



Sulahomogenointiekstruuderin käyttöönotto ja kvalifiointi

Anni Laurila

OPINNÄYTETYÖ
Huhtikuu 2021

Laboratoriotekniikka

TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Laboratoriotekniikka

LAURILA, ANNI:

Sulahomogenointiekstruuderin käyttöönotto ja kvalifointi

Opinnäytetyö 39 sivua, joista liitteitä 2 sivua
Huhtikuu 2021

Tämä opinnäytetyö tehtiin yhteistyössä peruskemikaaleja sekä polyolefiineja valmistavan Borealis Polymers Oy:n kanssa. Borealis Polymers Oy:n kahden polyeteeni, yhden polypropeeni sekä sekoitelaitoksen polyolefiinituotannon kokonaiskapasiteetti on 610 000 tonnia vuodessa. Työn tavoitteena oli ottaa käyttöön sekä kvalifioida yhtiön hankkima uusi kaksiruuvinen laboratoriomittakaavan Collin ZK25 sulahomogenointiekstruuderipulverimuotoisten polyeteenin prosessinäytteiden käsittelyyn laadunvalvontalaboratoriossa. Uusi ekstruuderihankittiin korvaamaan käytössä oleva laite Collin ZK25T. Työn tarkoituksena oli verrata uudella ja käytössä olevalla ekstruuderilla sulahomogenoitujen näytteiden tiheyden ja sulamassavirran mittaustuloksia. Tämä opinnäytetyö sisältää luottamuksellista materiaalia, joka on jätetty pois työn julkisesta versiosta.

Kvalifioinnin vertailumittauksissa oli 33 kappaletta näytteitä, jotka edustivat 12 eri polyeteenilaatua tuotantolaitokselta, jonka tuotteiden esikäsittelyyn ekstruuderihankittiin. Sulahomogenoitujen näytteiden tiheys- ja sulamassavirtamittausten perusteella osoitettiin, että uuden ja käytössä olevan ekstruuderin välillä ei ole huomattavia eroavaisuuksia, jotka vaikuttaisivat mitattuihin ominaisuuksiin. Kvalifiointiprosessin aikana havaittiin syöttöyksikön toimintavirhe, minkä seurauksena laitteiston syöttöyksikkö lähetettiin valmistajalle tutkimuksiin vertailumittausten suorituksen jälkeen.

Työlle asetetut tavoitteet saavutettiin osittain. Ekstruuderin kvalifointi onnistui hyväksytysti, mutta laitetta ei voitu ottaa jatkuvaan analysointikäyttöön ennen syöttöyksikön korjausta ja henkilöstön koulutusta. Syöttöyksikön toimintaongelmalla ei todettu olevan vaikutusta kvalifioinnin vertailumittauksiin, sillä tutkittavissa näytteissä ei havaittu metallin paloja, eivätkä mittaustulokset olleet poikkeavia.

Asiasanat: sulahomogenointi, polyeteeni, ekstruuderihankittiin

ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu
Tampere University of Applied Sciences
Laboratory Engineering

LAURILA, ANNI:
Introduction and Qualification of Hot-Melt Extruder

Bachelor's thesis 39 pages, appendices 2 pages
April 2021

This thesis was commissioned by Borealis Polymers Oy, which is a basic chemical and polyolefin manufacturer located in Porvoo. Borealis Polymers Oy is a part of the international Borealis group. In the raw material production of plastics, an extruder is used for mixing additives, colorants and filling agents with polymers after the polymerization process.

The objective of this thesis was to qualify and introduce a new twin-screw Collin ZK25 extruder for melt homogenization of polyethylene process samples that are in powder form. The purpose of the qualification process was to measure and compare melt flow rate and density of melt homogenized samples that were processed with this new extruder and the extruder that is currently in use, Collin ZK25T.

For collecting data in this qualification process, 33 samples were used for reference measurements. The samples represented 12 different types of polyethylene.

Based on the reference measurements, it was shown that there were no significant differences between the two compared extruders that would affect the measured properties. Results from density and melt flow rate measurements were both smaller and greater with Collin ZK25 comparing to Collin ZK25T, which indicates that the extruder is not a source for systematic inaccuracy. During this qualification and introduction process, a malfunction in the feeding zone of the extruder was noticed and after the reference measurements the feeding zone was sent back to the manufacturer for further inspections.

The goals of this work were achieved partially. The qualification process was successful, but the extruder cannot be taken into continuous analytical use before the feeding unit is fixed and the personnel is trained to use this extruder.

Key words: melt homogenization, polyethylene, extruder

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	5
2	TEORIA	6
	2.1 Polyeteeni	6
	2.2 Sulahomogenointi	9
	2.3 Sulamassavirta.....	12
	2.4 Tiheys	14
	2.5 Kvalifiointi.....	15
	2.5.1 Asennuskvalifiointi (IQ).....	16
	2.5.2 Toiminnan kvalifiointi (OQ)	16
	2.5.3 Suorituskyvyn kvalifiointi (PQ).....	17
3	TYÖN SUORITUS	18
	3.1 Näytteet.....	18
	3.2 Käyttöönotto ja kvalifiointi.....	18
	3.2.1 Näytteiden käsittely	20
	3.2.2 Sulamassavirran mittaus	22
	3.2.3 Tiheyden mittaus	22
4	TULOKSET	23
	4.1 Sulalämpötila-anturin kalibrointi	23
	4.2 Sulamassavirran vertailumittaukset.....	23
	4.3 Tiheyden vertailumittaukset	26
5	POHDINTA	32
	LÄHTEET	35
	LIITTEET	38
	Liite 1. Yksittäisten tiheysmittausten tulokset Collin ZK25T ekstruuderilla käsitellyille näytteille.....	38
	Liite 2. Yksittäisten tiheysmittausten tulokset Collin ZK25 ekstruuderilla käsitellyille näytteille.....	39

1 JOHDANTO

Tämä opinnäytetyö tehtiin yhteistyössä Borealis Polymers Oy:n kanssa. Borealis Polymers Oy on peruskemikaaleja sekä polyolefiineja valmistava Porvoon Kilpilahdessa toimiva yritys, jonka pääsovelluksia ovat pakkaukset, teräsputkien päällystys, kaapeli- ja putkituotteet. Työn tavoitteena oli ottaa käyttöön sekä kvalifioida yhtiön hankkima uusi laboratoriomittakaavan Collin ZK25 sulahomogenointiekstruuderin polyeteenipulverin prosessinäytteiden käsittelyyn laadunvalvontalaboratoriossa. Työn tarkoituksena oli mitata sulahomogenoitujen näytteiden tiheyttä ja sulamassavirtaa sekä verrata saatuja tuloksia käytössä olevalla ekstruuderilla käsiteltyjen näytteiden tuloksiin. Opinnäytetyö sisältää luottamuksellista materiaalia, jota ei ole esitelty julkisessa versiossa.

Muovituotteiden valmistukseen käytetään noin 4–6 % maailmassa kulutetusta raakaöljystä. Polyeteeni (PE) on yksi valtamuoveista ja sen valmistus kattaa noin 30 % koko muovituotannosta. Pitkäketjuisia muovimolekyylejä valmistetaan liittämällä pieniä hiilivetyjä, esimerkiksi eteeniä ja propeenia toisiinsa. Tätä prosessia kutsutaan polymeroinniksi. Näihin puhtaisiin polymeereihin sekoitetaan täyte- ja lisäaineita, sillä ne eivät yleensä ole sellaisenaan käyttökelpoisia. (Luhtala 2018)

Sulahomogenointia käytetään muoviteollisuudessa tuotteiden muotoiluun, muovin sulatukseen sekä erilaisten lisä- ja väriaineiden lisäämiseen ja sekoitukseen. Ekstruusioprosessin eli suulakepuristuksen aikana lopputuotteille mahdollisesti haitallisia polymerisaatioprosessista peräisin olevia haihtuvia aineita, kuten liuottimia ja vettä, tai muovin joukkoon jäänyttä ilmaa pystytään poistamaan. (Strong 2006, 364–365) Ekstruusiota eli suulakepuristusta voidaan käyttää myös jatkuvien lopputuotteiden, kuten kalvojen, putkien ja letkujen valmistuksessa sekä paperin pinnoituksessa ja kaapelien päällystämässä. (Seppälä 2008, 261)

2 TEORIA

2.1 Polyeteeni

Polyeteeni on rakenteeltaan yksinkertainen, kevyt ja kestävä polyolefiineihin kuuluva termoplastinen polymeeri (Omnexus). Termoplastisilla polymeereillä tarkoitetaan muoveja, joita pystytään muovaamaan toistuvasti kuumentamalla (Plastics Europe). Polyeteenin perusrakenne koostuu kahdesta hiiliatomista ja neljästä vetyatomista. Tätä rakennetta voidaan kuvata yhtälöllä 1.



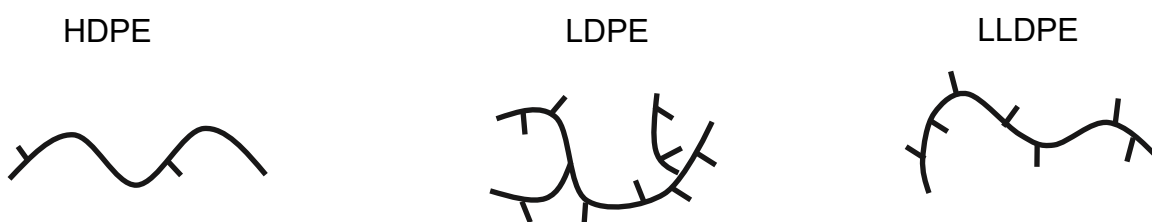
missä n on polyeteenin polymerisoitumisaste, eli polyeteenin perusrakenteen muodostavien eteeni monomeerien lukumäärä. Tyypillisesti polymerisoitumisaste on suurempi kuin 100, aina noin 250 000 asti. Näin ollen myös polyeteenin suhteellinen molekyylimassa vaihtelee huomattavasti. (Peacock 2000, 1) Polyeteenin mekaanisiin ominaisuuksiin, kuten venymään, kimmokertoimeen sekä isku- ja vetolujuuteen voidaan vaikuttaa polymerisoitumisastetta muokkaamalla (Seppälä 2008, 34).

Polyeteenipolymeerin rakenne riippuu valmistustavasta ja reaktio-olosuhteista. Polyeteeniä voidaan valmistaa monilla eri kiteisyys- ja molekyylipainojakaumilla, mikä mahdollistaa sen tuhannet eri käyttötarkoitukset. (Chatterjee & Spalding 2008, 64) Polyeteeniä valmistetaan polymerisoimalla eteeniä, joka on tyydyttymätön olefiinikaasu. Eteeniä muodostuu polttoaineteollisuuden johdannaisena. (Ibeh 2011, 151)

Puhtaat polymeerit tarvitsevat lisä- ja täyteaineita, jotta niistä saadaan käyttökelpoisia. Erilaisilla lisä- ja täyteaineilla parannetaan muovien kestävyyttä, helpotetaan jatkojalostusta ja -käsittelyä sekä saadaan lisättyä muovituotteisiin värejä ja muita tarpeellisia ominaisuuksia. Polymeereihin lisättävät aineet voivat olla orgaanisia, epäorgaanisia tai organometallisia yhdisteitä. Lisäaineiden määrä lopputuotteessa vaihtelee huomattavasti muovilaadusta riippuen

vähäisistä määristä aina kymmeneen prosentteihin. Muovituotteiden stabilointiin on olemassa laaja valikoima erilaisia yhdisteitä, kuten estyneet fenolit, organofosfaatit, tioesterit sekä muut antioksidantit. Voiteluaineilla helpotetaan tuotteiden ulostyöntöä muotista, lämpöstabilaattoreilla parannetaan prosessointi ominaisuuksia, väri- ja lujiteaineilla lisätään jäykkyyttä ja lujuutta, sitkistysaineilla parannetaan iskulujuutta, antistaattisilla aineilla poistetaan sähkönjohtavuutta ja UV-stabilisaattoreilla suojataan muovituotteita auringonvalolta sekä muilta säävaikutuksilta. Lisäaineita, joita käytetään polymerointireaktion avustamiseen, kutsutaan polymerointikatalyyteiksi. (Chatterjee & Spalding 2018, 753; Bart 2005, 2–3) Yksi laajimmin polymeerien lisäaineina käytettävistä antioksidanttiryhmistä ovat fenoliyhdisteet. Nämä yhdisteet toimivat muuntamalla peroksyyliradikaaleja hydroperoksieiksi. Näin ollen ne toimivat hapettumisenestoaineina ja lisäävät polymeerien kestävyttä sekä estävät polymeerin hajoamista kuumennettaessa. Yksi tähän ryhmään kuuluvista antioksidanteista on butyylihydroksitolueeni (BHT). Yksi BHT molekyyli pystyy reagoimaan kahden peroksyyliradikaalin kanssa. (Polymer Properties Database n.d.b)

