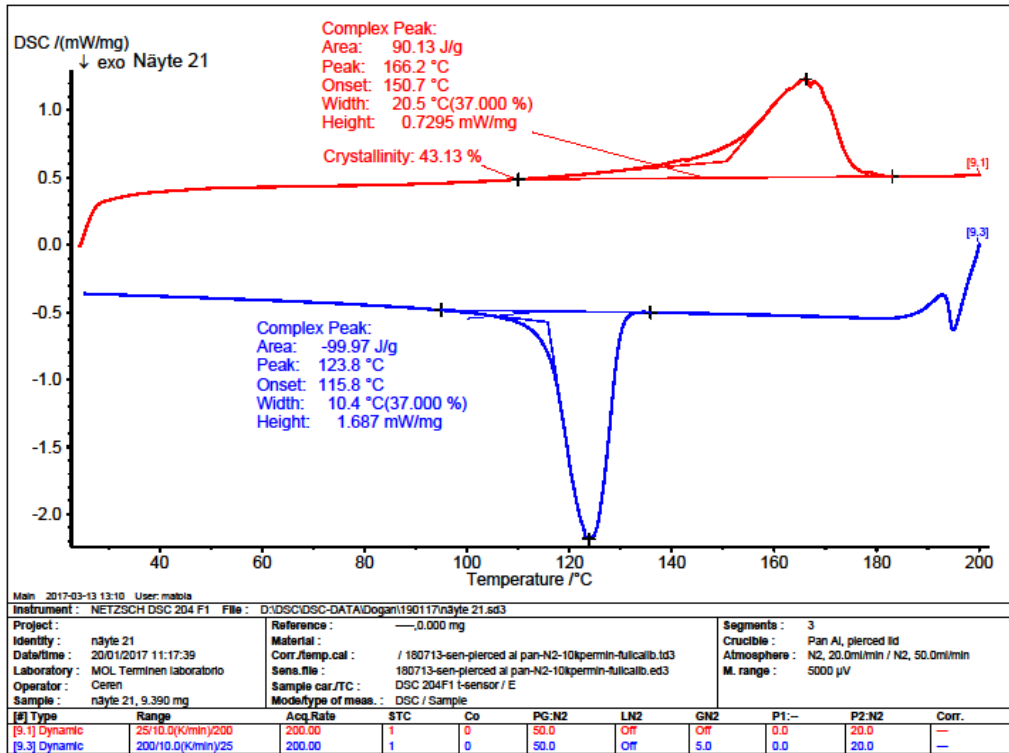


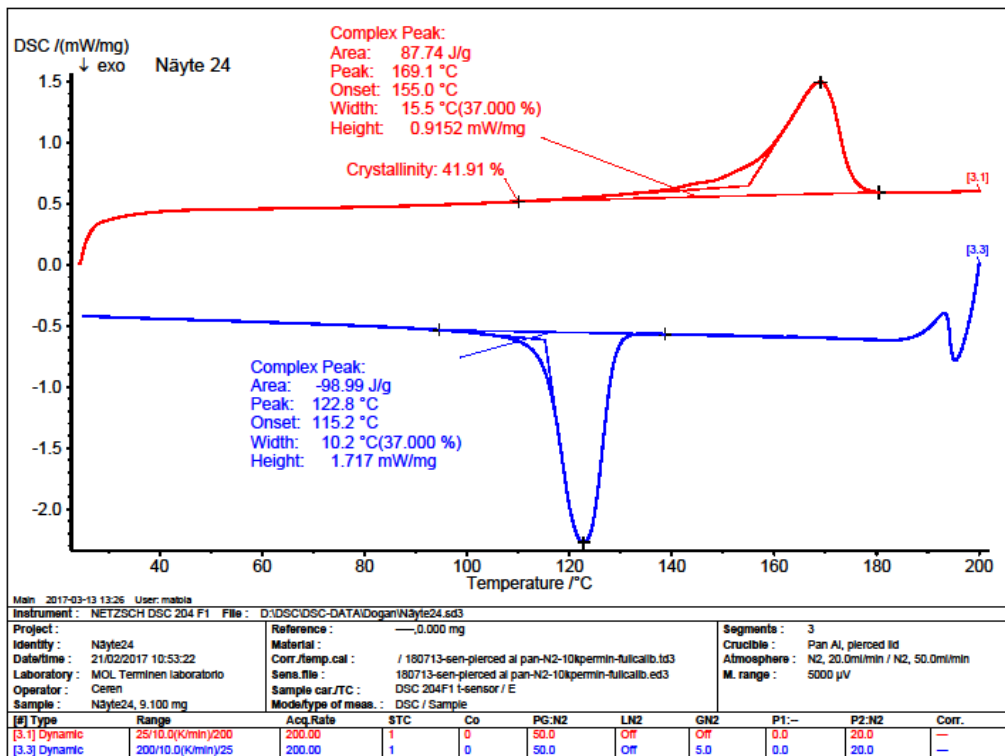
