

Mari Merikoski

Uuden tuotteen testaaminen ja arviointi ekstruusiopäällystyksessä

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Insinöörityö

18.12.2014

Tekijä(t) Otsikko Sivumäärä Aika	Mari Merikoski Uuden tuotteen testaaminen ja arviointi ekstruusiopäällystyksessä 60 sivua + 2 liitettä 18.12.2014
Tutkinto	insinööri (AMK)
Koulutusohjelma	Kemiantekniikka
Ohjaaja(t)	Lehtori, Timo Seuranen Tekninen asiantuntija, Auli Nummila-Pakarinen Tekninen asiantuntija, Mikko Peltovuori
<p>Insinööriytyön tavoitteena oli tutkia ja arvioida Borealis AG:n tubulaariprosessilla kehittämän uuden LDPE-tuotteen käyttäytymistä. Tuotetta ja sen suorituskykyä tutkittiin hyvin laajasti käyttäen erilaisia analyysimenetelmiä. Perinteinen matalatiheksinen polyeteeni (LDPE, autoklaavi), joka on edelleen ylivoimaisesti eniten käytetty ekstruusiopäällystysmuovi, toimi tutkimuksessa referenssinä. Toisena uutena materiaalina testattiin korkean sulalujuuden polypropeenä (HMSPP).</p> <p>Työssä käsiteltiin laajalti ekstruusiopäällystysmuoveille asetettuja suorituskykykriteereitä. Näitä olivat erityisesti prosessoitavuus ja lopputuoteominaisuudet, kuten esimerkiksi mekaaniset ominaisuudet. Edellä mainittuja ominaisuuksia tutkittiin päällystetyistä tuotteista käyttäen lukuisia eri mittauslaitteistoja sekä -menetelmiä. Lisäksi insinööriytyö sisälsi useita raaka-aineanalyysijä muovigranulaateista.</p> <p>Kaikki koeajot suoritettiin Borealis Porvoon Beloit pilot-päällystyslinjalla kesän ja syksyn 2013 aikana. Muovien suorituskykyä mittaavissa ajoissa alusratana käytettiin 70 g/m² ja 90 g/m² valkaisematonta ja kiillottamatonta Kraft-paperia. Valmista alumiinilaminaattia käytettiin selvittämään erityisesti adheesio-, jännityssäröily ja haju- ja maku-ominaisuuksia. Lisäksi polyesterikalvoa (PET) asetettiin paperialusradan päälle, jotta saatiin kalvonäytteitä jokaisesta päällystysmuovista mekaanisia testejä ja päällystysprofiiliin määrittämistä varten. Päällystemäärät koeajoissa olivat 10, 20, ja 40 g/m² riippuen siitä, mikä testi oli kyseessä. Ajonopeudet koeajoissa vaihtelivat 100–700 m/min välillä riippuen materiaalista. Jokaisesta koepisteestä otettiin näytteet.</p> <p>Tulosten perusteella voitiin tehdä johtopäätös, että Borealoksen tubulaariprosessilla kehittämä LDPE käyttäytyy hyvin ekstruusiopäällystyksessä. Sen prosessoitavuus sekä muut lopputuoteominaisuudet ovat verrattavissa autoklaaviprosessilla valmistettuun LDPE:hen</p>	
Avainsanat	ekstruusiopäällystys, polyeteeni, polypropeeni

Author(s) Title	Mari Merikoski Testing and evaluation of a new product in extrusion coating
Number of Pages Date	60 pages + 2 appendices 18.12.2014
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Chemical Engineering
Instructor(s)	Timo Seuranen, Lecturer Auli Nummila-Pakarinen, Technical Specialist Mikko Peltovuori, Technical Specialist
<p>The main target of this thesis was to explore and evaluate the performance of Borealis AG's new tubular low density polyethylene (LDPE) in extrusion coating. The product and its performance were studied very extensively using a wide variety of measurements. The traditional autoclave LDPE, which is still by far the most widely used plastic in extrusion coating, was used as a reference material for the performance evaluation. Another new material that was also tested was a high melt strength polypropylene (HMSPP).</p> <p>This thesis extensively considered the performance criteria set for plastics in extrusion coating. These were, in particular, processability and end product properties such as mechanical properties. The above-mentioned properties were measured from coated products using a number of different equipment and measurement methods. In addition, the thesis included also several raw material analyzes of plastic granulates.</p> <p>All actual extrusion coating test runs were carried out in Borealis Porvoo Beloit line during the summer and autumn 2013. The main substrate used for measuring the performance of plastics was unbleached and unglazed 70 g/m² and 90 g/m² Kraft paper. The aluminum foil was used to examine especially adhesion, stress cracking, taste and odour properties. In addition, polyester sheets (PET) were laid down on the paper substrate with every coating polymer to get film samples for mechanical property tests and for coating profile measurement. Coating weights of 10, 20, and 40 g/m² were used depending on the test in question. Line speed ranged from 100 m/min to 700 m/min depending on the tested material. Samples were taken from each experimental point.</p> <p>Conclusion was that Borealis AG's new tubular LDPE performed well in extrusion coating. Its processability and other end product properties were at comparable level when compared to those of the autoclave LDPE.</p>	
Keywords	extrusion coating, polyethylene, polypropylene

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Ekstruusiopäällystys	2
2.1	Ekstruusiopäällystysprosessi	2
2.2	Alusradat	4
2.3	Yleisimmät päällystysmuovit ja sovellukset	5
3	Polyolefiinit ekstruusiopäällystyksessä	8
3.1	Polyeteeni	8
3.2	Polypropeeni	10
4	Muovien tärkeimmät ominaisuudet sekä eri ominaisuuksiin vaikuttavat tekijät	10
4.1	Termiset ominaisuudet	10
4.1.1	Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri, DSC	10
4.1.2	Pehmenemislämpötila	11
4.2	Ajettavuuteen vaikuttavat ominaisuudet	12
4.2.1	Sulamassavirta	12
4.2.2	Reologia	13
4.3	Mekaaniset ominaisuudet	13
4.3.1	Tiheys	13
4.3.2	Vetolujuus	14
4.3.3	Kovuus	15
4.4	Päällysteen laatuun vaikuttavat ominaisuudet	16
4.4.1	Kihartuma	16
4.4.2	Mikroreiät	16
4.4.3	Adheesio	16
4.4.4	Pintapaino	17
4.4.5	Vetonopeus (Draw-down, DD1 & DD2)	17
4.4.6	Kurouma (Neck-in)	17
4.5	Lopputuoteominaisuudet	18
4.5.1	Barrier-ominaisuudet	18
4.5.2	Kuumasaumautuvuus	18
4.5.3	Kitka	19
4.5.4	Jännityssäröily	20

4.5.5	Haju- ja makutestaus	20
5	Uuden tuotteen testaus	21
6	Työn tavoite	23
7	Käytetyt materiaalit	23
7.1	Päällystysmuovit	23
7.2	Alusradat	24
8	Koeajolaitteistot	25
8.1	Beloit-ekstruusiopäällystyslinja	25
8.2	Demag-linja	26
9	Koeajojärjestelyt	27
9.1	Koeajosuunnitelma	27
9.2	Koeajot vakio-olosuhteissa	28
9.3	Koeajot optimi ajo-olosuhteissa	28
9.4	Mittaukset granulaateista	30
9.4.1	Sulaindeksi	30
9.4.2	Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri, DSC	30
9.4.3	Dynaaminen reometri	31
9.4.4	Vicat, pehmenemislämpötila	32
9.4.5	Kovuus, Shore D	33
9.4.6	Tiheys	34
10	Analyysimenetelmät ja laitteistot	35
10.1	Mittaukset kalvoista (Demag)	35
10.1.1	Sameus	35
10.1.2	Veto-ominaisuudet	35
10.1.3	Repäisylujuus (Elmendorf)	36
10.2	Mittaukset Beloit-linjan testiajoista	37
10.2.1	Adheesio	37
10.2.2	Kurouma	38
10.2.3	Kihartuma	39
10.2.4	Mikroreiät	39
10.2.5	Pintapaino	40
10.2.6	Maksivetonopeus	40
10.3	Lopputuoteominaisuudet	40

10.3.1	Sulamispiste ja kiteisyys	40
10.3.2	Hapetuskestävyys, OIT	41
10.3.3	Hot tack	41
10.3.4	Haju ja maku	41
10.3.5	Kitka	42
10.3.6	Jännityssäröily, ESCR	43
11	Tulokset	44
11.1	Tulokset granulaateista	44
11.2	Tulokset Demag-kalvoista	48
11.3	Tulokset Beloit-linjan testiajoista	50
11.3.1	Päällysteen laatuun vaikuttavat ominaisuudet	50
11.3.2	Lopputuoteominaisuudet	53
12	Yhteenveto ja johtopäätökset	57
	Lähteet	58
	Liitteet	
	Liite 1. Vanhat ja uudet testitulokset referenssimateriaalille	
	Liite 2. Pintapainot päällystystuotteesta	