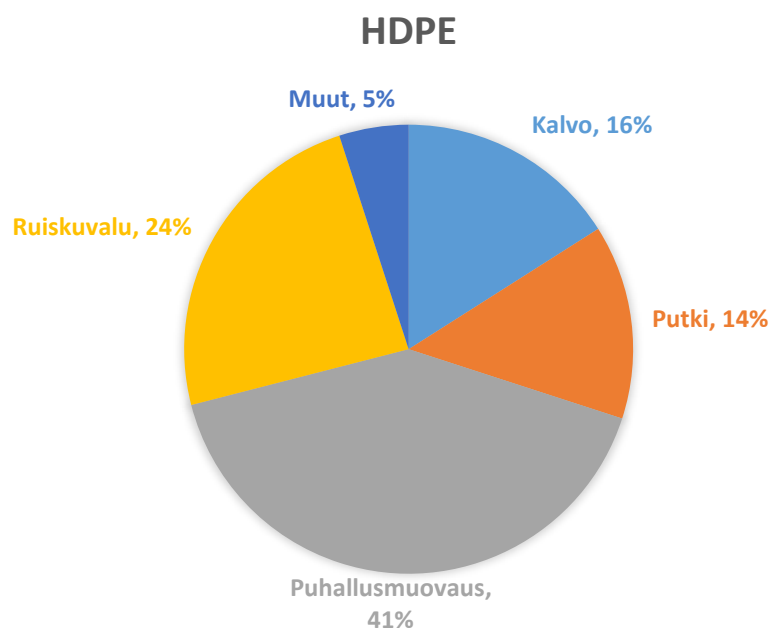
Kaupalliset polyeteenilaadut jaotellaan tyypillisesti kolmeen kategoriaan ominaisuuksiensa mukaan: korkeatiheuspolyeteeniin (High Density Polyethylene, HDPE), matalatiheuspolyeteeniin (Low Density Polyethylene, LDPE) ja lineaariseen matalatiheuspolyeteeniin (Linear Low Density Polyethylene, LLDPE) (Plastics Europe) Polyeteenityyppien yksinkertaistetut rakennekuvat on esitetty kuviossa 1.



KUVIO 1. Yksinkertaistettu rakennekuva eri polyeteenityypeistä

HDPE polymeeri on rakenteeltaan suoraketjuinen ja lineaarinen. Sen rakenne on lähimpänä puhdasta polyeteeniä, sillä se koostuu pääosin haarautumattomista molekyyleistä. HDPE polymeerien tiheys on korkea, noin $(0,94-0,97) \frac{\text{kg}}{\text{dm}^3}$, mikä johtuu HDPE materiaalien korkeasta kiteisyysasteesta (>90 %). (Peacock 2000,

2; Matmatch) HDPE materiaalien hyviä ominaisuuksia ovat pienet tuotantokustannukset, hyvä kemiallinen kestävyys erilaisia liuottimia, alkoholeja, laimeita happoja ja emäksiä kohtaan, helppo työstettävyys, korkeampi vetolujuus kuin muilla muoveilla, sähköneristyskyky ja erittäin alhainen veden imeytyminen. HDPE materiaalien ominaisuudet kestävät erittäin hyvin myös matalia lämpötiloja. (Vesile & Patchu 2005, 16) Tämän polyeteenityypin käyttötarkoitukset ja -määrät prosentuaalisesti on esitetty kuviossa 2.

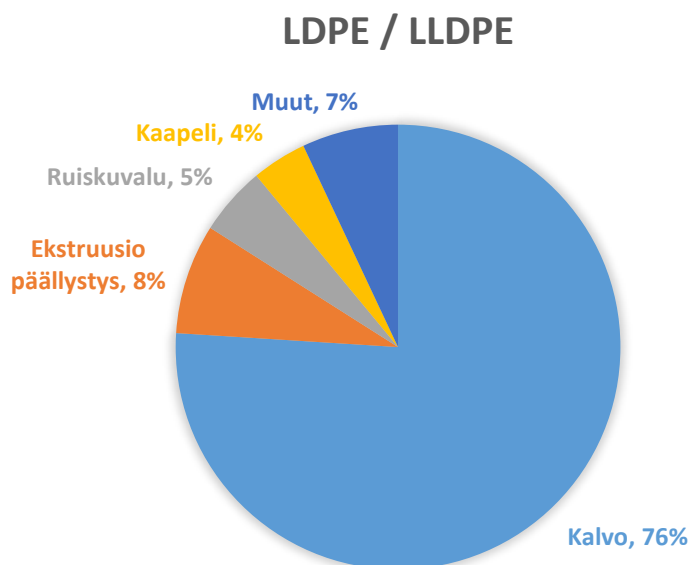


KUVIO 2. HDPE käyttötarkoitukset ja niiden prosentuaaliset osat (The Essential Chemical Industry-online 2017, muokattu)

LDPE polymeeri sisältää polyeteenirakenteen lisäksi huomattavia määriä sekä lyhyitä että pitkiä haarautuneita ketjuja. Tällaiset ketjut estävät myös polymerisoitumista, jolloin LDPE polymeerien tiheydet ovat melko alhaisia. Kiteytymisaste tämän kategorian materiaaleilla on alhainen, noin 50–60 %. Haarautuneet ketjut ovat pääasiallisesti etyyli- ja butyyliiryhmiä. LDPE polymeerien tiheys on noin $(0,91-0,94) \frac{\text{kg}}{\text{dm}^3}$. (Peacock 2000, 2; Matmatch) Tämän polyeteenityypin ominaisuuksia ovat matalat tuotantokustannukset, yksinkertaiset valmistustavat, hyvä kemiallinen kestävyys alkoholeja, happoja ja heikkoja emäksiä kohtaan, hyvä iskunkestävyys, säänkestävyys, erittäin hyvä sähköneristyskyky, kirkkaus ohuissa kalvoissa sekä matala veden imeytyminen (Vasile & Pascu 2005, 14).

LLDPE polymeeri koostuu lineaarisesta perusrakenteesta sekä lyhyistä haaroista. Haarautuneet rakenteet ovat epätasaisesti sitoutuneita lyhyitä alkyyliryhmiä. Nämä haarautuneet rakenteet estävät polymeerin kiteytymistä jossain määrin, mikä alentaa LLDPE materiaalien tiheyttä. LLDPE tiheys on noin $(0,90-0,94) \frac{\text{kg}}{\text{dm}^3}$. (Peacock 2000, 3; Seppälä 2008, 168–172) Tämän polyeteenityypin ominaisuuksia ovat taipuisuus, läpikuultavuus, korkea iskunkestävyys ja hyvä kemiallinen kestävyys. (Omnexus)

LDPE ja LLDPE materiaalien jatkojalostuskohteet ovat hyvin samanlaiset. Näiden polyeteenityyppien käyttötarkoitukset ja -määrät prosentuaalisesti on esitetty kuvioissa 3.

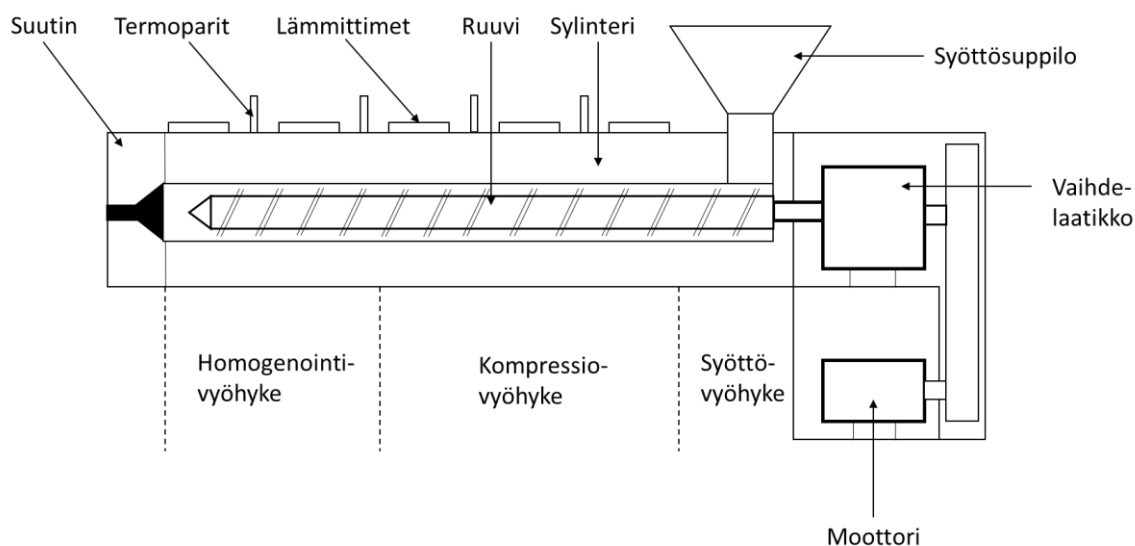


KUVIO 3. LDPE ja LLDPE materiaalien käyttötarkoitukset sekä -määrät prosentuaalisesti. (The Essential Chemical Industry-online 2017, muokattu)

2.2 Sulahomogenointi

Sulahomogenointiprosessissa polymeeri kuumennetaan, homogenoidaan ja puristetaan tiiviinä massana suuttimen läpi (Seppälä 2008, 261). Ekstruuderin on laite, jota käytetään sulahomogenointiin. Sen tärkeimmät osat ovat moottori, syöttösuppilo, sylinteri, jossa on yksi tai kaksi ruuvia, sekä suutin. Syöttöalue pidetään usein ulkoisen jäähdyttimen avulla viileämpänä, jotta syötettävä materiaali ei sula liian aikaisin ja tuki syöttöruuvia. Syöttöyksikön lämpötila

vaikuttaa myös homogenoitavien materiaalien esilämmitykseen ja kulkeutumiseen homogointiruuveilla. Epästabiili syöttöyksikön lämpötila vaikuttaa sylinterin sisällä olevaan paineeseen, jolloin homogenoitava materiaali kulkeutuu epätasaisesti. Sylinterin ympärillä on lämpönauhoja, joita lämmitetään lämpöparien avulla. (Margolis 2006, 63; Douromis 2012, 6) Ekstruuderin tärkeimmät komponentit on esitetty kuviossa 4.



KUVIO 4. Ekstruuderin pääkomponentit (Douromis 2012, 4, muokattu)

Moottorin tarkoitus on pyörittää ruuvia tai ruuveja. Sylinteri pitää sisällään ekstruuderin ruuvin/ruuvit. Sylinterin lämpötilaa pitää pystyä säätämään sen mukaisesti, mitä materiaalia sulahomogenoidaan. Sylinteri jaetaan syöttö-, kompressio- ja homogointivyöhykkeisiin. Syöttövyöhykkeellä sulahomogenoitava materiaali virtaa homogointiruuveille ja alkaa kulkeutua ruuvin pyörimisen sekä sylinterin ja ruuvin pinnan aiheuttaman kitkan vaikutuksesta eteenpäin. Kompressiovyöhykkeelle saapuessaan materiaali puristuu tiiviimpään muotoon korkean paineen vaikutuksesta. Kompressiovyöhykkeen lopussa kaikki polymeerimateriaali on sulaneessa muodossa. Homogointivyöhykkeellä sulaa polymeeriä sekoitetaan, jotta suuttimesta puristettava materiaali on tasalaatuista. Materiaalin syöttötapa sylinterin sisällä oleville ruuveille riippuu käytettävän ekstruuderin tyypistä. (Peacock 2000, 464; Strong 2006, 370–371; TSE Machine 2020) Ruuvi on ekstruuderin tärkein osa. Sen tarkoitus on kuljettaa materiaalia, välittää mekaanista energiaa osana sulamisprosessia, sekoittaa materiaalia ja luoda

painetta, jotta sulanut materiaali puristuu suuttimen läpi. Homogeenointiruuvien ominaisuuksia, kuten pituutta, halkaisijaa, pyörimisnopeutta, kierresyvyyttä tai kierreleveyttä, säätämällä pystytään toteuttamaan erilaisia ekstruusion sovellutuksia. Ruuvien konfiguraation muokkaaminen vaikuttaa muun muassa paineeseen, kaasunpoistoon, materiaalin tarttumisen sylinterin seinämiin ja viskoosivoimien aiheuttamiin termisiin ongelmiin. Ruuvien ominaisuudet vaikuttavat siis sulahomogenoitavan materiaalin sekoittumiseen, yhdenmukaisuuteen ja materiaalivirtauksen tasaisuuteen. Ruuvien ja suuttimen välissä on reikäkiekko, jonka tehtävä on suodattaa epäpuhtaudet muoviaiaineesta, lisätä painetta sylinterissä ja auttaa turbulenssin pysäyttämässä sulassa muoviraaka-aineessa. Ekstruuderin päässä oleva suutin määrää työstettävän polymeerimassan saavuttaman muodon, esimerkkejä erilaisista suuttimista ovat putki-, levy- ja kalvosuutin. Ekstruusioprosessissa käytettävien materiaalien tulee säilyttää muotonsa jäähtymisen aiheuttamaan jähmettymiseen saakka. Yleisimpiä ekstruusiossa käytettäviä raaka-aineita ovat PE, polypropeeni (PP) ja Polyvinyylikloridi (PVC), sillä näillä muovityypeillä on riittävästi sulalujuutta. (Margolis 2006, 63–64; Seppälä 2008, 262–266) Sulahomogenoitavan materiaalin lisäksi ekstruuderin syöttösuppiloon lisätään usein myös typpikaasua. Typpivirtauksen tarkoituksena on estää polymeerimateriaalin hajoamista hapen vaikutuksesta. (Chatterjee & Spalding 2018, 352)