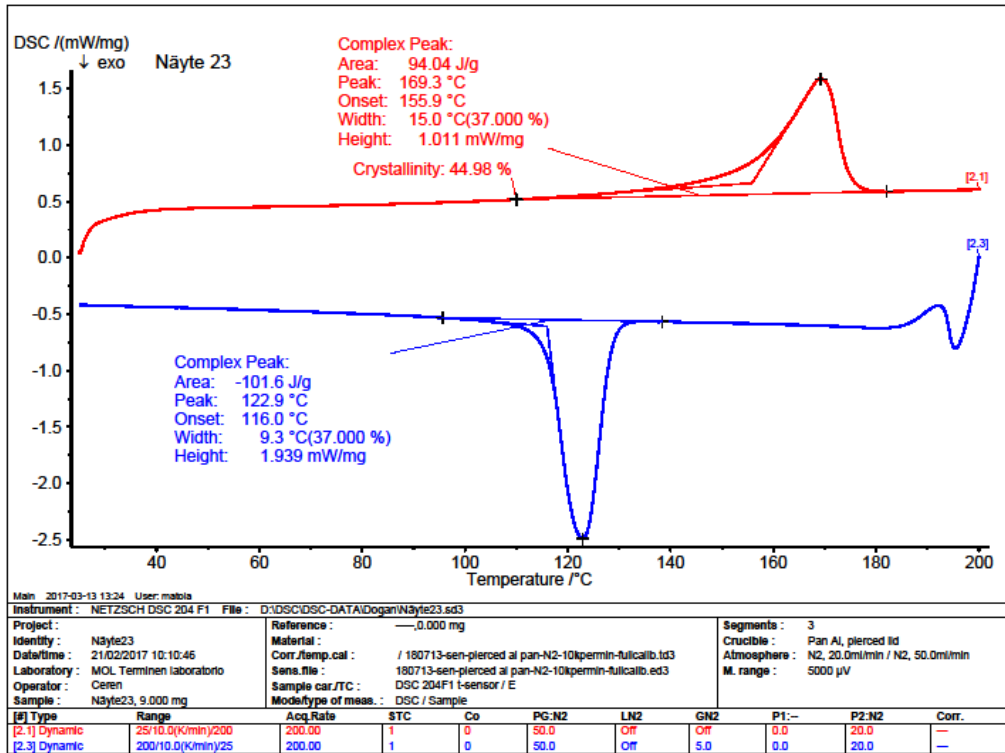