Lyhenteet ja symbolit

BOPP	<i>Biaxially Oriented Polypropylene</i> , Biaksaalisesti orientoitu polypropeeni
CRM	<i>Certified Reference Material</i> , Sertifioitu referenssimateriaali
DD	<i>Drawn Down</i> , Vedettävyys
ESCR	<i>Environmental Stress-cracking</i> , Jännityssäröily
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> , Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri
HDPE	<i>High Density Polyethylene</i> , korkeatiheyksinen polyeteeni
HMSPP	<i>High Melt Strenght Polypropylene</i> , korkean sulalajuuden polypropeeni
LDPE	<i>Low Density Polyethylene</i> , matalatiheyksinen polyeteeni
LLDPE	<i>Linear Low Density Polyethylene</i> , lineaarinen matalatiheyksinen polyeteeni
LVE	<i>Linear Viscoelasticity</i> , Lineaarinen viskoelastisuus
MD	<i>Machine Direction</i> , Konesuunta
MFR	<i>Melt Flow Rate</i> , Sulaindeksi
mLLDPE	<i>Metallocene Linear Low Density Polyethylene</i>
MWD	<i>Molecular Weight Distribution</i> , Molekyylipainojakauma
OPA	<i>Oriented Polyamide</i> , Orientoitu polyamidi
OIT	<i>Oxidative Induction Time</i> , Hapetuskestävyys
PA	<i>Polyamide</i> , Polyamidi

PDI	<i>Polydispersity Index</i> , Polydispersiteetti indeksi
PE	<i>Polyethylene</i> , Polyeteeni
PET	<i>Polyester</i> , Polyesteri, Polyetyleeniterephalaatti
POP	<i>Polyolefine Plastomer</i> , Polyolefiini plastomeeri
PP	<i>Polypropylene</i> , Polypropeeni
RM	<i>Reference Material</i> , Refrenssi-, vertailumateriaali
RSD	<i>Relative Standard Deviation</i> , Suhteellinen keskihajonta
T_c	<i>Crystallisation Temperature</i> , Kiteytymislämpötila
TD	<i>Transverse Direction</i> , poikkisuunta
T_g	<i>Glass Transition Temperature</i> , Lasiutumislämpötila
T_m	<i>Melting Temperature</i> , Sulamislämpötila
μ_d	Liikekitkakerroin
VLDPE	<i>Very Low Density Polyethylene</i> , Hyvin matala tiheysinen polyeteeni

1 Johdanto

Yritykselle tulee jatkuvan kehittymisen paineita monelta suunnalta esimerkiksi asiakailta, kilpailijoilta ja uuden teknologian myötä. Tuotekehitys eli tuotteen luominen on prosessi, jolla pyritään saamaan markkinoille uusia tuotteita tai parannuksia olemassa oleviin tuotteisiin. Käytännössä tuotekehitys on markkinoilta saadun palautteen sekä tutkimustulosten kautta saatujen tietojen käyttämistä eri menetelmien ja järjestelmien parantamiseksi.

Tuotekehitys pyrkii varmistamaan yritykselle kilpailukykyisen palvelu- ja tuotevalikoiman, jonka avulla yritys pystyy paremmin kasvattamaan tuottavuutta sekä vastaamaan paremmin asiakkaiden tarpeisiin. Uudet tuotteet ovat tärkeitä sekä asiakkaan että yrityksen näkökulmasta. Asiakkaille tarjotaan uusia vaihtoehtoja, kun taas yritykselle uusi tuote on avain toiminnan kasvattamiseen. Tuotekehitys sisältää usein myös tuotteen testauksen asiakkailla. Tällöin yrityksellä on mahdollisuus saada tietoa siitä, mitä tuotteelta odotetaan ja mikä saa asiakkaat ostamaan sitä. Kun tuote on läpäissyt sekä tuotekonseptin että tuotetestauksen, on se valmis lanseerattavaksi markkinoille.

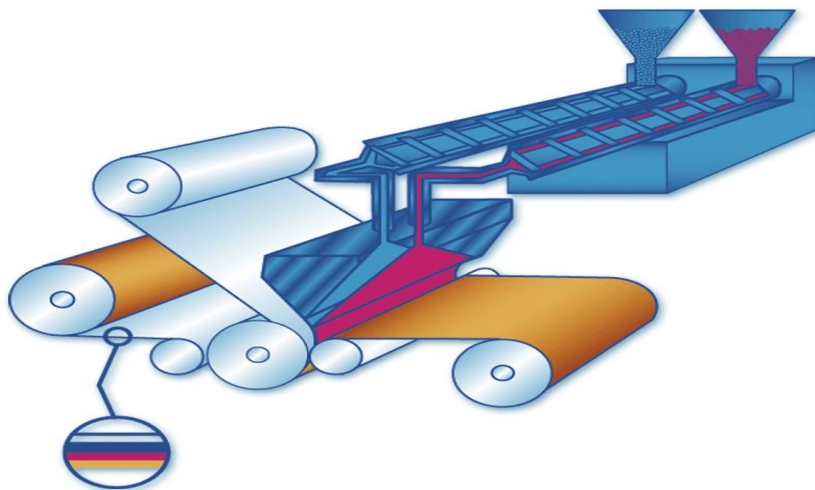
Tämän insinööriyön tavoitteena on tutkia ja arvioida Borealis AG:n tubulaariprosessilla kehittämän uuden LDPE-tuotteen käyttäytymistä ekstruusiopäälylystyksessä. Perinteinen matalatiheksinen polyeteeni (LDPE, autoklaavi), joka yhä edelleen on ylivoimaisesti eniten käytetty ekstruusiopäälylystysmuovi, toimii referenssinä. Tässä työssä tutkitaan tuotetta ja sen suorituskykyä hyvin laajasti käyttäen erilaisia analyysimenetelmiä. Näitä ovat erityisesti prosessoitavuus sekä lopputuoteominaisuudet, esimerkiksi mekaaniset ominaisuudet.

2 Ekstruusiopäällystys

2.1 Ekstruusiopäällystysprosessi

Ekstruusiopäällystys tarkoittaa nimensä mukaisesti sitä, että jotain ratamaista materiaalia päällystetään ekstruusiotekniikkaa apuna käyttäen. Ekstruusiopäällystyksessä voidaan yhdistää kaksi erilaista materiaalia. Tulosta kutsutaan yhdistelmäateriaaleiksi, joihin saadaan ominaisuuksia, jotka korkeateknologisen pakkausteollisuuden kannalta ovat elintärkeitä. [1, s. 176.]

Ekstruusiopäällystys on yksi monipuolisimmista ja taloudellisimmista tavoista valmistaa yhdistelmätuotteita. Päällystysmenetelmät jaetaan ekstruusi- ja koekstruusiopäällystykseen. Termiä ekstruusiolaminointi käytetään, kun sulalla muovilla yhdistetään kaksi eri alusrataa. Kuvassa 1 on esitetty koekstruusiopäällystys ja laminointi. [2, s. 3.]

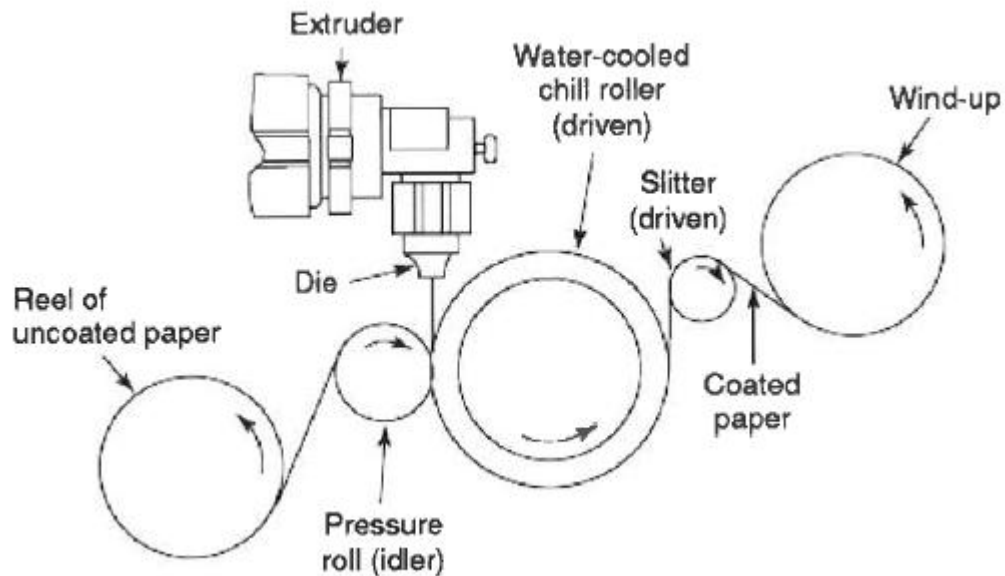


Kuva 1. Koekstruusiopäällystys / koekstruusiolaminointi [3].

Koekstruusiopäällystys on menetelmä, jossa kahdesta tai useammasta ekstruuderista tulevat muovit yhdistetään yhdeksi siten, että materiaalit liittyvät toisiinsa, mutta eivät sekoitu. Materiaalivirrat yhdistetään lopullisesti feedblockissa. Koekstruusiota käytetään esimerkiksi barrier-rakenteissa. [4, s. 250.]