Yksiruuvinen ekstruuderin on muoviteollisuudessa yksi käytetyimmistä työstölaitteistoista. Yksiruuvisessa ekstruuderissa syöttösuppilo on suoraan sylinterissä pyörivän ruuvien yläpuolella ja sulahomogenoitava materiaali virtaa painovoiman vaikutuksesta ruuville. Kaksiruuvisen ekstruuderin tarkoitus on myös sekoittaa syötettävää ainesta yksiruuvista ekstruuderia tehokkaammin. Ekstruuderin ruuvit ovat poikkileikkaukseltaan kahdeksikon mallisessa sylinterissä ja ne voivat pyöriä joko saman- tai erisuuntaisesti. Syötettävä materiaali sekoittuu tehokkaammin, kun käytetään samansuuntaisesti pyöriviä ruuveja. (Strong 2006, 379–380) Kaksiruuvisia ekstruudereita käytetään muovien raaka-aineteollisuudessa tyypillisesti polymeerien ja lisä- sekä väriaineiden sekoitukseen. Muovituotteiden työstössä tämän tyyppien ekstruudereita käytetään varsinkin silloin, kun lopputuotteet valmistetaan granulaattien sijaan suoraan puristusjauheista tai -massoista sekä jauhemaisten muovien, esimerkiksi PVC:n työstössä. (Seppälä 2008 261–262)

2.3 Sulamassavirta

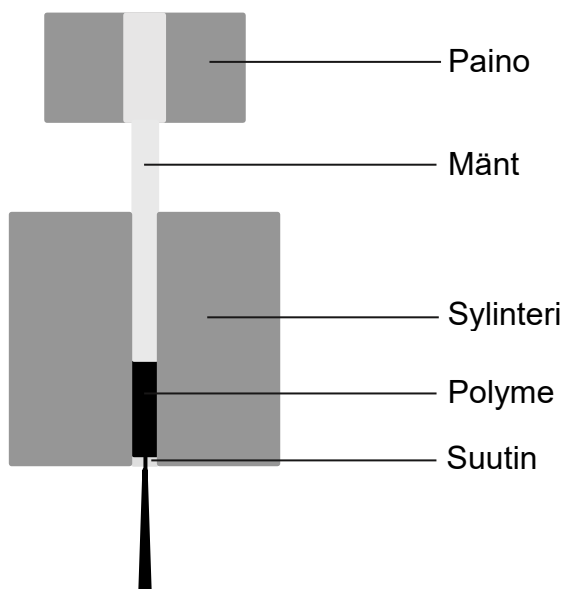
Sulamassavirta (Melt Flow Rate, MFR) ilmaisee polyeteenin muovauksen helppouden mittaamalla sulan polymeerimateriaalin kykyä virrata tietyn paineen alla. Sulamassavirtaa käytetään teollisuudessa antamaan viitteitä polymeerien työstettävyydestä sekä laadunvalvonnassa ja eri polyeteenityyppien luokittelussa. Sulamassavirran suuruuteen vaikuttaa pääosin polymeerimolekyylien koko. Muita sulamassavirran suuruuteen vaikuttavia tekijöitä ovat polymeeriketjun haaroittuneisuus sekä molekyylipainojakauma (Seppälä 2008, 95; 171; Solvay).

Polyeteenin sulamassavirta määritetään puristamalla sulanutta muovimateriaalia tietyllä painolla sylinterissä tietyn pituuden ja halkaisijan omaavan suuttimen läpi tietyssä lämpötilassa. Sulamassavirran yksikkönä käytetään $\frac{\text{g}}{10 \text{ min}}$ ja tulos lasketaan yhtälön 2 mukaisesti

$$\text{MFR}(T, m_{\text{nom}}) = \frac{A \cdot 600 \cdot l \cdot \rho}{t}, \quad (2)$$

missä T on mittauslämpötila Celsius asteina, m_{nom} on mittauksessa käytetty paino kilogrammoina, A on männän ja sylinterin poikkipinta-alojen keskiarvo, vakio $0,711 \text{ cm}^2$, 600 on kerroin, jota käytetään muuntamaan tulos muotoon $\frac{\text{g}}{10 \text{ min}}$ (600 s), l on ennalta määrätty männän liikkuma matka tai yksittäisten mittausten välinen männän liikkuman keskiarvo senttimetreinä, ρ on näyttemateriaalin tiheys mittauslämpötilassa ja t on ennalta määritetty tai yksittäisten mittausten mittausaikojen keskiarvo sekunteina. (SFS-EN ISO 1133–1 2011, 15)

Sulamassavirran mittauksessa käytettävä laite koostuu lämmitettävästä sylinteristä, eri suuruisista painoista, männästä sekä suuttimesta. Polyeteenin sulamassavirtaa mitattaessa mittauslämpötila on yleensä 190°C . Mittauksessa käytettävät painot ovat yleensä 2,16; 5,0 ja/tai 21,0 kg. (Peacock 2000, 260) Yksinkertaistettu kuva sulamassavirran mittauslaitteistosta on esitetty kuviossa 5.



KUVIO 5. Yksinkertaistettu rakennekuva sulamassavirran mittaukseen käytettävästä laitteistosta (Solvay, muokattu)

Sulamassavirran suuruusluokka vaikuttaa muovituotteiden lopputuotteiden työstötekniikkaan. Yleisesti ottaen suuret sulamassavirran mittaustulokset kertovat polymeerin matalammasta viskositeetista ja kun vertaillaan kahta samantyyppistä polymeeriä, matalampi sulamassavirran mittaustulos kertoo korkeammasta molekyylipainosta ja/tai lineaarisemmasta rakenteesta. Korkeamman viskositeetin omaavat materiaalit virtaavat suuremmalla vastustuksella, eli hitaammin. (Polymer Properties Database n.d.b; Solvay) LDPE materiaalien työstötekniikoita eri sulamassavirran suuruusluokissa on koottu taulukkoon 1.

TAULUKKO 1. Eri sulamassavirtojen suuruusluokille käytettävät työstötekniikat LDPE tuotteille (Seppälä 2008, 173, muokattu)

Sulamassavirta ($\frac{\text{g}}{10 \text{ min}}$)	Työstötekniikka
2,16 kg, 190 °C	
0,2–5	Kalvoekstruusio
0,25–1	Putkiekstruusio
0,25–2	Kaapeliekstruusio
n. 2	Puhallusmuovaus
2–30	Ruiskuvalu
4–15	Ekstruusio-päälylystys

2.4 Tiheys

Tiheys on yksi eri polyeteenimateriaalien tärkeimmistä ominaisuuksista. Tiheyttä käytetään yleisesti eri polyeteenituotteiden luokitteluperusteena, sillä tiheyden perusteella pystytään arvioimaan lopputuotteen käyttösovellutuksia. Polyeteeninäytteen tiheyteen merkittävästi vaikuttavia tekijöitä ovat näytteen säilytyslämpötila, polymeerin molekyylipaino, kiteytymisaste, polyeteeniketjujen haarautuneisuus sekä pulverin rakenteen yhtäläisyyden aste. (Peacock 2000, 124; Kissin 2013)

Pääsääntöisesti matalalla paineella polymerisoidut polymeerit ovat rakenteeltaan lineaarisia, ja niissä on vain lyhyitä sivuketjuja. Näiden polymeerien tiheyteen voidaan vaikuttaa muokkaamalla eteenin kanssa reaktiossa käytettävän komonomeerin määrää. Korkean paineen polymerisaatioprosessi tuottaa polymeerejä, joissa on korkea määrä sivuketjuja. Näiden polymeerien tiheyteen voidaan vaikuttaa muokkaamalla polymerointireaktiossa käytettävää lämpötilaa ja painetta. (Vinidex)

Tiheys mitataan punnitsemalla näyte ensin ilmassa ja sitten nesteessä, jonka tiheys tunnetaan. Näytteen tiheys lasketaan täten yhtälön 3 mukaisesti

$$\rho = \frac{\rho_N \cdot m_1}{m_1 - m_2}, \quad (3)$$

missä ρ_N on nesteen tiheys, m_1 on näytteen massa ilmassa ja m_2 on näytteen massa nesteessä. (SFS-EN ISO 1183–1:2019, 8)

Polyeteenin tiheys kasvaa, mikäli näytteen haarautuneisuus, molekyylipaino tai kiteytymisaste laskevat. Näistä kolmesta tekijästä ketjujen haarautuneisuus on merkittävin tekijä hieman ennen molekyylipainoa. Kiteytymisaste vaikuttaa tiheyteen vähiten. Näin ollen tiheimmät polyeteenilaadut ovat mahdollisimman suoraketjuisia, niillä on matala molekyylipaino ja ne ovat kiteytyneet hitaasti. Näytteen tiheys saattaa vaihdella riippuen mittauskohdasta, sillä esimerkiksi

jäähdytyslämpötila sekä näytteen leikkauspinta vaikuttavat mitattuun tiheyteen. (Peacock 2000. 124–126)

Tiheys vaikuttaa polyeteenin mekaanisiin ominaisuuksiin. Kantavuus ominaisuudet, kuten lujuus ja jäykkyys kasvavat polyeteenin tiheyden kasvaessa, mutta muokkautuvuus ja taipuisuus vähenee. Suuremman tiheyden omaavilla HDPE materiaaleilla on kovempi pinta ja korkeampi sameus kuin matalamman tiheyden omaavilla LDPE materiaaleilla. Lisäksi HDPE materiaalit pystyvät ylläpitämään suurempaa osaa ominaisuuksistaan samalla tasolla kuin huoneenlämmössä, myös korkeammissa lämpötiloissa ja näiden materiaalien sulamispiste on yleensä noin 30 °C korkeampi kuin LDPE materiaaleilla. LDPE materiaalien matalan tiheyden ansiosta niitä pystytään käyttämään matalammissa lämpötiloissa ilman haurastumista. (Sepe 2019)

2.5 Kvalifiointi

Kemiallisten ja fysikaalisten analyysien tuottamien mittaustulosten luotettavuus on riippuvainen kolmesta tekijästä: käytettävän analyysimenetelmän validiudesta, tutkimukseen käytettävän laitteiston luotettavuudesta sekä analyysijä suorittavan henkilön osaamisesta. Laadunvalvonnan yhteydessä laitteiden validointi ja kvalifiointi ovat merkittävässä roolissa tasaisen ja korkealaatuisen tuotannon ylläpidossa. Analyysilaitteistot voivat olla erittäin suuri virheellisten tulosten lähde, mikäli niitä ei ole kvalifioitu sekä kalibroitu asianmukaisesti. (Chan, Lee, Lam & Zhang 2004, 139; The FDA Group 2019) Laitteen validointiprosessi on kvalifiointia laajempi ja se kattaa koko laitteen elinkaaren. Kvalifiointi on siis yksi osa validointia. (Lam & Cox 2008, 798)