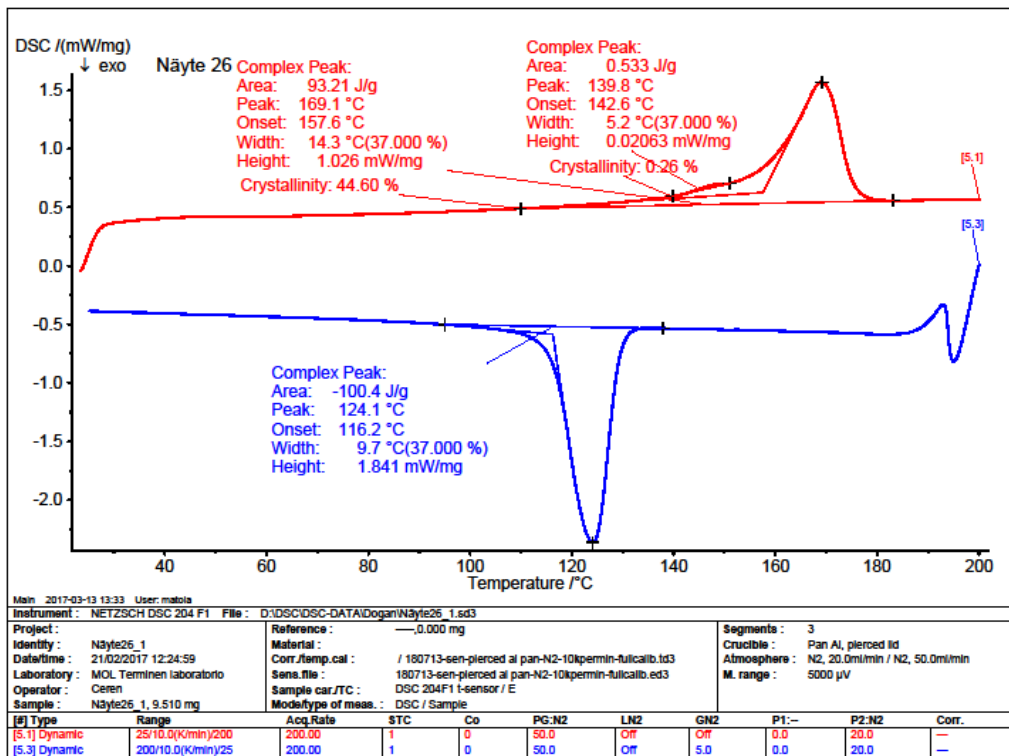
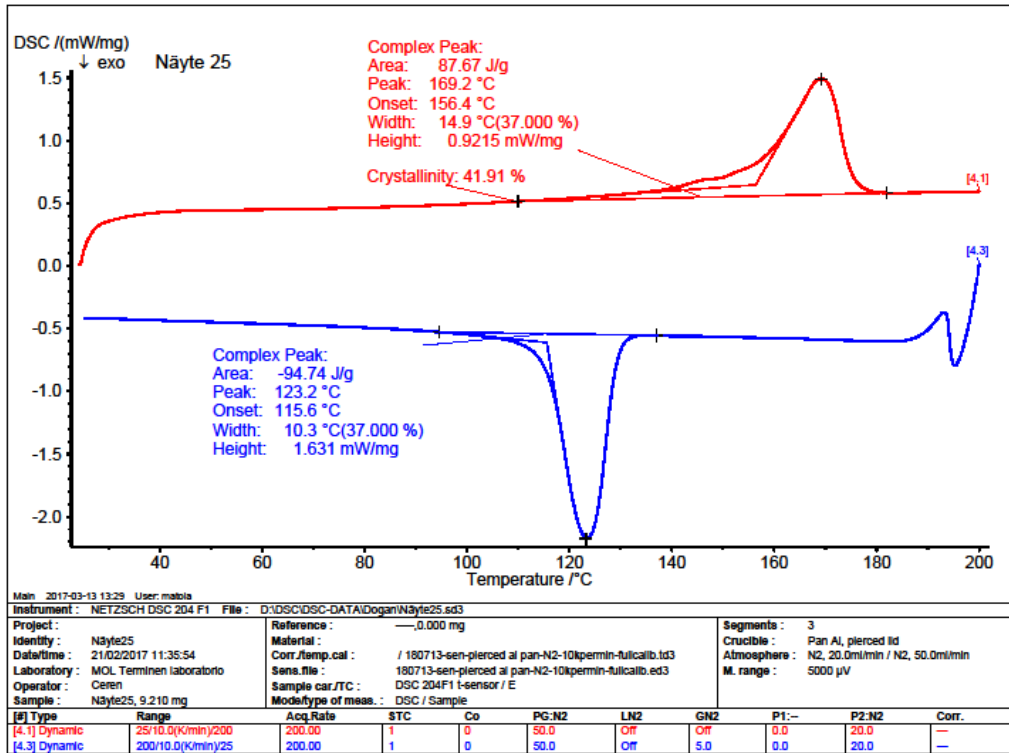