Ekstruusiopäällystyslinjan muodostavat aukirullauslaitteisto, ekstruuderit, puristus- (press-roll) ja jäähdytystela (chill roll) sekä kiinnirullauslaitteisto. Linjassa on lisäksi esi-

käsittely- ja jälkikoronalaitteet tarttuvuuden ja painettavuuden parantamiseksi. Muovi-granulaatit sulatetaan ekstruuderissa ja pursotetaan rakomaisen suuttimen läpi. Yleisimpänä päällystysmuovina käytetään matalatiheyksistä polyeteeniä (LDPE). Kuvassa 2 on esitetty tyypillinen ekstruusiopäällystyskoneen rakenne. [2, s. 3–4; 5, s. 3–4.]



Kuva 2. Ekstruusiopäällystyskoneen tyypillinen rakenne [5].

Muovin puristuessa ekstruuderin suuttimen läpi muodostuu paksuhko filmi, joka venytetään mahdollisimman nopeasti 10–50 kertaa ohuemmaksi filmiksi ja puristetaan alusradan pintaan metallisen jäähdytystelan ja kumisen puristustelan muodostamassa nipissä. Näiden kahden telan välissä oleva paine saattaa päällystettävän alusradan ja muovin kosketuksiin keskenään. Samalla, kun muovi tarttuu alusrataansa, se jäähtyy ja saa jäähdytystelan pintaa vastaavan sileyden ja ulkonäön. [6.]

Keskeisimpänä tavoitteena ekstruusiopäällystyksessä on muodostaa mahdollisimman korkealaatuista sulaa filmiä. Toiminnan tulee olla mahdollisimman tasaista ja tarkasti hallittua. Muodostuvan filmin pituus- ja poikkiprofiilin tulee säilyä mahdollisimman muuttumattomina ajon aikana, jolloin filmissä ei saisi olla paksuuden muutosta tai leveyden vaihtelua. Tuotettavan filmin lämpötilan tulee myös pysyä vakaana, koska lämpötilalla on ratkaiseva vaikutus sulafilmin adheesioon. Adheesiolla tarkoitetaan muovin ja alusradan välistä tarttuvuutta. Näiden kahden komponentin välinen tarttuvuus on LDPE:llä sitä parempi, mitä hapettuneempänä ja lämpimämpänä muovi tulee nippiin.

Muita polyeteenin adheesioon vaikuttavia tekijöitä ovat muun muassa linjanopeus ja käytettävä alusratamateriaali. [6; 7, s. 110–111.]

Esikäsitteilyllä parannetaan sulan polyeteenin tarttumista kartongin pintaan ja jälkikäsitteilyllä parannetaan puolestaan polyeteenipäälystetyn kartongin paino-ominaisuuksia. Erityisesti adheesioon kannalta vaikeat alusradat, kuten alumiinifolio ja erilaiset muovikalvot vaativat joko erikoismuovin tai esikäsitteilyn. Liekki- ja koronakäsittelyllä saadaan vaikutettua käsiteltävän kartonkiradan pintaan seuraavilla menetelmillä:

- höyryttämällä vesi ja mahdolliset haitalliset epäpuhtaudet pois kartongin pinnasta
- hapettamalla pintaa muodostaen hyvän sidospotentiaalin omaavia ryhmiä kartongin pintaan (hydroksyyli-, karbonyyli- ja karboksyyli-ryhmiä)
- polttamalla pölyä, pystyssä olevia kuituja ja roskia pois kartongin pinnalta
- nostamalla radan lämpötilaa (liekkikäsitteily)
- rikkomalla polymeerejä muodostamalla vapaita radikaaleja
- aiheuttamalla pintaenergian kasvamista edesauttavan pysyvän sähkökentän (elektriteetin) kartongin pintaan (vain sähkökorona) [6.]

Tyypillisiä prosessiarvoja polyeteenin ekstruusiopäälystysprosessille ovat sulamislämpötilat 270–330°C ja linjanopeudet 300–700 m/min. Yleisimmät päälystyspaksuudet ovat 6–30 µm. [2, s. 4.]

2.2 Alusradat

Kuitupohjaisten materiaalien, kuten kartongin ja paperin lisäksi muita päälystettäviä tuotteita voivat olla erilaiset muovikalvot, verkot, kuitukankaat ja alumiinifolio. Materiaalien on oltava joustavia ja suhteellisen ohuita, mutta silti riittävän vahvoja kestämään jännitystä. Tärkeä materiaalien valintaan vaikuttava ominaisuus on riittävä adheesio alusradan ja pinnoitteen välillä, koska sillä on tärkeä vaikutus loppukäyttöominaisuuksiin, kuten saumaavuus- ja barriereiominaisuuksiin. Alusratamateriaalien huokoisuus, pintarakenne ja pintaenergian suuruus ovat tärkeimmät adheesioon vaikuttavat tekijät. [5, s. 5.]

Paperin pinta on yleensä riittävän huokoinen ja karhea, jolloin se sallii mekaanisen adheesion muodostumisen. Paras adheesio saadaan aikaan, kun polyeteenin ja paperin väliin syntyy kemiallisia sidoksia. Adheesio voi kuitenkin huonontua karbonyyliryhmistä huolimatta, jos paperissa on mukana liima-aineita, täyteaineita tai vettä hylkiviä kemikaaleja. Fysikaaliset ominaisuudet voivat muuttua muun muassa paperin pintaliimauksen, erilaisten pintakäsittelyiden tai kalanteroinnin eli paperin kiillottamisen vaikutuksesta, jolloin paperin tiheys ja sileys kasvavat ja siten adheesio heikkenee. [5, s. 6.]

Alumiinifolioilla on hyvät barrier-ominaisuudet kuten valon, nesteen, veden, höyryn, kaasun ja aromin pitävyys. Pakkaustarkoituksiin alumiinifoliota käytetään, koska sen läpi ei pääse migraoitumaan mikään aine tai valo. Alumiinifolion pinta on hyvin sileä ja huokoseton, joten ekstruusiopäälylystyksessä ei pintojen välille juuri synny mekaanista adheesiota. Alumiinin pinnan kemiallisilla sidoksilla on siksi ratkaiseva merkitys adheesion muodostumiseen. [2, s. 42; 6, s. 59–60.]

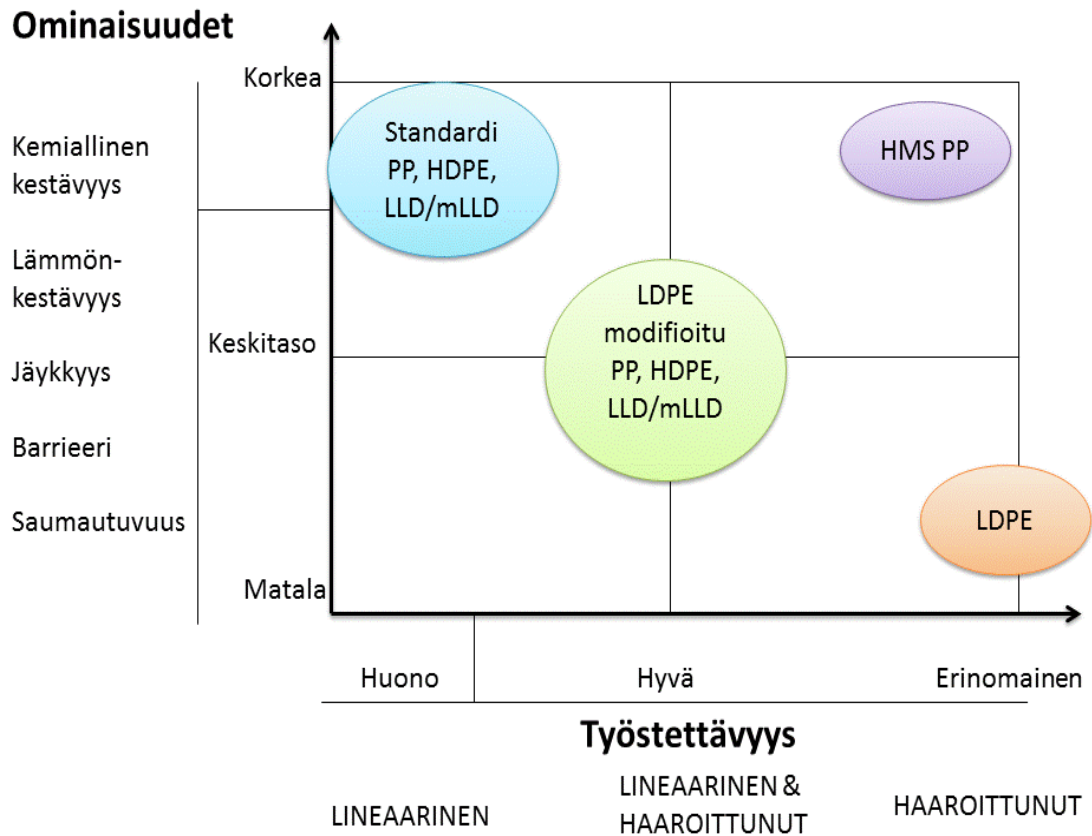
Ilman minkäänlaista lisäkäsittelyä LDPE:n ja alumiinin adheesio on huono. Korona on yksinkertaisin ja käytetyin menetelmä parantaa muovin ja alumiinifolion välistä adheesiota. Mikäli halutaan parantaa adheesiotasoa, voidaan alumiinifolion pinta käsitellä kemiallisilla primereilla. Öljyjen ja lisäaineiden jäänteet, joka ovat jääneet alumiinifolion pinnalle valmistuksen yhteydessä huonontavat myös adheesiota, koska kastuvuus folion pinnalla heikkenee. Epäpuhtauksia voidaan poistaa alumiinifolion pinnalta koronakäsittelyllä ennen pinnoitusta. [5, s. 6.]