Kvalifioinnin tarkoitus on osoittaa laitteen toimintakyky sekä luotettavuus aiottuun käyttötarkoitukseen sekä -ympäristöön. Kvalifiointiprosessi jaetaan tyypillisesti kolmeen osaan: asennuskvalifiointiin (Installation Qualification, IQ), toiminnan kvalifiointiin (Operation Qualification, OQ) ja suorituskyvyn kvalifiointiin (Performance Qualification, PQ). Kvalifioinnin voidaan myös katsoa pitävän sisällään neljännen vaiheen ja prosessin alkavan laitevalmistajan vastuulla olevasta laitteen suunnitelmien tarkastuksesta (Design Qualification, DQ) Tämän tarkastuksen tarkoituksena on varmistaa, että asiakas saa tilaustaan vastaavan

laitteen ja laite on valmistajan asettamien spesifikaatioiden mukainen. Laitteen suunnitelman tarkastuksen tulee sisältää laitteen tekniset tiedot, joiden perusteella laitteen voidaan osoittaa täyttävän asiakkaan asettamat käyttäjävaatimukset. (Chan ym. 2004, 146; Davani 2017, 184–185)

2.5.1 Asennuskvalifiointi (IQ)

Asennuskvalifiointi on dokumentoitu prosessi, jonka avulla pystytään todentamaan, että hankittu laitteisto on toimitettu ja asennettu oikealla tavalla. Lisäksi asennuskvalifioinnissa tulee ottaa huomioon käyttöympäristö ja sen soveltuvuus kyseiselle laitteistolle. Asennuskvalifiointi soveltuu uusille, käytettyinä hankituille tai uuteen käyttökohteeseen siirrettäville, pitkään käyttämättömänä olleille sekä sellaisille laitteille, joita ei ole jostain syystä aiemmin kvalifioitu. (Bioglobax 2016, Davani 2017, 186)

Asennuskvalifiointi on ensimmäinen osa laitteen oikeanlaisen toiminnan varmistusta. Asennuskvalifioinnin yhteyteen liitetään monia eri toimintoja sekä dokumentteja. Kvalifiointi aloitetaan kokoamalla laitteistosta kuvaus, joka pitää sisällään muun muassa laitteiston merkin, mallin, sarjanumeron, sijainnin sekä valmistajan tiedot. Laitteiston saapuessa tulee varmistaa, että toimitettu laitteisto on oikeanlainen sekä laite tarkistetaan ulkoisten vaurioiden varalta. Ennen laitteiston asennusta tulee tarkastaa, että sijoitusympäristö vastaa laitteen toimittajan asettamia vaatimuksia. Laite kootaan ja asennetaan, kun sen on todettu vastaavan asennuskvalifioinnille asetettuja vaatimuksia. (Chan ym. 2004, 146–147; Bioglobax 2016)

2.5.2 Toiminnan kvalifiointi (OQ)

Toiminnan kvalifiointi toteutetaan, kun asennuskvalifiointi on suoritettu onnistuneesti. Toiminnan kvalifioinnilla on tarkoitus osoittaa laitteiston ja sen komponenttien oikeanlainen ja luotettava toiminta valitussa käyttöympäristössä. (Sigvardson, Manalo, Roller, Saless & Wasserman 2001; Bioglobax 2016)

Toiminnan kvalifioinnilla varmistetaan laitteiston ja/tai komponenttien toiminta vaaditulla tasolla tietyissä käyttöolosuhteissa. Käytetyt testausmenetelmät sekä

-parametrit tulee dokumentoida prosessin yhteydessä. Toiminnan kvalifiointi on tarpeen tehdä laitteiston asennuksen ja suurempien korjaustöiden jälkeen. (Bioglobax 2016)

Toiminnan kvalifioinnin sisältö vaihtelee sen mukaan, minkälainen laite on kvalifioinnin kohteena. Yleisiä tämän kvalifiointivaiheen toimenpiteitä ovat esimerkiksi lämpötilan ja paineen säätelyiden testaus, pumppujen tai syötön toiminnan varmistaminen ja näyttö- ja ohjausyksikön toimintojen testaus. Onnistunut toiminnan kvalifiointi osoittaa jokaisen laitteen komponentin sekä laitteen ohjelmiston toimivan tietyissä laitteelle asetetuissa rajoissa. (The FDA Group 2019)

2.5.3 Suorituskyvyn kvalifiointi (PQ)

Suorituskyvyn kvalifiointi on joukko dokumentoituja toimenpiteitä, joiden tarkoituksena on osoittaa laitteiston toiminnan luotettavuus jatkuvassa käytössä sekä laitteiston sopivuus aiottuun käyttötarkoitukseen. Suorituskyvyn kvalifiointi voidaan aloittaa onnistuneiden asennuskvalifioinnin ja toiminnan kvalifioinnin jälkeen. Uusien laitteiden lisäksi toiminnan kvalifiointia voidaan suorittaa myös käytössä olevien laitteistojen oikeanlaisen toiminnan varmistamiseksi. (Bioglobax 2016)

Laitteiston suorituskyky kokonaisuudessaan varmistetaan erilaisilla testeillä, jotka vastaavat laitteiston tulevaa käyttötarkoitusta. Suorituskyvyn kvalifiointi eroaa toiminnankvalifioinnissa siten, että tässä kvalifioinnin osassa laitteiston toimintaa testataan kokonaisuudessaan ja sellaisissa tilanteissa, joissa laitetta tullaan tulevaisuudessa käyttämään. Suorituskyvyn kvalifioinnissa laitteella voidaan analysoida tai käsitellä joitakin tunnettuja ominaisuuksia omaavia näytteitä ja verrata saatuja tuloksia näihin tunnettuihin ominaisuuksiin. (Chan ym. 2004, 147; The FDA Group 2019)

3 TYÖN SUORITUS

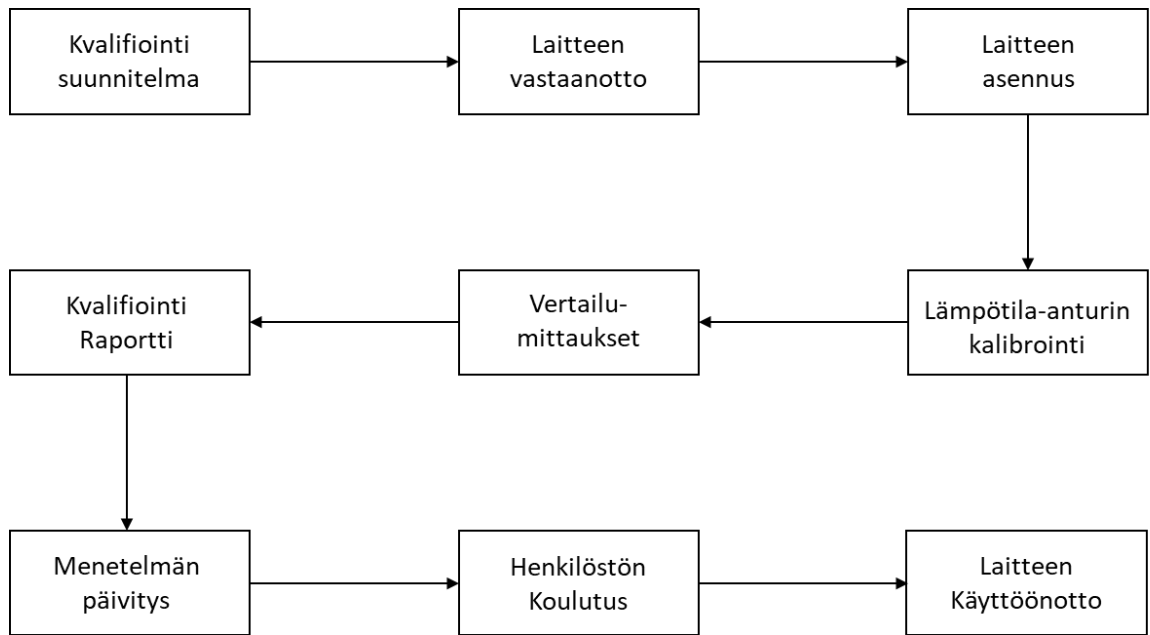
3.1 Näytteet

Näytteinä käytettiin Borealis Polymers Oy:n yhden polyeteenilaitoksen prosessinäytteitä. Prosessinäytteet olivat pulverimuotoisia ja ne sulahomogenoitiin Collin ZK25T ja Collin ZK25 ekstruudereilla ennen MFR- ja tiheysmittauksi kuvion 7 mukaisesti.

Näytteitä oli 33 kappaletta ja edustettuna oli 12 eri polyeteenipulverilaatua. Näytteet valittiin siten, että edustettuna oli mahdollisimman moni eri Borealis Polymers Oy:n valmistama polyeteenilaatu siltä tuotantoyksiköltä, jonka näytteiden käsittelyyn uusi sulahomogenointiekstruuderin oli hankittu. Lisäksi näytteiden tuli edustaa mahdollisimman laajasti eri suuruusluokkia tiheyden ja sulamassavirran osalta. Näytteiden laadut ovat salassa pidettävää tietoa ja ne on jätetty julkaistavasta työstä pois. Sen sijaan eri tuotelaadut esitetään muodossa A, B, C ja niin edelleen.

3.2 Käyttöönotto ja kvalifiointi

Yhtiön laatuohjeistuksen mukaisesti uudet laitteet tulee kvalifioida ennen niiden käyttöönottoa. Tässä työssä kvalifioitavan Collin ZK25 ekstruuderin osalta kvalifioinnin ja käyttöönoton suunniteltu eteneminen on kuvattu kuviossa 6.



KUVIO 6. Laitteen kvalifointi- ja käyttöönottoprosessin suunniteltu kulku

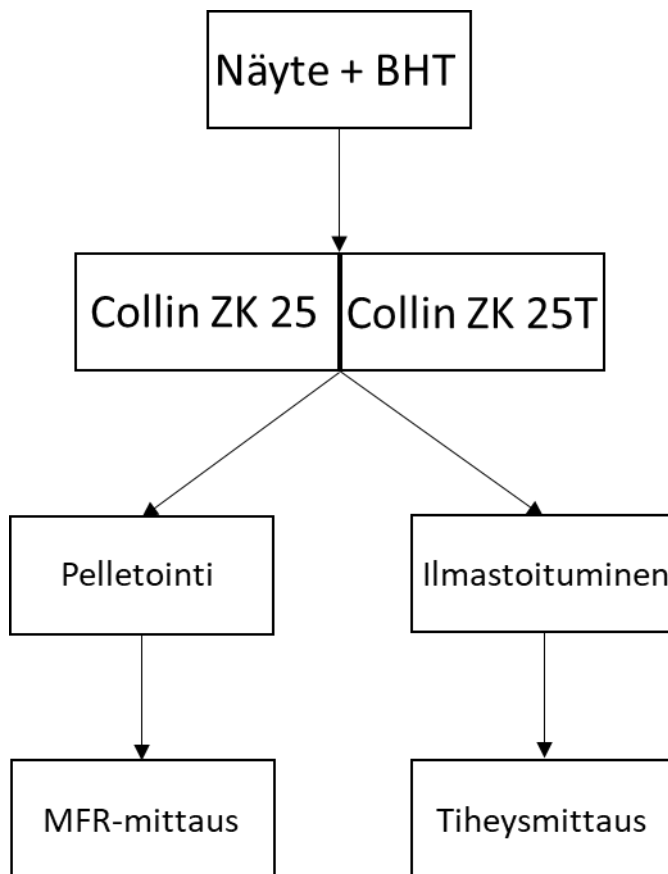
Laitteiston käyttöönottoa sekä kvalifointia varten tehtiin suunnitelma, johon kirjattiin taustatiedot laitteen hankinnasta, käyttäjävaatimukset, ylläpitotoimet sekä toimenpiteet kvalifioinnin eri vaiheista. Laitteiston tuli soveltua sekä pulverietä pellettimuotoisten materiaalien sulahomogenointiin.

Asennuskvalifioinnissa laitteisto otettiin vastaan ja sen todettiin vastaavan tilausta. Tarkistusten jälkeen laite asennettiin valmistajan asettamien olosuhteiden mukaiseen soveltuvaan käyttöympäristöön ja syöttöyksikköön lisättiin typpivirtaus. Lisäksi laitteiston tiedot kirjattiin laitekortistoon.

Moduulien toiminnan kvalifioinnin yhteydessä laitteen sulalämpötila-anturi kalibroitiin. Sulalämpötila-anturi mittaa ekstruuderista poistuvan muovimateriaalin lämpötilaa. Sulalämpötila-anturin jatkuvan toiminnan varmistamiseksi kalibrointi kirjattiin toteutettavaksi vuosittain.