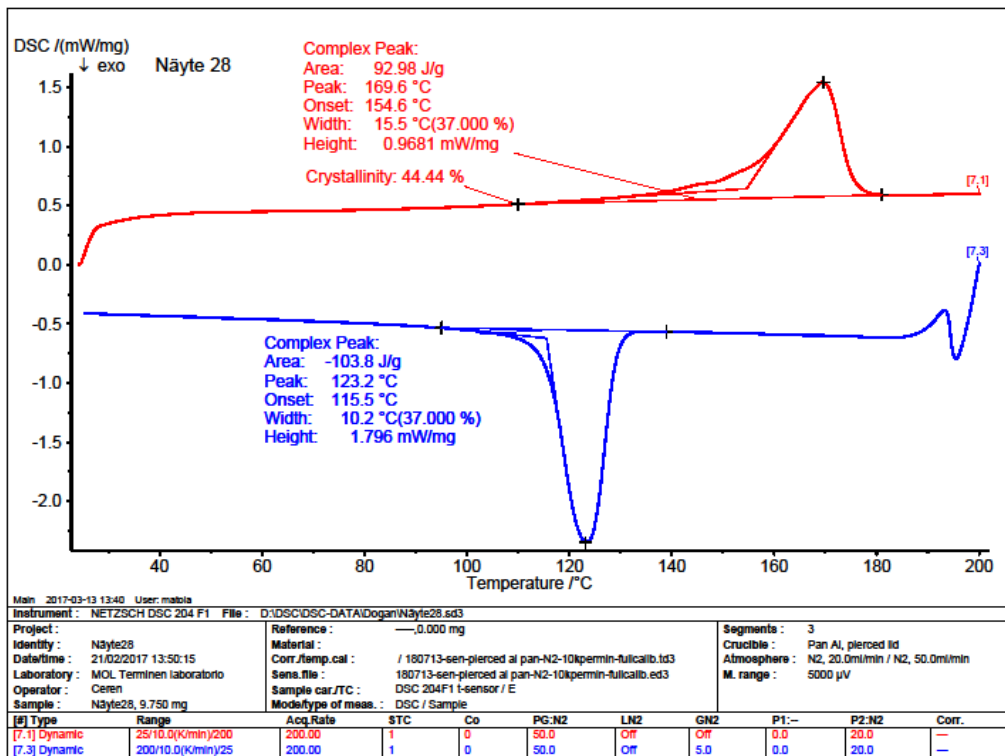
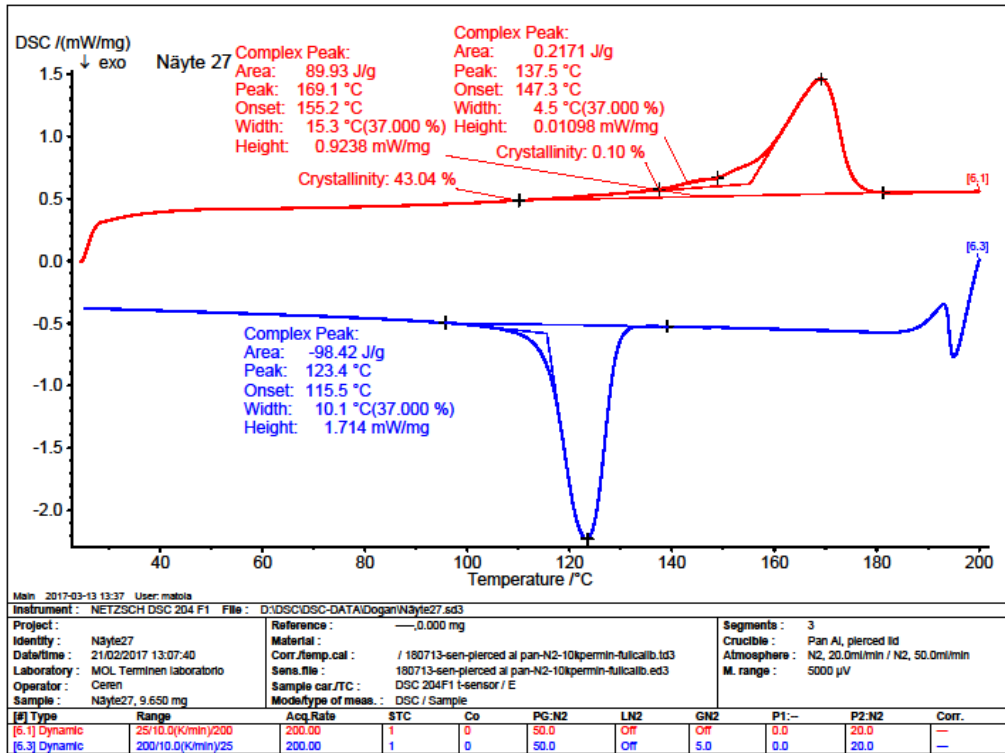