Alusratoina voivat olla myös erilaiset muovikalvot, kuten polyamidi (PA), orientoitu polyamidi (OPA), polyesteri eli polyetyleenitereftalaatti (PET) ja biaksiaalisesti orientoitu polypropeeni (BOPP). Muita alusratoja ovat myös verkot sekä kudotut kuitukankaat eli wovenit ja non wovenit. [5, s. 6].

2.3 Yleisimmät päällystysmuovit ja sovellukset

Ekstruusiomuovit voidaan jakaa niiden ominaisuuksien ja käyttötarkoituksen mukaan polyolefiineihin, adheesio- ja barriermuoveihin. Autoklaaviteknologialla valmistettava LDPE on ylivoimaisesti yleisin ekstruusiopäälylystyksessä. Se on säilyttänyt asemansa kaikkien suurimpana muovityyppinä ja edelleen 80 % ekstruusiopäälylystysmuoveista on LDPE:tä. Tämä johtoasema johtuu sen helpposta prosessoitavuudesta ja sen sopivuudesta.

desta moniin sovelluksiin. Polypropeenilla (PP) on vain 2 %:n osuus markkinoista, mutta sen odotetaan kasvavan LDPE:tä paremman lämmön- ja kemikaalien keston ansiosta. Markkinoille on myös kehitetty uusia laatuja, joilla on hyvät työstöominaisuudet. [8; 9, s. 2].



Kuva 3. Eksruusiopäällystyksessä käytettävien muovien erityisvaatimuksia [10].

Vaikka polyeteeni on monikäyttöinen päällystysmuovi, tarvitaan usein erikoistuotteita tiettyjen ominaisuuksien saavuttamiseksi. Huolimatta siitä, että LDPE on melko hyvin kuumasaumattavissa, tarvitaan nopeissa pakkauskoneissa alemmassa lämpötilassa sulavia muoveja. [9, s. 2.]

Täysin tiiviitä pakkauksia on perinteisesti valmistettu käyttämällä alumiinifoliota. Perusmuovit ovat yleensä harvoja ja kaasut kulkeutuvat helposti niiden läpi. Barrieremuovit ovat muoveja, jotka omaavat alhaiset hapen, rasvan tai aromin läpäisyarvot. Näitä

muoveja käytetään monikerrospakkauksissa suojaamaan tuotteita tiettyjä ympäristön olosuhteita vastaan. [9, s. 2–3.]

Tyypillisiä vaatimuksia, jotka on otettava huomioon valittaessa muovia ekstruusiopäällistykseen, ovat hyvä työstettävyys, vedettävyys, sulan muovin kurouma (neck-in) eli muovikalvon kapeneminen suuttimesta tullessaan, reunan vaihtelu (edge weaving) ja hyvät saumaavuusominaisuudet. Muita ominaisuuksia ovat filmin visuaalinen ulkonäkö, barriereeriominaisuudet, sulaominaisuudet ja mekaaninen kestävyys. Näihin ominaisuuksiin vaikuttavat polymeerin rakenneominaisuudet, kuten viskositeetti, molekyylipainojakauma (MWD) ja kiteisyys. Kuvassa 3 on esitetty päällistyksessä käytettävien muovien erityisvaatimuksia. [11.]

Ylivoimaisesti suurin sovellutus ekstruusiopäällistyksessä on nestepakkaukset. Tärkeimmät loppukäyttökohteet ekstruusiopäällistys- ja laminointi tuotteilla ovat elintarviketeollisuuden sovelluksissa, esimerkiksi:

- nestepakkaukset, kuten maito- ja mehutölkit
- elintarvikepakkaukset, kuten pakasteet
- joustopakkaukset, kuten liha- ja juustopakkaukset, lääkepakkaukset
- steriloitavat elintarvikepakkaukset
- jäykät pakkaukset, kuten kertakäyttöastiat.

LDPE:n tyypillisiä ominaisuuksia pakkauksissa ovat hyvä kosteussuoja ja saumautuvuus. Verrattuna LDPE:hen, polypropeenilla on hyvä mekaaninen kestävyys sekä lämmön- ja rasvankesto, jotka tekevät siitä omalla alueellaan vahvan päällistysmuovin. Siksi sitä käytetään esimerkiksi elintarvikepakkauksissa, sairaalatuotteissa ja teknisissä kalvoissa ja laminaateissa. [11, s. 5.]

3 Polyolefiinit ekstruusiopäälystyksessä

Olefiinit ovat alifaattisia tai suoraketjuisia hiilivetyjä. Tällaisia ovat esimerkiksi eteeni ja propeeni. Olefiinin ollessa polymeroinnin lähtöaine, sitä kutsutaan monomeeriksi. Polyolefiinit ovat olefiinien polymeerejä, joissa molekyylit ovat liittyneet toisiinsa muodostaen polymeeriketjuja. Polyeteeni ja polypropeeni kuuluvat polyolefiineihin. [4, s. 163.]

3.1 Polyeteeni

Autoklaaviprosessilla valmistettava LDPE muodostaa ekstruusiopäälystyksessä valtar ryhmän käytettävistä muoveista. LDPE:n käyttö perustuu sen helppoihin työstöominaisuuksiin. Polyeteeni on rakenteeltaan yksinkertaisin kaikista kaupallisista polymeereistä. Polyeteenin ominaisuudet riippuvat molekyylin pituudesta, haaroittuneisuudesta ja moolimassajakaumasta. [2, s. 45; 4, s. 165.]

Polyeteenejä valmistetaan joko matala- tai korkeapaineprosessissa. Matalatiheyksinen polyeteeni (LDPE) on polymeroitu korkean paineen alaisena radikaalipolymerointina. Kaksi yleisintä korkeapaineprosessia ovat autoklaavi- ja tubulaariprosessi. Matalapainereaktoreita ovat loop- ja leijupetireaktorit, jotka yleisemmin tunnetaan nimillä slurry- ja kaasufaasireaktori. Lineaarinen matalatiheyksinen polyeteeni (LLDPE), hyvin matalatiheyksinen polyeteeni (VLDPE) ja korkeatiheyksinen polyeteeni (HDPE) polymeroidaan Ziegler-Natta, kromi- tai metalloseenikatalyytin avulla matalapaine prosessissa. [4, s. 8–9.]

Ekstruusiopäälystyksessä autoklaaviprosessissa valmistettu LDPE on polyeteeneistä ja kaikista muoveista ehdottomasti käytetyin laatu sen hyvän työstettävyyden ja sulalajuuden vuoksi, koska sillä on laaja moolimassajakauma ja sen ketjut ovat pitkiä ja haarautuneita. [12, s. 9.]

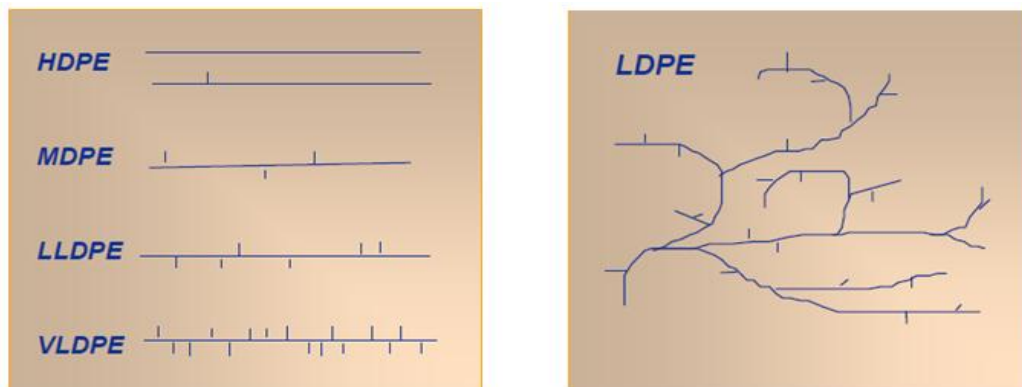
LLDPE-polyeteenit ovat eteenin ja jonkun alfa-olefiinin kopolymeerejä. Yleisimmin käytetyt komonomeerit ovat 1-buteeni, 1-hekseeni tai 1-okteeni. LLDPE:n sivuhaarat ovat LDPE:tä lyhyempiä ja niitä on vähemmän. Komonomeeri lisää lyhyitä ketjuhaarautumia polyeteenin rakenteeseen. Polyeteeniketjuun satunnaisesti liittynyt komonomeeri alentaa polyeteenin kiteisyyttä, minkä vuoksi kirkkaus kasvaa ja tiheys alenee. Katalyyttisesti valmistetulla LLDPE:llä on myös LDPE:ä kapeampi

moolimassajakauma, minkä vuoksi iskulujuus LLDPE:llä on suurempi. Mekaaniset ominaisuudet ovat paremmat, mutta muovin työstettävyysominaisuudet ovat heikommat. [1, s. 29; 4, s. 168–169.]