Laitteiston suorituskyvyn kvalifointi kokonaisuudessaan piti sisällään vertailunäytteiden sulahomogenointia sekä sulamassavirta- ja tiheysmittauksia. Nämä työvaiheet on esitetty kappaleissa 3.2.1, 3.2.2 ja 3.2.3. Näytteet, joihin oli sekoitettu lisäaineena käytettävää butyylihydroksitolueenia, sulahomogenoitiin molemmilla vertailun kohteina olevilla ekstruudereilla. Näytettä kerättiin ohuempi

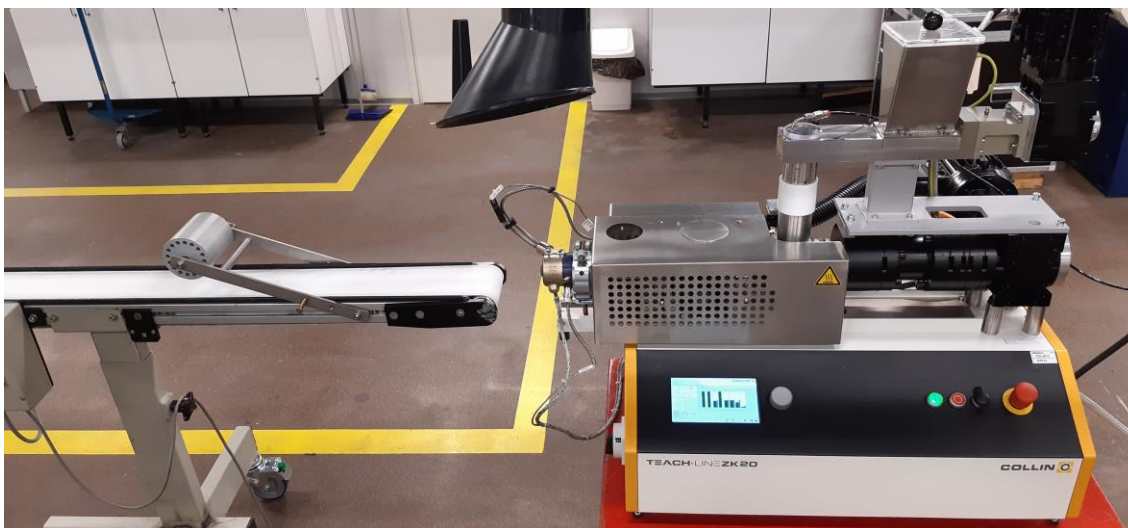
nauha, joka pelletoitettiin sulamassavirran mittauksiin ja paksumpinauha, jota ilmastoitiin tiheysmittauksiin. Tämä prosessi on kuvattu kuviossa 7.



KUVIO 7. Laitteiston suorituskyvyn kvalifioinnin vaiheet

3.2.1 Näytteiden käsittely

Näytteiden sulahomogenointiin käytettiin kahta eri kaksiruuvista ekstruuderia, Collin ZK25T ja Collin ZK25. Kuvassa 1 on tässä työssä käyttöönotettava Collin ZK25 ekstruuderin sekä näytteen keräämiseen apuna käytettävä ulkoinen vetolaitteisto. Uusi ekstruuderin hankittiin korvaamaan käytössä ollut Collin ZK25T. Borealis Polymers Oy:n vuorohenkilöstö sulahomogenoi prosessinäytteet Collin ZK25T ekstruuderilla ja mittasi näiden näytteiden tiheyden ja sulamassavirran.



KUVA 1. Collin ZK25 ekstruuderi sekä näytteen keräämiseen käytetty ulkoinen vetolaitteisto

Sulahomogenoinnissa molemmilla ekstruudereilla käytetyt lämpötilaprofiilit sulamassavirta-alueiden mukaisesti viiden kilon painolla mitattuina on koottu taulukkoon 2.

TAULUKKO 2. Ekstruuderin lämpötilaprofiilit jaoteltuna 5 kg MFR alueiden mukaisesti

	MFR 0–1	MFR 1–4	MFR 4–10
Syöttöalue	60 °C	60 °C	60 °C
Alue 2	210 °C	200 °C	190 °C
Alue 3	250 °C	230 °C	210 °C
Alue 4	250 °C	230 °C	200 °C
Alue 6	185 °C	180 °C	180 °C

Näytettä punnittiin molemmille ekstruudereille samasta pussista noin 500 g ja pulverin joukkoon lisättiin 0,2 g BHT:a jokaista 200 grammaa kohti. Näytettä ja BHT:a sekoitettiin sekoituslaitteessa viisi minuuttia. Laitteen syöttöruuvien nopeudeksi asetettiin $1,5 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$, ja homogenointiruuvien kierrokset olivat 50 rpm. Pulveria ajettiin läpiajolla 10 minuuttia ennen analysoitavan näytteen keräämistä. Läpiajon tarkoituksena on varmistaa, että edellinen polymeerinäyte on poistunut ekstruuderin sisältä ja analyysyä varten kerätään vain haluttua näytettä.

3.2.2 Sulamassavirran mittaus

Sulahomogenoitu näyte pelletoitii. Sulamassavirran mittaukset suoritettiin tuotekohtaisesti, yhtiön ohjeiden mukaisesti, 2,16 ja/tai 5,0 ja/tai 21,0 kg:n painoilla. Analysointilämpötila oli 190°C ja näytettä esilämmitettiin viisi minuuttia ennen varsinaisen mittauksen aloittamista.

Näytettä punnittiin yhtiön analyysiohjeiden perusteella sen mukaan, kuinka suuri sulamassavirran tulos oli odotettavissa. Mittaus suoritettiin kappaleessa 2.3 esitetyllä tavalla ja mittauslaitteisto laski tuloksen yhtälön 2 mukaisesti. Mittauksiin käytettiin kolmea eri mittauslaitteistoa.

3.2.3 Tiheyden mittaus

Sulahomogenoidusta näytteestä leikattiin leikkurilla kolme noin 1 gramman painoista kappaletta. Näytettä ilmastoitiin 20 minuutin ajan +23°C:n lämpötilassa ennen tiheyden mittausta. Tiheyden määrittämiseen käytettiin analyysivaakaa, jonka tarkkuus on $\pm 0,1$ mg. Mittaus tehtiin kappaleessa 2.4 esitetyn menetelmän mukaisesti ja tiheystulokset laskettiin yhtälössä 3 esitetyllä tavalla. Mittauksissa käytettiin tunnetun tiheyden omaavaa upotusnestettä. Upotusnesteen tiheys kalibroitiin kahdesti viikossa analyysitulosten luotettavuuden varmistamiseksi. Tiheysmittauksissa käytettävä upotusneste on luottamuksellista tietoa, joten se on jätetty tästä työstä pois.

Jokaiselle näytteelle tehtiin vähintään kaksi rinnakkaismittausta. Mikäli näiden kahden mittaustulosten ero oli suurempi kuin $0,5 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ tehtiin kolmas mittaus. Tiheystulokseksi laskettiin yhtälön 3 mukaisesti kahden lähimpänä toisiaan olevan mittaustuloksen keskiarvo.

Lisäksi tutkittiin ilmastoitusajan pituuden vaikutusta näytteiden tiheyksiin. Kuuden tuotteen tiheys mitattiin myös prässäämällä pelletoitu näyte levyksi ja näytteitä ilmastoitiin ISO 1183–1:2019 standardin mukaisesti vähintään 16 tuntia +23°C:n lämpötilassa ennen tiheyden mittausta.

4 TULOKSET

4.1 Sulalämpötila-anturin kalibrointi

Sulalämpötila-anturi kalibroitiin vertaamalla laitteiston osoittaman sulalämpötila-anturin lukemaa referenssin lämpötilaan. Kalibroinnin tulokset on koottu taulukkoon 3.

TAULUKKO 3. Sulalämpötila-anturin kalibrointitulokset

Referenssi (°C)	Mitattu (°C)	Erotus (°C)
190	190	0
220	220	0
250	250	0
270	270	0

Taulukon 3 tuloksista nähdään, että laitteen sulalämpötila-anturin näyttämä lämpötila vastaa referenssin lämpötilaa kaikissa mitatuissa lämpötiloissa.

4.2 Sulamassavirran vertailumittaukset

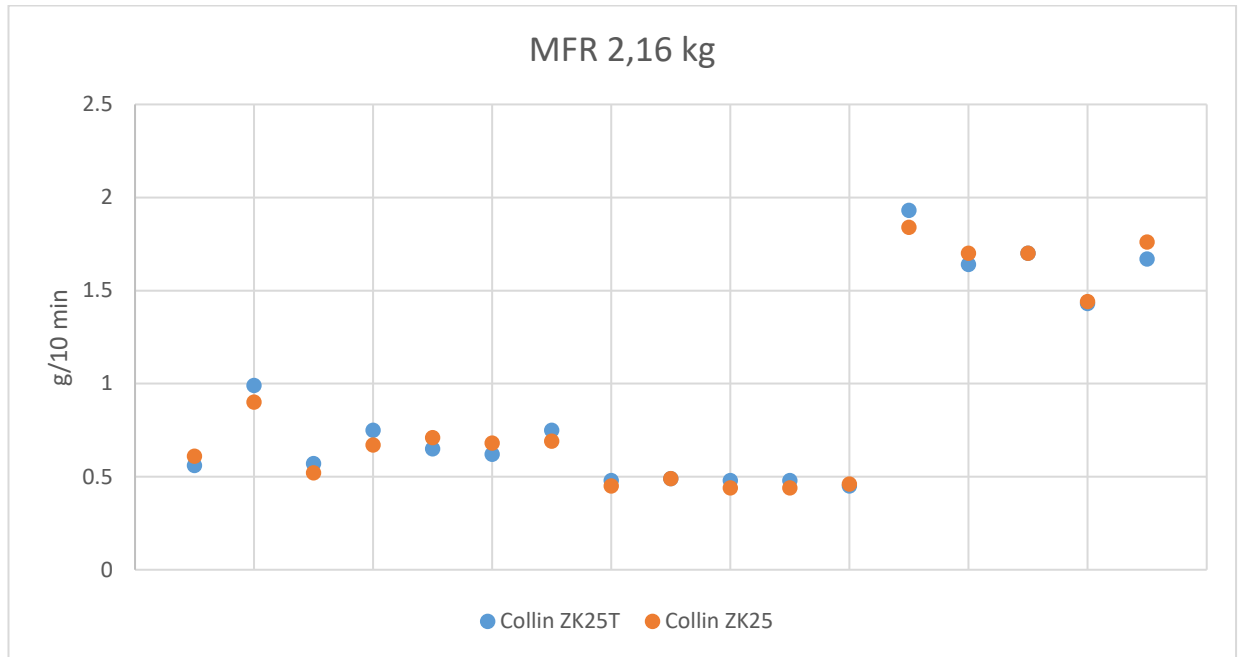
Sulamassavirran mittaustulokset on koottu taulukkoon 4. Sulamassavirran mittaukseen käytetty laitteisto laskee tulokset yhtälön 2 mukaisesti automaattisesti. Tulokset on jaoteltu käytetyn ekstruuderin, polymeerilaadun sekä mittauksessa käytettyjen painojen mukaisesti.

TAULUKKO 4. Sulamassavirran mittaustulokset

Polymeeri	Collin ZK25T			Collin ZK25		
	2,0 kg	5,0 kg	21,0 kg	2,0 kg	5,0 kg	21,0 kg
A		1,19	28,8		1,10	24,8
		0,88	21,0		0,90	22,9
		1,05	25,4		1,00	24,2
		0,89	21,0		0,97	23,7
		0,88	21,3		0,95	22,7