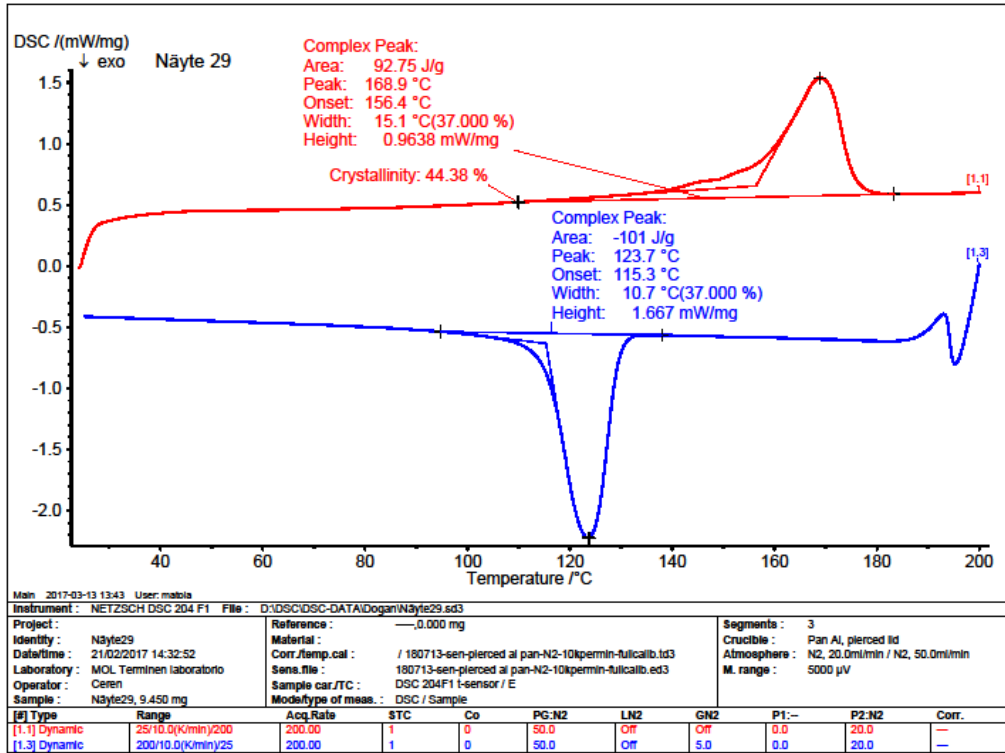












LIITE 5: LISÄAINEEN 2 KOEAJOSSA VALMISTETUN LEVYN PAKSUUS JA RASIOIDEN KULMIEN PAKSUUDET

Taulukko 18. Levykoneesta otettujen referenssilevyn ja näytelevyn paksuus.

Näyte	levyn oikea reuna * (mm)	levyn keskiosa (mm)	levyn vasen reuna* (mm)
Referenssilevy	1,10	1,09	1,10
Lisäainetta 2 sisältävä levy	1,10	1,09	1,11

* Levyn reunat suuttimesta katsottuna

Taulukko 19. Referenssi- ja näytealustojen kulmien paksuudet pesäkohtaisesti.

Mittaus- piste	pesä 1		pesä 2		pesä 3		pesä 4	
	referenssi (mm)	lisä- aine 2 (mm)	referenssi (mm)	lisä- aine 2 (mm)	referenssi (mm)	lisä- aine 2 (mm)	referenssi (mm)	lisä- aine 2 (mm)
1. kulma	0,402	0,542	0,347	0,422	0,361	0,425	0,596	0,453
2. kulma	0,34	0,441	0,31	0,397	0,295	0,366	0,431	0,416
3. Kulma	0,246	0,315	0,283	0,27	0,395	0,389	0,372	0,396
4. Kulma	0,405	0,487	0,341	0,416	0,362	0,433	0,406	0,526