HDPE on rakenteeltaan lineaarinen. Sen molekyyliissä on vain vähän lyhyitä sivuhaaroja ja täten polyeteenimolekyylit ovat järjestäytyneet tiheämmäksi rakenteeksi. Korkean tiheyden vuoksi se on jäykempää kuin LLDPE ja LDPE. Kaasun läpäisevyys on myös HDPE:llä pienempi. [1; 4, s. 8.]

Polyolefiiniplastomeerit (POP) ovat polymeerejä, joiden tiheys voi olla alhainen jopa 860 kg/m^3 . Ne polymeroidaan metalloseenikatalyytin avulla. Metalloseenikatalyytit ovat tietyn määritelmän mukaisesti Single site katalyyttien alaryhmä. Katalyytillä tehdään mahdolliseksi hallita tarkemmin moolimassajakaumaa, moolimassaa, komonomeerin ja lyhytketjuhaarautumien jakaumaa. Näin voidaan parantaa plastomeerin mekaanisia ja optisia ominaisuuksia. Plastomeerien molekyylijakauman kapeus, matala tiheys ja matala sulamispiste tuovat etuja erityisesti saumauserroksissa käytettyinä. Polyeteenityyppien erilaiset rakenteet on esitetty kuvassa 4.

Yllämainittuja lineaarisia polymeerejä on sellaisenaan hankala käyttää ekstruusiopäälystyksessä ison kuroutuman ja epästabiilin sulafilmin vuoksi. [13.]



Kuva 4. Polyeteenityyppien erilaisia rakenteita [14].

3.2 Polypropeeni

Polypropeeni (PP) kuuluu polyeteenin ohella polyolefiineihin. PP:n tiiveysominaisuudet ja mekaaninen kestävyys sekä lämmön- ja rasvankesto ovat ominaisuuksia, jotka tekevät siitä omalla alueellaan vahvan päällystysmuovin. [2, s. 47.]

Polypropeeni jaetaan polymerisoinnin mukaan kolmeen päätyyppiin, homopolymeeri, blokkikopolymeeri ja randomkopolymeeri. Homopolymeeri on 100 %:sta polypropeenia. Blokki- ja randomkopolymeerissä propeenin kanssa on kopolymeroitu eteeniä. Blokkikopolymeerissä eteeni sijaitsee polymeerissä selkeinä jaksoina. Randomkopolymeereissä eteeni puolestaan sijaitsee satunnaisesti polymeerin pääketjussa. [1, s. 41.]

Yksi tunnetuimmista tekniikoista PP:n ajettavuuden parantamiseksi on lisätä siihen LDPE:tä. Haittana tästä on, että PP:n hyvät ominaisuudet, kuten barriereeriominaisuudet huononevat PE-pitoisuuden kasvaessa. Viime vuosina on kehitetty vaihtoehtoinen menetelmä modifioida PP:tä, joka tunnetaan nimellä korkean sulalajuuden polypropeeni (HMSPP). HMS-laadut kestävät ekstruusiopäällystyksessä korkeita linjanopeuksia ja omaavat silti vielä hyvät PP:n ominaisuudet. [15, s. 67.]

4 Muovien tärkeimmät ominaisuudet sekä eri ominaisuuksiin vaikuttavat tekijät

4.1 Termiset ominaisuudet

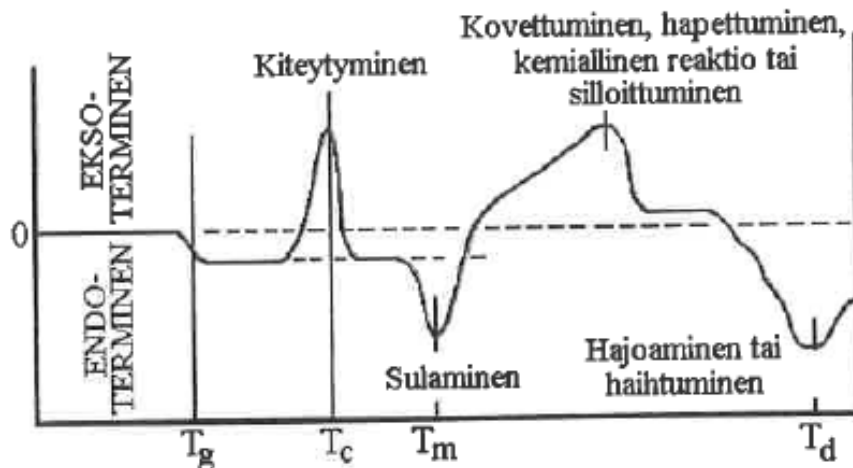
4.1.1 Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri, DSC

Sulamislämpötila (T_m) esiintyy vain kiteisillä polymeereillä. Kiteet tässä lämpötilassa sulavat ilman, että molekyylit katkeilevat. Lasiutumislämpötila (T_g) on muutoslämpötila, jonka alapuolella kiteisten polymeerien amorfiset osat tai amorfiset polymeerit ovat jähmettyneitä ja materiaali on siten lasimainen ja kova. Tällöin erityisesti iskulujuus on alhainen. [4, s. 58–59.]

Differentiaalisella pyyhkäisykalorimetrillä (DSC) voidaan mitata polymeerien termisiä ominaisuuksia. Polymeerin sulamis- ja lasiutumislämpötilojen sekä kiteisyyden lisäksi

DSC:llä saadaan myös paljon tärkeää tietoa hajoamisesta, hapettumisesta sekä polymeeriseosten ja kopolymeerien koostumuksesta.[16, s.1–2.]

DSC-mittauksessa referenssiä ja näytettä lämmitetään tai jäähdytetään erillisillä termoelementeillä ja elementtien käyttämien energioiden eroa seurataan. Referenssinä on tyhjä näyteastia. Näytteessä tapahtuvat termiset poikkeamat havaitaan käyrässä joko endo- tai eksotermisinä muutoksina, kuten nähdään kuvassa 5. [16, s. 2.]



Kuva 5. Mahdollisia ilmiöitä, joita havaitaan DSC-mittauksessa [4, s. 61].

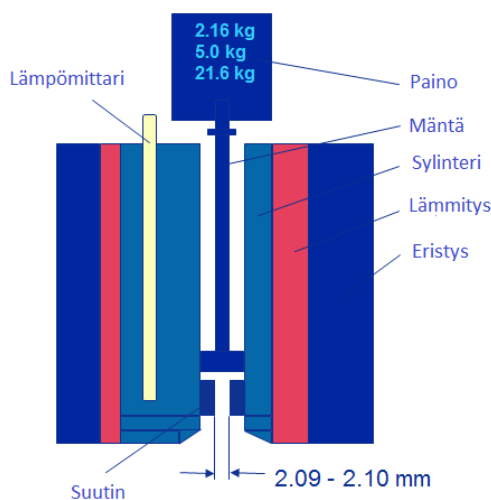
4.1.2 Pehmenemislämpötila

Pehmenemislämpötila määrityksellä pyritään arvioimaan polymeerien ja muovien pehmenemistä ja lujuusominaisuuksien heikkenemistä lämpötilan noustessa. Vicat-pehmenemislämpötilan määrittäminen menetelmässä poikkileikkauspinta-alaltaan $1 \pm 0,015 \text{ mm}^2$:n suuruinen ja päästään tasainen neula lepää levymäisen koekappaleen varassa. Neula on kuormitettu 1 kg:n tai 5 kg:n massalla. Mittaus suoritetaan nesteessä ja nesteen lämpötilaa nostetaan 50°C/h ja luetaan lämpötila, jossa neula on tunkeutunut kappaleeseen 1 mm:n syvyyteen. [17.]

4.2 Ajettavuuteen vaikuttavat ominaisuudet

4.2.1 Sulamassavirta

Polyolefiineille virtausominaisuuksia ilmaisevista suureista tavallisin on sulaindeksi (MFR). Sulaindeksi antaa tietoa samantyyppisten polyolefiinien fysikaalisista ominaisuuksista, molekyyli­rakenteesta ja työstettävyydestä. Menetelmä perustuu sulan polymeerin juoksevuuden mittaukseen tarkkaan spesifioidun suuttimen kapillaarin lävitse tietyssä paineessa ja lämpötilassa kuvan 6 esittämällä laitteella. [18, s. 3.]