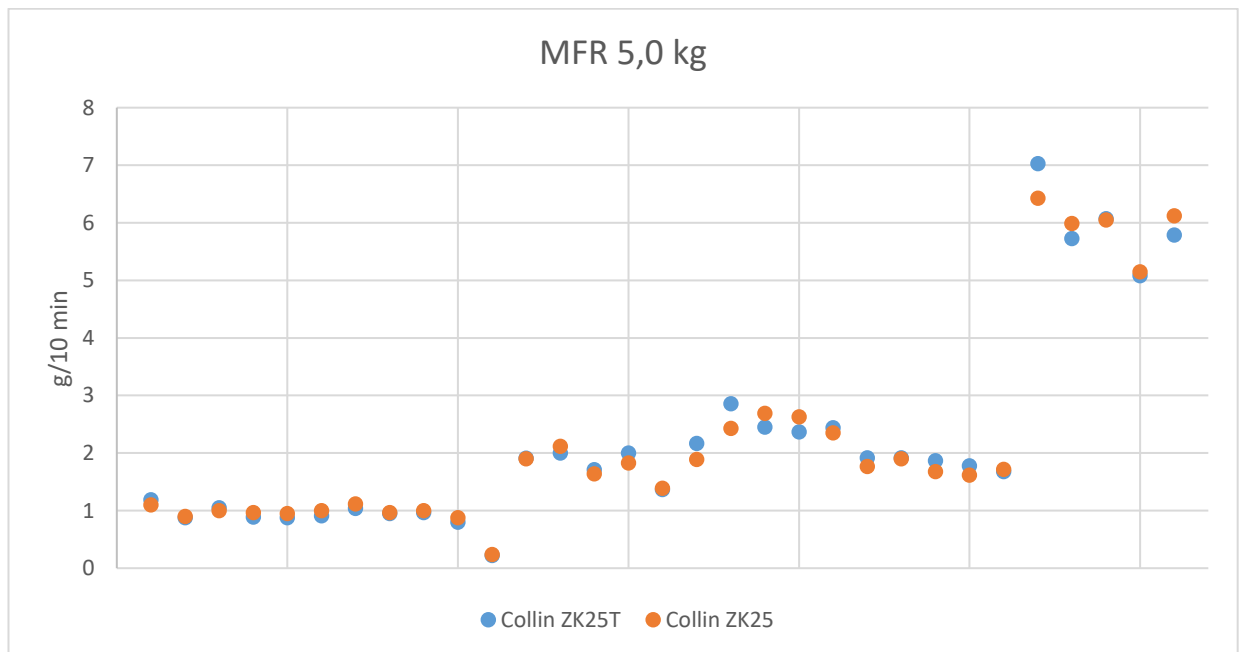
Polymeeri	Collin ZK25T			Collin ZK25		
	2,0 kg	5,0 kg	21,0 kg	2,0 kg	5,0 kg	21,0 kg
A		0,91	20,0		1,00	22,4
B		1,04	23,4		1,12	24,5
		0,95	22,1		0,97	22,8
		0,97	22,1		1,00	24,5
		0,80	19,3		0,88	22,8
C		0,22	6,68		0,24	6,70
D		1,91	41,4		1,90	40,4
		2,00	42,4		2,12	45,2
E		1,71	34,1		1,64	34,1
		2,00	41,9		1,83	34,6
F		1,37	31,9		1,39	32,8
G	0,56		52,5	0,61		57,2
	0,99		83,3	0,90		75,1
H	0,57	2,17	41,9	0,52	1,89	36,4
	0,75	2,86	57,8	0,67	2,43	46,3
	0,65	2,45	50,6	0,71	2,69	56,5
	0,62	2,37	49,8	0,68	2,63	54,0
	0,75	2,44	52,8	0,69	2,35	48,6
I	0,48	1,92		0,45	1,77	
	0,49	1,92		0,49	1,90	
	0,48	1,87		0,44	1,68	
J	0,48	1,78	37,5	0,44	1,62	32,4
	0,45	1,68	34,2	0,46	1,72	35,1
K	1,93	7,03		1,84	6,43	
	1,64	5,73		1,70	5,99	
	1,70	6,07		1,70	6,05	
L	1,43	5,08		1,44	5,15	
	1,67	5,79		1,76	6,12	

Tulokset on kuvattuna mittauksessa käytettyjen painojen mukaan alla oleviin kuvioihin 8, 9 ja 10. Kuviossa 8 on esitetty 2,16 kg: painolla tehtyjen vertailumittausten tulokset.



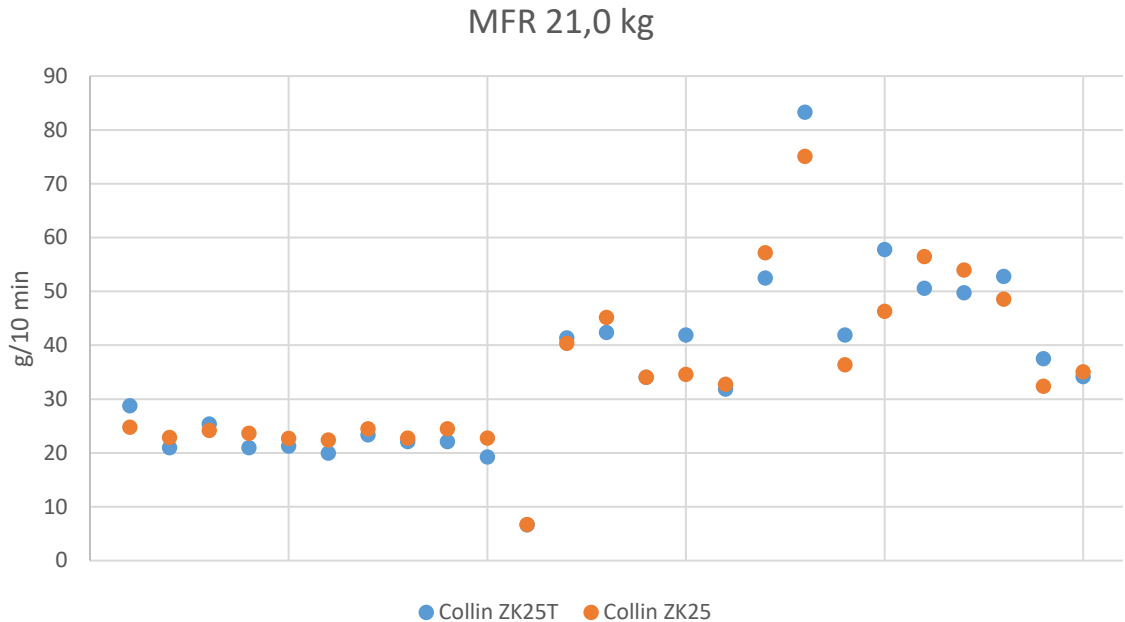
KUVIO 8. Sulamassavirran mittaustulokset 2,16 kg:n painoa käyttäen

Kuvion 8 sekä taulukon 4 perusteella voidaan sanoa, että 2,16 kg:n painolla mitattaessa sulamassavirran tulokset eivät juurikaan poikkea toisistaan. Kuviossa 9 on esitetty 5,0 kg:n painolla tehtyjen vertailumittausten tulokset.



KUVIO 9. Sulamassavirran mittaustulokset 5,0 kg painoa käyttäen

Kuvion 9 ja taulukon 4 perusteella nähdään, että 5,0 kg:n painolla tehdyissä vertailumittauksissa tuloshajonta ei ole merkittävää. Kuviossa 10 on esitetty vertailumittausten tulokset, kun mittauspaino oli 21,0 kg.



KUVIO 10. Sulamassavirran mittaustulokset 21,0 kg painoa käyttäen

Kuviosta 10 ja taulukosta 4 nähdään, että suurimmat erot sulamassavirran tuloksissa esiintyvät 21,0 kg:n painolla tehdyissä mittauksissa.

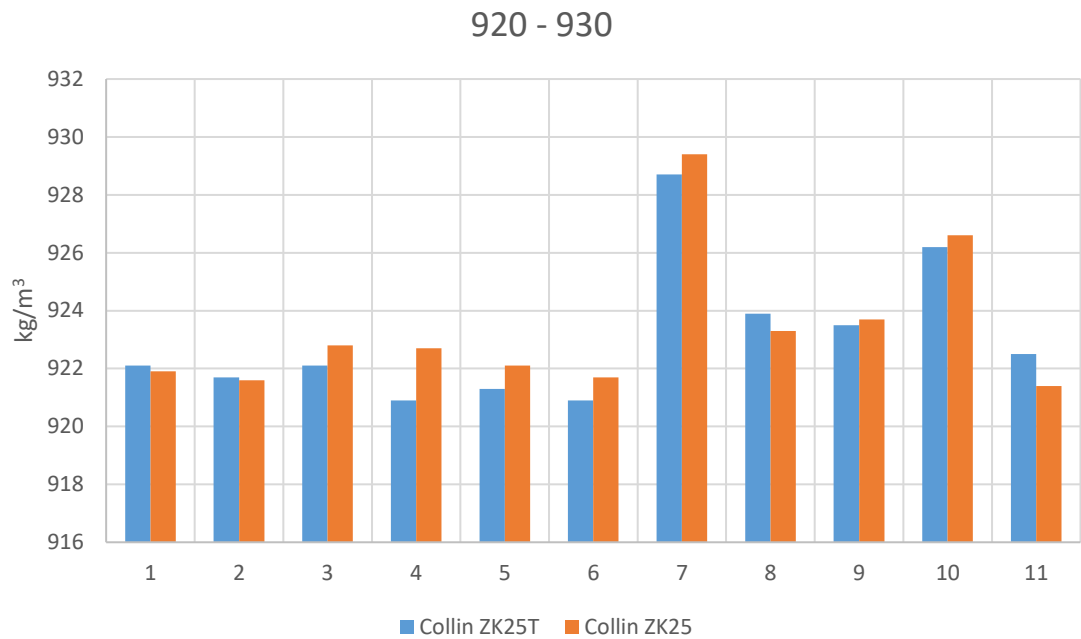
4.3 Tiheyden vertailumittaukset

Taulukkoon 5 on koottu tiheysmittausten tulokset 20 minuutin ilmastoitusajalla tuotekohtaisesti. Lisäksi taulukosta nähdään eri ekstrudereilla esikäsiteltyjen näytteiden tiheysmittausten erotus. Taulukon 5 tiheysmittaustulokset on laskettu keskiarvoina yksittäisistä tiheysmittauksista, jotka ovat esitettyinä Collin ZK25T ekstruderille liitteen 1 taulukossa 7 ja Collin ZK25 ekstruderille liitteen 2 taulukossa 8. Analyysivaakoihin liitetyt tietokoneet laskivat tiheysmittausten tulokset automaattisesti punnitustulosten perusteella.

TAULUKKO 5. Tiheysmittausten tulokset tuotekohtaisesti eri ekstruudereilla

Polymeeri	ZK 25T	ZK 25	Erotus
A	922,1	921,9	-0,2
	921,7	921,6	-0,1
	922,1	922,8	0,7
	920,9	922,7	1,8
	921,3	922,1	0,8
	920,9	921,7	0,8
B	928,7	929,4	0,7
	930,2	931,1	0,9
	930,0	930,4	0,4
	930,1	931,6	1,5
C	949,0	949,4	0,4
D	923,9	923,3	-0,6
	923,5	923,7	0,2
E	936,0	936,4	0,4
	936,1	936,7	0,6
F	938,2	939,6	1,4
G	926,2	926,6	0,4
	922,5	921,4	-1,1
H	935,1	934,5	-0,6
	934,1	935,6	1,5
	933,4	935,0	1,6
	934,7	933,1	-1,6
	933,6	933,5	-0,1
I	938,0	938,3	0,3
	938,0	938,0	0
	938,5	937,5	-1,0
J	943,9	944,4	0,5
	945,0	945,0	0
K	941,5	941,6	0,1
	941,2	941,8	0,6
	940,8	940,8	0
L	941,8	942,2	0,4
	942,4	943,8	1,4

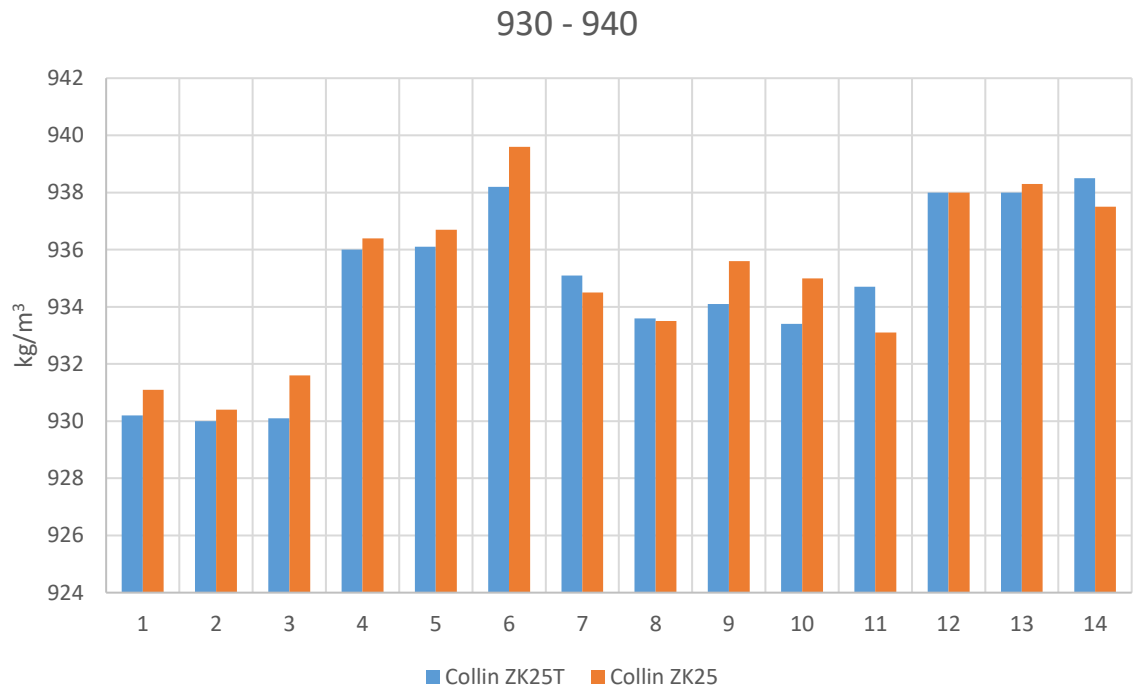
Tiheystulokset on koottu myös tiheysalueittain kuvioihin 11, 12 ja 13. Kuviossa 11 on esitelty tiheystulokset väliltä (920–930) $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$.