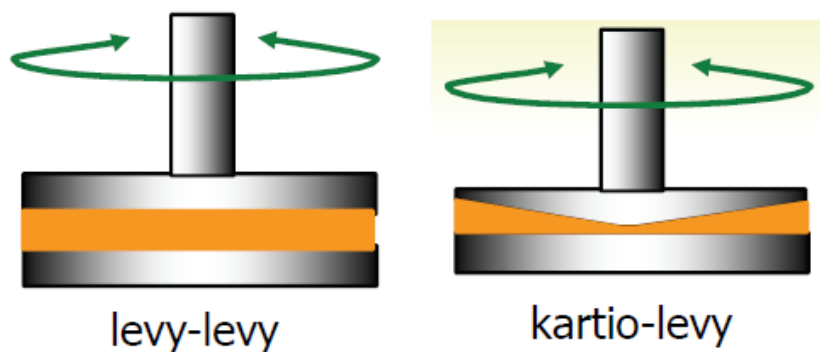
Kuva 6. Sulaindeksin määrittäminen [18].

Polymeerimateriaali laitetaan sulaindeksilaitteen sylinteriin, joka on lämmitetty haluttuun lämpötilaan. Polyeteeneille lämpötila on 190°C ja polypropeenille 230°C. Kun polymeerimateriaali on sulanut, asetetaan sylinteriin mäntä, jonka päällä on tietynkokoisen paino (2,16 kg). Paino puristaa sulan sylinterin toisessa päässä olevan kapillaarin reiän läpi, jonka halkaisija on 2,095 mm. Sulaindeksiksi kutsutaan sitä grammamäärää polymeeriä, joka on valunut kapillaarista ulos 10 minuutin aikana. Mitä pienempi sulaindeksi on, sitä jäykempää polymeerisula on ollut ja sitä suurempia ovat polymeerimolekyylit olleet. Molekyylien koon lisäksi sulaindeksi suuruus riippuu molekyylien haarautuneisuudesta ja molekyyli­painojakaumasta. [4, s. 94–96; 15.]

4.2.2 Reologia

Reologia on tiede, joka tutkii materiaalin muodonmuutoksia ja virtauksia. Polymeereistä tutkitaan yleensä niiden sulavirtausominaisuuksia. Perusidea reologisessa mittauksessa on aiheuttaa materiaalille muodonmuutos ja mitata sitä vastustava voima tai kohdistaa mitattavalle materiaalille vakiokuormitus ja mitata sen aiheuttama muodonmuutos (puristuma, venymä tai kulmapoikkeama). [19, s. 20–23.]

Rotaatioreometri, joka on esitetty kuvassa 7, koostuu kahdesta perusosasta, joita erottaa mitattava näyte. Polymeerisulaa mitattaessa nämä kaksi osaa ovat joko levy-levy (plate & plate) tai kartio-levy (cone & plate). Toinen osa, joka on yhdistetty pyöritysmoottoriin, pyörii aiheuttaen sulaan näytteeseen leikkauksen. Toiseen osaan on yhdistetty mittausanturi, joka mittaa siihen kohdistuvan vääntömomentin ja kartion tai levyn pintaan kohdistuvan normaalivoiman. Mittausdatasta saadaan laskentamalleilla reologisia suureita, jotka korreloivat muun muassa molekyylipainon, molekyylipainojakauman ja molekyyliketjujen haarautuneisuuden kanssa. [19, s. 20–23.]



Kuva 7. Periaatekuva rotaatioreometristä [20].

4.3 Mekaaniset ominaisuudet

4.3.1 Tiheys

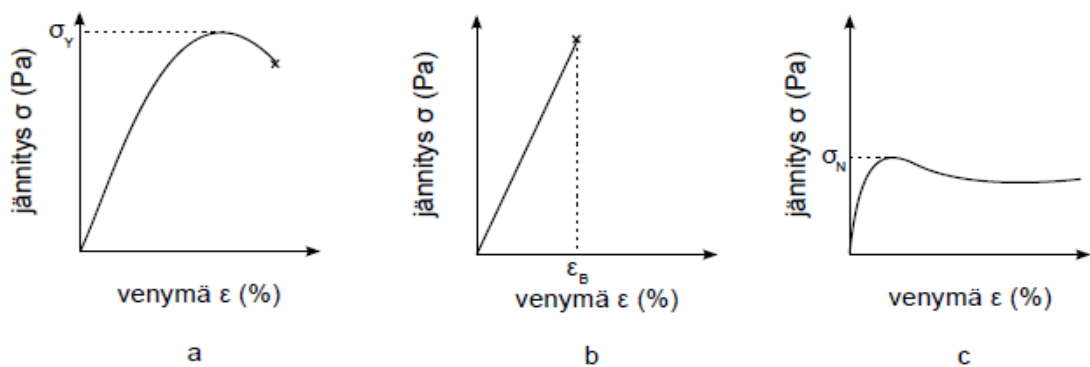
Tiheys ilmaisee kappaleen massan suhteessa sen tilavuuteen. Polyolefiinien tiheyttä määritetään Borealiksella vaakamenetelmällä. Aiemmin käytössä on ollut myös kolonitiheysmenetelmä. Kiinteän kappaleen tiheysmäärittäminen vaakamenetelmällä perustuu Arkhimedeeseen lakiin. Näyte punnitaan ensin ilmassa ja sitten upotusnesteessä. Kun

upotusnesteen tiheys mittaussäilytyskylässä tiedetään, voidaan määrittää näytteen tiheys yhtälön 1 mukaisesti, jossa d_e on isododekaanin tiheys (kg/m^3), m_a on näytteen massa ilmassa (g), m_e on näytteen massa isododekaanissa (g) ja d_{23} on näytteen tiheys 23°C :ssa (kg/m^3). [21, s. 1-7.]

$$\text{Näytteen tiheys} = d_{23} \text{ kg/m}^3 = d_e \times m_a / (m_a - m_e) \quad (1)$$

4.3.2 Vetolujuus

Vetolujuusominaisuuksien määrittäminen (ISO 527-1:2012 – ISO 527-5:1997) perustuu tietokoneavusteiseen mittaukseen, missä koekappaleita venytetään vakionopeudella. Mittaustapahtumassa mitataan siten vakionopeuden ylläpitoon tarvittavaa voimaa ja koekappaleen prosentuaalista venymää. Tulos saadaan voima-venymä-diagrammina. Käyrän arvojen perusteella lasketaan vetojännitys myötörajalta eli myötölujuus, murtojännitys ja korkein vetojännitys eli vetolujuus. Vetolujuusominaisuudet ilmaistaan jännitys-venymä-käyrinä (stress-strain curve), joiden avulla voidaan verrata eri muoveja keskenään. Kuvassa 8 on esitetty kolme erilaista tapausta voiman ja venymän riippuvuudesta [4, s. 69; 17.]



Kuva 8. Kolmen erityyppisen muovin venymämittausten periaatekuvat [4].

Kohdassa a on kovan ja sitkeän muovin kuvaaja. Kohdassa b on esitetty kovan ja hauraan muovin kuvaaja. Hauras materiaali vastaa voimankasvuun lineaarisesti, mutta se murtuu venytyksen ylittäessä materiaalin kestävyys. Kolmas kuvaaja c vastaa venyvän muovin kuvaajaa. Tällöin on havaittavissa myötövenymä, jonka jälkeen muovi venyy vastaavaa maksimivetolujuuttaan σ_N pienemmällä voimalla katkeamiseensa asti. [4, s. 71.]

Murtovenymä (breaking strain, elongation at break) ja murtolujuus (strength at break) vastaavat venymää ja jännitystä kappaleen murtuessa. Hauraille materiaaleille sen sijaan suurinta murtolujuutta edustavat arvot kuvaavat oleellisia käyttörajoja. Sekanttimoduuli eli jännitys tietyllä venymäarvolla, lasketaan muoveille, joiden käyrän alkuosa ei ole suora. Sekanttimoduuli on siis jännitys-venymä-käyrällä origon kautta piirretyn ja tietyllä sovitulla venymän arvolla olevan pisteen janan kulmakerroin. [4, s. 71–72; 16.]

Standardissa on yhdeksän eri vetonopeutta, joista hitain on 0,125 mm/min ja nopein 500 mm/min. Vetonopeuksien käyttö riippuu tutkittavien muovien ominaisuuksista. Samasta muovista tehdyt mittaukset eri nopeuksilla saattavat antaa hyvinkin paljon poikkeavia tuloksia. [22, s. 6.]

4.3.3 Kovuus

Kovuusmittausten avulla arvioidaan materiaalien soveltuvuutta eri sovelluksille tai määrättyille käsittelyille. Kovuustestissä mitataan materiaalin pinnan kykyä vastustaa muodonmuutosta staattisen kuormituksen aikana. Kovuusmenetelmiä on useita erilaisia, mutta ne noudattavat samaa periaatetta. Kaikki standardoidut kovuusmittausmenetelmät perustuvat tietyn muotoisen kärkikappaleen aiheuttaman painuman mittaamiseen kappaleen pinnalla. Mitä pienempi painauma on, sitä suurempi on kovuuden arvo. Yleisimmin polymeerimateriaaleille käytetyt kovuusmenetelmät ovat Shore- ja Rockwell-kovuus. [4, s. 82–83.]

Shore-kovuusmenetelmä on standardien ASTM D 2240, DIN 53505, ISO 7619 ja ISO 868 mukainen menetelmä. Kovuus mitataan durometrillä, joka määrittää terän painuman näytteeseen. Testissä käytetään kahdenlaisia painimia, A- ja D-kärkiä. Pehmeille muoveille ja elasteille käytetään tylppää A-kärkeä. Kovempien ja sitkeämpien kerta- ja kestopuovien kovuutta mitataan terävällä D-kärjellä. Paininta puristetaan vakiokuormalla tasaista muovinäytettä vasten. Shore-kovuus voidaan määrittää joko painumana tietyllä hetkellä tai terän painumana ajan funktiona. [23.]

4.4 Päälysteen laatuun vaikuttavat ominaisuudet

4.4.1 Kihartuma

Kihartuma eli curling ilmaisee päälystettyjen materiaalien kihartuvuutta, joka ilmenee eritoten päälystettäessä ohutta paperia paksulla muovikerroksella. Mittauksella saadaan selville päälystetyn tuotteen kihartumisaste, mikä on tärkeä tieto tuotteen jatkojalostuksen kannalta (paino-, ja pakkauskoneet). [24, s. 2-3.]

4.4.2 Mikroreiät

Mikroreiät (Pin-holes) ovat repeämiä muovifilmissä, jotka syntyvät muovin rakenteen ylittäessä joustavuuden rajan. Mikroreikiä voi syntyä ekstruusiopäälystykseen aikana esimerkiksi silloin, kun muovifilmi kohtaa alusratamateriaalin. Mikroreikiä syntyy, jos muovisulassa on ilmakuplia tai epäpuhtauksia, tai paperin pintakuidut saattavat puhkaista muovifilmin. Materiaalissa esiintyvät mikroreiät rajoittavat tuotteen käyttöä esimerkiksi heikentäen barrier-ominaisuuksia. [6, s.136.]

4.4.3 Adheesio

Adheesiolla kuvataan myös sitä voimaa, joka tarvitaan erottamaan eri materiaalit toisistaan. Adheesio on erittäin merkityksellinen eri prosesseissa, kuten painatuksessa, laminoinnissa, liimauksessa ja kuumasaumautuvuudessa. [6, s.14.]

Ekstruusiopäälystyksessä ja - laminoinnissa adheesio-ominaisuuksien tarkkailu on lisääntynyt kasvaneiden ajonopeuksien ja ohuempien muovipäälysteiden vuoksi. Ekstruusiiossa adheesio syntyy ja hallittavuuteen vaikuttavat erilaiset parametrit ja niiden säädöt. Tärkeimpiä säädettäviä parametreja ovat muun muassa sulalämpö, ilmaväli, nippi, materiaalin esikäsitely, polymeerit, materiaalin ominaisuudet, jäähdytysylinteri ja ajonopeus. [6, s.35.]

Adheesio testaukseen on monia erilaisia testausmenetelmiä. Peel-testillä mitataan eri kerrosten erottamiseen vaativaa voimaa. Adheesio testauksessa revitään sormiotteella eri kerroksia toisistaan ja arvostellaan irtoaminen nollost viiteen, jossa nolla on huonoin. Käsitesti on nopeampi tapa arvioida eroja eri näytteiden välillä, mutta ei anna absoluuttisia mittausrvoja. [6, s.31–32.]

4.4.4 Pintapaino

Pintapaino on päällysteen muovimäärä grammoina (g) neliometriä kohden, joka päällystyksen jälkeen peittää päällystettävän alusratamateriaalin. Samalla tarkistetaan muovirainan tasaisuus kone- (MD, Machine Direction) ja poikkisuunnassa (TD, Transverse Direction). [25, s.1–3.]

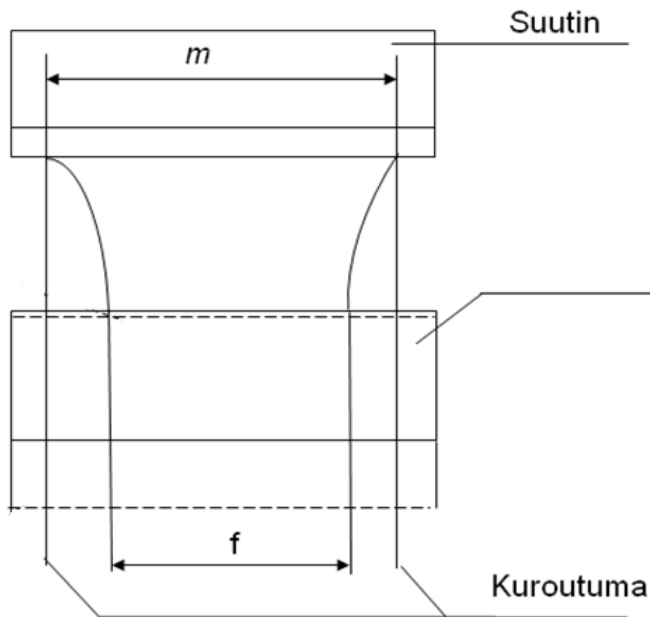
Määrittäminen suoritetaan koko radan leveydeltä ja toistetaan useammasta kohtaa kone-suunnassa, täten saadaan käsitys myös pintamassajakautumasta (pintapainoprofiilita). Poikkisuunnan näytteiden painoista saadaan päällysteen poikkisuuntaprofiili ja konesuunnan näytteistä nähdään päällysteen poikkisuuntaprofiilien tasaisuus pituus-suunnassa. [25, s.1–3.]

4.4.5 Vetonopeus (Draw-down, DD1 & DD2)

Sulan muovin vetonopeuden mittaus vakiopäällystemäärällä antaa tiedon, mikä on kunkin muovituotteen maksimivetonopeus tietyssä ekstruusiopäällystysolosuhteissa. Minimipäällystemäärän mittaamisella (DD1) pyritään selvittämään päällystysajossa mahdollinen muovin minimipintapaino pitämällä ekstrudereiden tuotto vakiona. Ratanopeutta lisätään tasaisesti ja haetaan päällystemäärä, jossa sulafilmi katkeaa. Vetonopeus DD2 on menetelmä, jossa päällystemäärä pysyy vakiona 10 g/m^2 ja haetaan maksimivetonopeus, jossa sulafilmi katkeaa. Testaus voidaan suorittaa vakio- tai optimilämpötilassa. Molemmat menetelmät ovat Borealixen omia sisäisesti kehitettyjä menetelmiä. [26, s.1–3; 27, s.1–3.]

4.4.6 Kurouma (Neck-in)

Kurouman mittauksessa selvitetään, miten paljon muovi kuroutuu valuessaan ohuena rainana suuttimen ja puristusnipin välillä. Tällä saadaan selville eri muovituotteiden väliset kuroutumaerot. Kurouma voidaan mitata vakio tai optimilämpötilassa. Tyypillisesti kurouma määritetään useammalla ratanopeudella. Kurouma eli neck-in ilmiö on esitetty kuvassa 9. [28, s. 2–3.]



Kuva 9. Kurouma eli neck-in ilmiö [28].

4.5 Lopputuoteominaisuudet

4.5.1 Barrier-ominaisuudet

Barrier-ominaisuuksilla haetaan tuotteelta vesihöyryn, rasvan, öljyn, pesuaineen, valon, hiilivety liuotteiden, neutraalien liuoksien ja kaasun estokykyä. Täydellisiä barrier-ominaisuuksia haetaan harvoin ja siksi tärkeässä roolissa ovat tuotteen vaatimukset tietyn barrier-tason saavuttamiseksi. Esimerkiksi elintarviketuotteissa nestepakkauksissa muovikerros suojaa kartonkia kostumiselta. Barrier-ominaisuuksien syntyyn vaikuttavat ensisijassa valittu polymeerityyppi. Päälysteen paksuus ja mahdolliset mikroreiät vaikuttavat lisäksi saavutettavaan barrier-tasoon. [6, s. 98; 9, s.71–71.]

4.5.2 Kuumasaumautuvuus

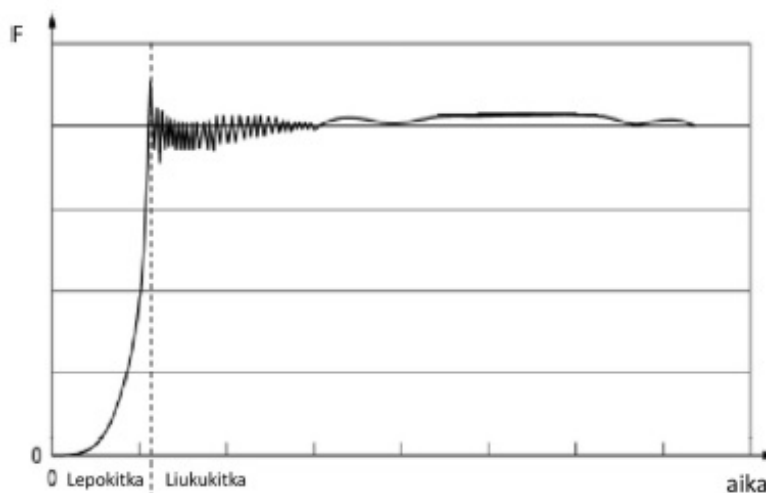
Pakkausikäytössä yksi- ja monikerroskalvojen ja laminaattien eräs tärkeä ominaisuus on kuumasaumautuvuus. Kuumasauma muodostuu, kun muovikalvo sulaa sopivassa lämpötilassa ja paineessa muodostaen liitoksen joko toisen kalvon tai muun sopivan materiaalin kanssa. Saumojen tulee kestää mekaanisia rasituksia, sekä niiden tulee säilyä vuotamattomia. [29, s. 240.]