KUVIO 11. Tiheysmittausten tulokset tiheysalueella (920–930) $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$.

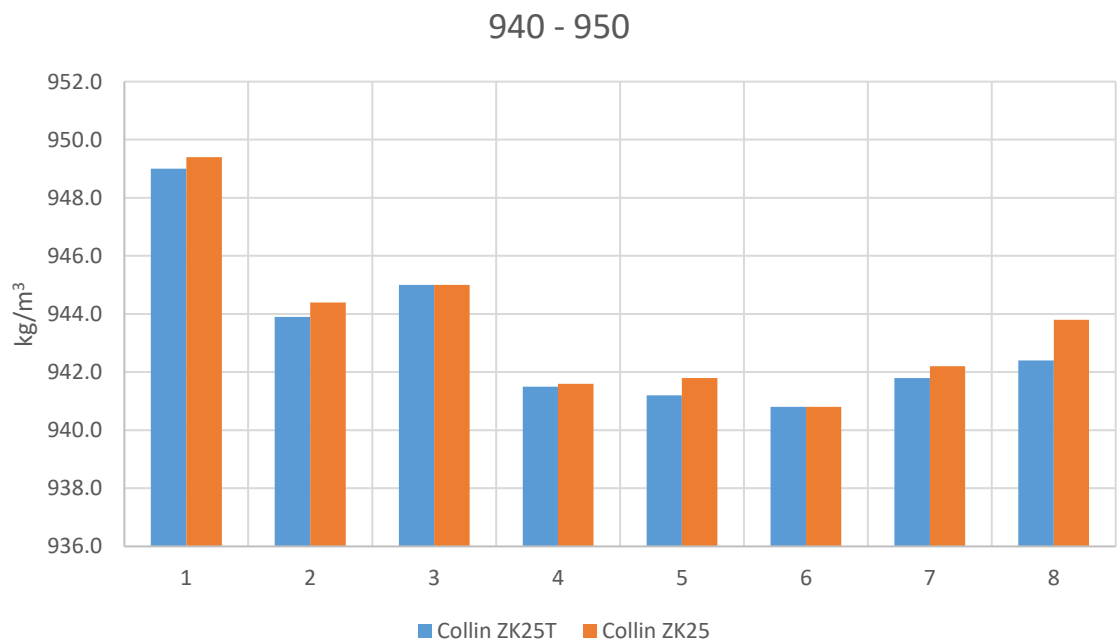
Kuvion 11 ja taulukon 5 perusteella nähdään, että tiheystulokset molemmilla ekstrudereilla käsitellyille näytteillä välillä (920–930) $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ ovat hyvin samaa suuruusluokkaa, suurimman erotuksen tiheysmittausten välillä ollessa 1,8 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$.

Kuviossa 12 on esitelty tiheystulokset väliltä (930–940) $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$.



KUVIO 12. Tiheysmittausten tulokset tiheysalueella (930–940) $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$.

Kuviosta 12 nähdään, että tiheystulokset tällä alueella ovat eivät poikkea toisistaan huomattavasti. Kuviossa 13 on esitelty tiheystulokset väliltä (940–950) $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$.



KUVIO 13. Tiheysmittausten tulokset tiheysalueella (940–950) $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$.

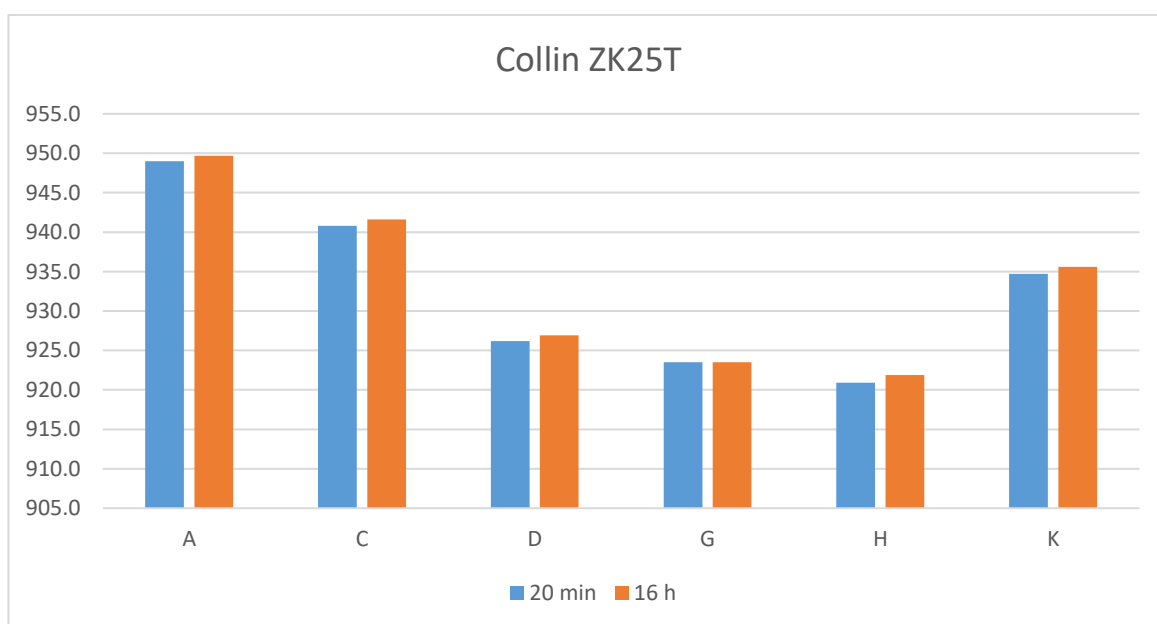
Kuviosta 13 nähdään, että myös suurimmalla tiheysalueella kahden ekstruuderin väliset vertailumittausten tulokset ovat hyvin samantyyppiset.

Taulukkoon 6 on koottu tiheysmittausten tulokset 16 tunnin ilmastoitusajalta ja näitä tuloksia on verrattu 20 minuuttia ilmastoitujen näytteiden tuloksiin kummallakin ekstruuderilla.

TAULUKKO 6. Tiheysmittausten tulokset ja erotukset 20 minuutin ja 16 tunnin ilmastoitusajoilla.

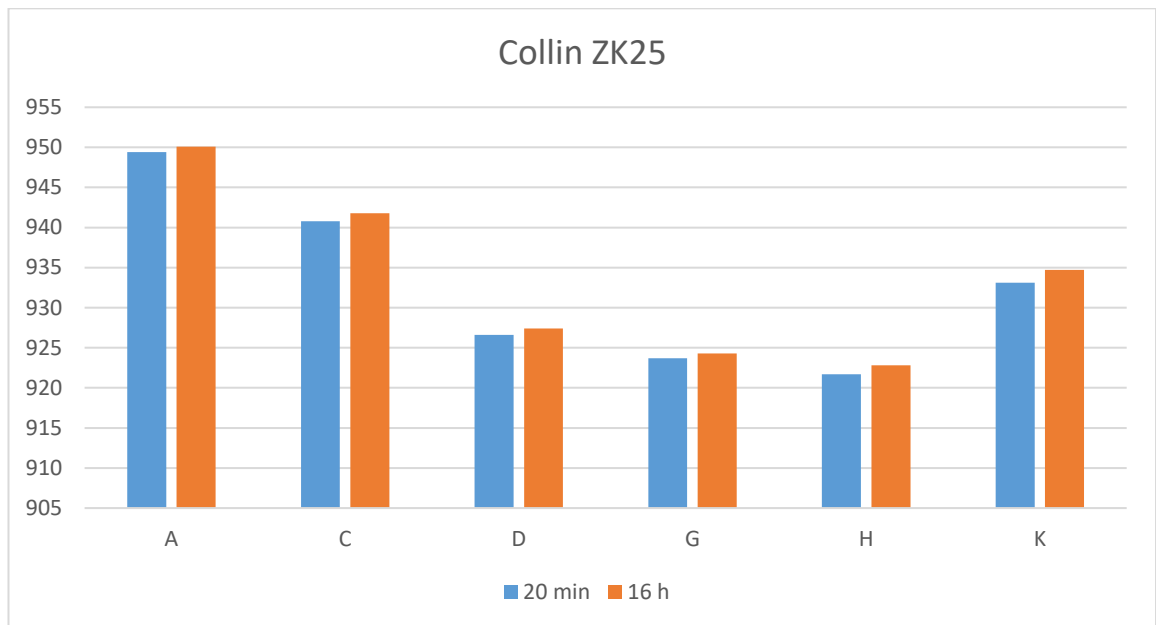
Tuote	Collin ZK25T			Collin ZK25		
	20 min	16 h	Erotus	20 min	16 h	Erotus
A	920,9	921,9	1,0	921,7	922,8	1,1
C	949,0	949,7	0,7	949,4	950,1	0,7
D	923,5	923,5	0	923,7	924,3	0,6
G	926,2	926,9	0,7	926,6	927,4	0,8
H	934,7	935,6	0,9	933,1	934,7	1,6
K	940,8	941,6	0,8	940,8	941,8	1,0

Kuvioon 14 on koottu 20 minuutin ja vähintään 16 tunnin ilmastoitusajojen tiheysmittausten tulokset, kun näytteet on sulahomogenoitu Collin ZK25T ekstruuderilla.



KUVIO 14. Collin ZK25T laitteistolla sulahomogenoitujen näytteiden tiheysmittausten tulokset 20 minuutin ja vähintään 16 tunnin ilmastoitusajoilla

Kuvioon 15 on koottu 20 minuutin ja vähintään 16 tunnin ilmastoitumisaikojen tiheysmittausten tulokset, kun näytteet on sulahomogenoitu Collin ZK25 ekstruuderilla.



KUVIO 15. Collin ZK25 laitteistolla sulahomogenoitujen näytteiden tiheysmittausten tulokset 20 minuutin ja vähintään 16 tunnin ilmastoitumisajoilla

Kuvioista 14 ja 15 sekä taulukosta 6 nähdään, että jokaisen tuotteen kohdalla tiheystulokset ovat joko pysyneet samoina tai ne ovat kasvaneet molemmilla ekstruudereilla käsitellyillä näytteillä, kun 20 minuutin ilmastoitumisaikaa on verrattu 16 tunnin ilmastoitumiseen.

5 POHDINTA

Borealis Polymers Oy tuottaa useita erilaisia polyeteeni ja polypropeeni laatuja, joita luokitellaan laboratorion tekemien mittausten perusteella. Jokaiselle tuotteelle on asetettu omat spesifikaatiot, joiden sisällä mitattavien ominaisuuksien tulee pysyä. Luokittelun lisäksi prosessinäytteitä analysoidaan muoviraaka-aineiden valmistuksen eri vaiheissa tuotannon ohjauksen tueksi. Juuri tiheys ja sulamassavirta ovat näiden tuotteiden tärkeitä luokitteluparametrejä, joten niitä analysoidaan sekä valmiista muovipelleteistä että jauhemuotoisista näytteistä valmistusprosessin eri vaiheista. Prosessin ohjauksen ja asiakastyytyväisyyden kannalta on näin ollen erityisen tärkeää, että laboratorion laitteistot toimivat oikein ja niiden antamat tulokset ovat luotettavia.

Näytteinä käytettiin tuotannon prosessinäytteitä, ja näytteet otettiin samasta pussista. Yksi mahdollinen virhelähde kumpaankin analyysiin on näytteen segregoituminen, joka on seurausta liian vähäisestä näytepussin sekoittamisesta ennen näytteen jakamista. Polymeerien asettuessa näytepussiin kokonsa mukaisesti, on toiseen ekstruuderiin voinut päätyä enemmän keskimääräistä pienempiä partikkeleja ja toiseen keskimääräistä suurempia.

Tiheysmittauksissa mahdollisia virhelähteitä ovat mikrokuplat sulahomogenoidun näytteen sisällä ja epätasainen leikkauspinta. Tiheysmittauksissa, joissa ilmastointiaika on 20 minuuttia, mittausvirhettä aiheuttaa ilmastointiajan epätarkkuus, sillä polymeeri kiteytyy sulahomogenoinnin jälkeen 16 tunnin ajan. Näin ollen, mikäli ilmastointiaika on ollut alle 20 minuuttia, myös tiheystulos on todellisuutta pienempi ja ilmastointiajan ollessa yli 20 minuuttia tiheys kasvaa, sillä polyeteeninäyte on ehtinyt kiteytyä enemmän. Työssä tutkittiin myös standardin mukaisia, 16 tunnin ilmastointiajan näytteitä, jotta pikamenetelmän ja standardin välisiä mittaustuloksen suuruuksia voitaisiin arvioida. Myös eri polyeteenipulverilaatujen välillä havaittiin eroavaisuuksia näytteen homogeenisuudessa, sillä liitteen 1 taulukosta 7 ja liitteen 2 taulukosta 8 nähdään, että samasta näytteestä tehtyjen rinnakkaismittausten välillä saattoi olla suuriakin, jopa yli kilon, eroja.

Sulamassavirtamittauksissa suurimmat eroavaisuudet havaittiin 21,0 kg:n mittaustuloksissa. Mittausvirheen mahdollisuus kasvaa useamman painon mittauksessa, sillä mäntä nousee aina painoa vaihdettaessa pois sylinteristä, jolloin ilma pääsee vaikuttamaan mittaukseen. Lisäksi mittauksiin on käytetty kolmea eri sulamassavirran mittauslaitteistoa, jolloin myös mittalaitteiden väliset erot voivat aiheuttaa tuloksiin virhettä.

Sulahomogenointiekstruuderin kvalifioinnin ja käyttöönoton yhteydessä havaittiin ongelmia syöttöruuvien toiminnassa. Syöttöruuvit eivät pysyneet paikoillaan, vaan pääsivät liikkumaan vaakatasossa syötettävän näytteen mukana, jolloin ne osuivat toisiinsa ja pieniä metallilastuja irtosi näytteiden sekaan. Syöttöyksikkö lähetettiin tämän kvalifiointityön jälkeen takaisin valmistajalle, joka havaitsi laitteessa kokoonpanovirheen. Syöttöyksikön toimintavialla ei havaittu olevan vaikutuksia suorituskyvyn kvalifioinnin yhteydessä tehtyihin vertailumittauksiin, sillä mittauksiin käytetyissä sulahomogenoiduissa näytteissä ei havaittu metallilastuja, eikä yhdessäkään vertailunäytteessä ollut poikkeavia tuloksia. Tiheysmittauksissa käytettyjen polyeteeninäytteiden tiheys (920–950) $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ on huomattavasti alhaisempi kuin ruuvimateriaalien tiheys, jolloin pienikin metallilastu olisi aiheuttanut suuren poikkeavuuden mittaustuloksiin. Kuluneet syöttöruuvit on esitetty kuvassa 2.



KUVA 2. Collin ZK25 ekstruuderin kuluneet syöttöruuvit

Tämän työn tavoitteena oli käyttöönottaa sekä kvalifoida uusi laboratoriomittakaavan Collin ZK25 sulahomogenointiekstruuderin polyeteenin prosessinäytteiden käsittelyyn laadunvalvontalaboratoriossa. Työlle asetetut tavoitteet saavutettiin osittain. Kvalifioinnin vaiheet olivat onnistuneet, suorituskäytön kvalifioinnin tiheys- ja sulamassavirran vertailumittausten tuloksilla osoitettiin, että kahden ekstruuderin välillä ei ole havaittavissa merkittävää eroa tulostasossa. Laitteen ei myöskään todettu aiheuttavan systemaattista virhettä kummissakaan vertailumittauksissa suurentaen tai pienentäen tuloksia, sillä vertailumittauksissa tiheys ja sulamassavirran mittaustulokset olivat satunnaisesti suurempia ja pienempiä kuin käytössä olevalla ekstruuderilla homogenoituilla näytteillä. Laitetta ei pystytty heti ottamaan jatkuvaan analyysikäyttöön syöttöyksikön vian vuoksi. Ennen laitteen käyttöönottoa laitteiston toiminta tarkistetaan ajamalla tiheyden ja MFR:n kontrollinäytteet sekä henkilöstölle järjestetään uuden laitteen koulutus.

Lisätutkimuksen aiheena tähän työhön olisi voinut asettaa Borealis Polymers Oy:n oman tiheyden pikamenetelmän ja 16 tunnin ilmastoitumisen välisten tulosten suuruuden lisätutkimuksen. Tiheystulosten pitäisikin kasvaa ilmastointiaikojen pidentyessä, kuten tässäkin työssä havaittiin, mutta tarkemman tulosten selvittämiseksi tulisi tehdä enemmän mittauksia useammalle tuotteelle.

LÄHTEET

Bart, J. 2005. Additives in Polymers: Industrial Analysis and Applications. Hoboken: Wiley.

Bioglobax. Analytical instrument qualification. 2016. Luettu 14.3.2021.
https://www.bioglobax.com/wp-content/uploads/2020/02/USP_1058_analytical_instrument_qualification.pdf

Chan, Lee, Lam & Zhang. 2004. Analytical method validation and instrument performance verification. Hoboken: WILEY

Chatterjee, A. M. & Spalding, M. A. 2018. Handbook of industrial polyethylene and technology: definitive guide to manufacturing, properties, processing, applications and markets. Beverly, Massachusetts: Scrivener Publishing.

Davani, B. 2017. Pharmaceutical Analysis for Small Molecules, Analytical Instrument Qualification. USA:Wiley.

Douroumis, D. 2012. Hot-melt extrusion pharmaceutical applications. Chichester, West Sussex, U.K: Wiley.

Ibeh, C. 2011. Thermoplastic materials: properties, manufacturing methods and applications. Boca Raton, Florida: CNC Press

Kissin, Y. V. Polyethylene: end-use properties and their physical meaning. 2013. Hanser Publisher.

Lam, H & Cox, S. 2008. Pharmaceutical Manufacturing Handbook. USA: Wiley

Luhtala, M. 2018. Mistä muovit valmistetaan ja miten biomuovit siihen liittyy. Plasthouse. Luettu 31.3.2021.
<https://plasthouse.fi/mista-muovit-valmistetaan-ja-miten-biomuovit-siihen-liittyy/>

Margolis, J. 2006. Engineering Plastics Handbook. McGraw–Hill Handbooks.

Matmatch. n.d. LDPE vs HDPE: Properties, Production and Applications. Luettu 24.4.2021.
<https://matmatch.com/learn/material/ldpe-vs-hdpe>

Omnexus. n.d. Polyethylene (PE). Luettu 25.4.2021.
<https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyethylene-plastic>

Peacock, A. 2000. Handbook of Polyethylene – Structures, Properties and Applications. Marcel Dekker, Inc. USA.

Plastics Europe. Polyolefins Properties. Luettu 24.4.2021.
<https://www.plasticseurope.org/en/about-plastics/what-are-plastics/large-family/polyolefins>

Polymer Properties Database. n.d.a Melt Flow Index. Luettu 23.4.2021.

<https://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Melt%20Flow.html>

Polymer Properties Database. n.d.b Sterically Hindered Phenolic Antioxidants. Luettu 24.4.2021

<https://polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/Phenolic%20Antioxidants.html>

SFS-EN ISO 1133. 2011. Plastics. Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastics. Part 1. Suomen Standarditoimisto SFS. Luettu 11.2.2021. Vaatii käyttöoikeuden.

<https://online.sfs.fi/fi/index.html.stx>

SFS-EN ISO 1183. 2019. Plastics. Methods for determining the density of non-cellular plastics. Part 1: Immersion method, liquid pycnometer method and titration method. Suomen Standardoimisliitto SFS. Luettu 11.2.2021. Vaatii käyttöoikeuden.

<https://online.sfs.fi/fi/index.html.stx>

Sepe, Michael. 2019. PlasticsTechnology. Part 3 of 6: Fundamentals of Polyethylene.

<https://www.ptonline.com/articles/part-3-fundamentals-of-polyethylene>

Seppälä, J. 2008. Polymeeriteknologian perusteet. Otatieto. 6.painos.

Sigvardson, K, Manalo, J, Roller. R, Saless, F & Wasserman, D. 2001. Laboratory Equipment Qualification. Pharmaceutical Technology.

<https://cdn.sanity.io/files/0vv8moc6/pharmtech/f53008681c8c2fd44f1325706ce1e29c8a2c0dcb.pdf>

Solvay. n.d. Understanding Medical Plastic Data Sheets: Melt Flow Index. Luettu 24.4.2021.

<https://www.solvay.com/en/chemical-categories/specialty-polymers/healthcare/understanding-medical-plastic-data-sheets-melt-flow-index>

Strong, B. Plastics: Materials and Processing. 2006. Pearson Education Ltd. 3. painos.

The Essential Chemical Industry-online. 2017. Poly(ethene) (Polyethylene). Luettu 24.4.2021.

<https://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polyethene.html>

The FDA Group. 2019. A Basic Guide to IQ, OQ, PQ in FDA-Regulated Industries. Luettu 27.4.2021.

<https://www.thefdagroup.com/blog/a-basic-guide-to-ig-oq-pq-in-fda-regulated-industries>

TSE Machine. n.d. Working principle of single screw plastic extruder. 2020. Luettu 24.4.2021.

<https://www.extruderchina.com/news/technological-innovation/working-principle-single-screw-extruder.html>

Vasile, C. & Pascu, M. 2005. Practical guide to polyethylene. Shrewsbury: RAPRA Technology.

Vinidex. Polyethylene (PE). n.d Luettu 25.4.2021.

<https://www.vinidex.com.au/technical-resources/material-properties/polyethylene-properties/>

LIITTEET

Liite 1. Yksittäisten tiheysmittausten tulokset Collin ZK25T ekstruuderilla käsitellyille näytteille

TAULUKKO 7. Collin ZK25T ekstruuderilla sulahomogenoitujen näytteiden rinnakkaisten tiheysmääritysten tulokset ja suurin erotus mittaustulosten välillä

	Mittaus 1	Mittaus 2	Mittaus 3	Erotus
A	922,05	922,21		0,16
	921,73	921,76		0,03
	922,13	922,14		0,01
	920,87	920,85	922,03	1,18
	921,22	921,42		0,20
	920,87	920,91		0,04
B	928,60	928,72		0,12
	930,20	930,14		0,06
	930,07	929,86	929,46	0,61
C	949,11	948,83		0,28
D	923,98	923,86		0,13
	923,32	923,60		0,28
E	935,95	936,02		0,07
	936,21	936,07	937,08	1,01
F	937,89	938,46	940,15	2,26
G	926,19	926,11		0,08
	922,47	922,44		0,03
H	935,19	935,05	934,67	0,52
	933,65	933,57		0,08
	933,39	933,34		0,05
	934,50	934,87		0,37
I	937,86	938,18		0,32
	938,13	937,94		0,19
	938,49	938,44		0,05
J	943,76	943,99		0,23
	944,99	945,07		0,08
K	941,46	941,53		0,07
	941,06	941,39		0,33
	940,77	940,93		0,16
L	941,78	941,77		0,01
	942,29	942,53		0,25

Liite 2. Yksittäisten tiheysmittausten tulokset Collin ZK25 ekstruuderilla käsitellyille näytteille

TAULUKKO 8. Collin ZK25 ekstruuderilla homogenoitujen näytteiden rinnakkaisten tiheysmääritysten tulokset ja suurin erotus mittaustulosten välillä

	Mittaus 1	Mittaus 2	Mittaus 3	Erotus
A	921,84	921,98		0,14
	921,23	921,97	922,27	1,04
	922,86	922,77		0,09
	922,58	922,85		0,27
	922,12	922,14		0,01
	921,63	921,85		0,22
B	929,42	929,39		0,04
	931,11	931,07		0,04
	929,94	930,81	931,35	1,41
	931,42	931,81		0,39
C	949,39	949,48		0,09
D	923,30	923,30		0,01
	923,57	923,78		0,21
E	936,57	936,29		0,28
	936,81	936,50		0,31
F	939,54	939,64		0,09
G	926,38	926,81		0,43
	921,37	921,44		0,07
H	934,41	934,65		0,24
	933,07	933,88	932,60	1,28
	935,56	935,55		0,01
	934,78	935,17		0,39
	933,28	932,99		0,29
I	937,96	937,98		0,02
	938,22	938,39		0,17
	937,33	937,51		0,17
J	944,88	944,55		0,33
	944,93	945,02		0,09
K	941,59	941,67		0,08
	941,78	941,78		0,00
	940,86	940,82		0,04
L	942,05	942,39		0,34
	943,87	943,75		0,12