Kuumasaumautuvuutta voidaan tuotteista mitata esimerkiksi testaamalla tuotteen minimi kuumasaumautuvuus lämpötila, saumavoima ja hot tack. Kuuman sauman lujuudella eli hot tackilla tarkoitetaan sauman lujuutta heti saumauksen jälkeen. Nykyisten vaatimusten mukaan saumojen tulisi olla kestäviä jo heti saumauksen jälkeen sekä saumautuvuusaikojen tulisi olla lyhyitä. [29, s. 240.]

4.5.3 Kitka

Sen lisäksi, että ekstruusiopäällystys on monipuolinen valmistusmenetelmä pakkausmateriaaleille, tarjoaa se myös ainutlaatuisia mahdollisuuksia lopputuotteen pintaominaisuuksien säätelämiseksi. Oikeantasoinen kitkakerroin on tärkeä pakkausmateriaalin toimivuuden takaamiseksi. Pakkauskoneella liian suuri kitka vastustaa materiaalin liikettä. Liian liukas materiaali puolestaan vaikeuttaa esimerkiksi valmiiden pakkausten pinottavuutta. [30.]

Liike- ja lepokitkakertoimen määrittämistä varten käytetään kiinteää tasoa ja liukuvaa rekeä. Mitataan voima, joka tarvitaan vetämään filmillä peitettyä rekeä filmillä peitetyllä (tai metallisella) vaakasuoralla tasolla määrättyllä nopeudella. Kuvassa 10 on esitettyä kuinka lepokitka muuttuu liukukitkaksi, kun kappaleeseen kohdistuva voima F on riittävän suuri. [30.]



Kuva 10. Lepo- ja liikekitka [31].

Kitkakerroin määritellään kahden voiman suhteena, liikettä vastustava voima / kohdataan voima, joka vaikuttaa kahteen vastakkain olevaan pintaan. Suurempi vastustava voima kohdataan aloitettaessa liike eli niin sanottu lepokitka (Static Coefficient of Friction). Kelkan ollessa liikkeellä voima yleensä pienenee ja saadaan niin sanottu liikekitka (Dynamic Coefficient of Friction). [30.]

4.5.4 Jännityssäröily

Eräissä muoveissa voi muodostua säröjä mekaanisen rasituksen seurauksena. Useat nesteet, kaasut, tahnat ja geelit nopeuttavat voimakkaasti säröjen muodostumista. Ympäristökijöiden aiheuttamalla jännityssäröilyllä (Environmental stress-cracking, ESCR) tarkoitetaan eri muovien jännityksen sietokykyä näytteeseen tehdyn viillon, taiputusjännityksen sekä pinta-aktiivisen nesteen yhteisvaikutusta. Ilman jännitystilaa muovi saattaa kestää täydellisesti näitä aineita. Jännityssäröily on ominaisuus, joka on muovimateriaalin lisäksi riippuvainen jännitystasosta sekä näytteen lämpöhistoriasta. [32, s.1-2.]

4.5.5 Haju- ja makutestaus

Muovien prosessointi ekstruusiopäälylytyksessä tapahtuu erittäin korkeissa lämpötiloissa, jotta saadaan syntymään hyvä tarttuminen alusrataan. Sulan muovin liiallinen hapettuminen aiheuttaa haju- ja makuongelmia. Hapettumistasoon vaikuttaa lämpötilan lisäksi viipymäaika. Lopputuotteiden virrehaju- ja makuominaisuuksien mittaussuomenmenetelmät jaetaan kahteen ryhmään: aistinvaraisiin ja instrumentaalisiin menetelmiin. [2, s.22,68.]

Aistinvaraiset menetelmät perustuvat ihmisen aistien varaan. Päälylystyskalvo ei saa aiheuttaa pakattavaan elintarvikkeeseen häiritsevää sivuhajua ja -makua. Raati arvioi näytteen hajun voimakkuuden haistamalla sitä suljetusta astiasta. Testin tulos on hajupisteiden keskiarvo. Makua arvioitaessa raati arvioi näytteen maun voimakkuuden ja vertaa sitä nolla näytteeseen. Testin tulos on makupisteiden keskiarvo. [33.]

5 Uuden tuotteen testaus

Tuotekehitys eli uuden tuotteen luominen on prosessi organisaatiossa, jolla pyritään saamaan markkinoille uusia tuotteita tai parannuksia nykyisiin tuotteisiin, joita organisaatiossa on. Käytännössä tuotekehitys on markkinoilta saadun palautteen sekä tutkimustulosten kautta saatujen tietojen käyttämistä eri menetelmien ja järjestelmien parantamiseksi. [34, s.62.]

Tuotekehitys pyrkii varmistamaan yritykselle kilpailukykyisen palvelu- ja tuotevalikoiman, jonka avulla yritys pystyy paremmin kasvattamaan liikevaihtoaan sekä vastaamaan paremmin asiakkaiden tarpeisiin. Uudet tuotteet ovat tärkeitä sekä asiakkaan, että yrityksen näkökulmasta. Asiakkaille tarjotaan uusia vaihtoehtoja, kun taas yritykselle uusi tuote on avain toiminnan kasvattamiseen. Luodakseen menestyksekkäitä tuotteita on ensiksi suunniteltava tuote ja luotava järjestelmällinen sekä asiakaslähtöinen tuotekehitysprosessi. Lanseerauksen tehtävä on viedä tuotekehityksen tuloksena syntynyt tuote onnistuneesti markkinoille. [35, s.284–285.]

Tuotteen laatua määrittävät tavallisesti teollisuuden, valmistuksen ja kuluttajan vaatimukset. Laadunvalvontaa voidaan helpottaa tuotestandardien avulla, joihin tuotteiden fysikaalisia, kemiallisia ja muita ominaisuuksia voidaan verrata. Uutta tuotetta käyttöön ottaessa sitä usein verrataan referenssimateriaaliin, joka on yleensä samassa käytössä oleva materiaali. Referenssimateriaali (RM) on materiaali tai aine, jonka yksi tai useampi luontainen ominaisuus on riittävän homogeeninen, vakaa ja tunnettu, jotta sitä voidaan käyttää mittausmenetelmän arviointiin tai materiaalien arvojen määrittämiseen ja joka tuottaa riittävän toistettavasti saman tuloksen analyyseissä. [36, s.39.]

Sertifioitujen referenssimateriaalien (Certified Reference Materials, CRM) merkitys on kasvanut laboratorioden laatutoiminnan kehittyessä. Erilaisten analyysien ja näytetaustojen yhdistelmiä on ääretön määrä ja kaikkiin tarkoituksiin sopivaa referenssimateriaalia ei ole kaupallisesti saatavissa. Mikäli sopivaa mittanormaalia tai referenssimateriaalia ei ole käytettävissä tulee laboratorion nimetä tarkoitukseen sopiva mittanormaali tai riittävän stabiili referenssimateriaali. Tällaiselta referenssimateriaalilta vaaditut ominaisuudet tulee määrittää toistuvilla testeillä. Jos sopivia varmennettuja referenssimateriaaleja ei ole saatavissa, laboratorio voi myös käyttää itse valmistamia referenssimateriaaleja tai osoittaa muulla tavalla testauksen luotettavuus. [36, s.35–40.]

Tuotekehitys sisältää usein myös tuotteen testauksen yhteistyössä asiakkaan kanssa. Tällöin yrityksellä on mahdollisuus saada tietoa siitä, mitä tuotteelta odotetaan ja mikä on asiakkaalle oleellista. Kun tuote on läpäissyt sekä tuotekonseptin että tuotetestauksen, on se valmis lanseerattavaksi markkinoille. [35, s. 290–291.]

KOKEELLINEN OSA

6 Työn tavoite

Insinööriyön tavoitteena oli tutkia ja arvioida Borealis AG:n tubulaariprosessilla kehittämän uuden LDPE-tuotteen käyttäytymistä ekstruusiopäällystyksessä. Tuotetta ja sen suorituskykyä tutkittiin hyvin laajasti käyttäen erilaisia analyysimenetelmiä. Perinteinen matalatiheksinen polyeteeni (LDPE, autoklaavi), joka on edelleen ylivoimaisesti eniten käytetty ekstruusiopäällystysmuovi, toimi tutkimuksessa referenssinä. Toisena uutena materiaalina testattiin korkean sulalajuuden polypropeenä (HMSP).

Työssä käsiteltiin laajalti ekstruusiopäällystysmuoveille asetettuja suorituskykykriteereitä. Näitä olivat erityisesti prosessoitavuus ja lopputuoteominaisuudet, kuten esimerkiksi mekaaniset ominaisuudet. Edellä mainittuja ominaisuuksia tutkittiin päällystetyistä tuotteista käyttäen lukuisia eri mittauslaitteistoja sekä – menetelmiä. Lisäksi insinööriyö sisälsi useita raaka-aineanalyysijä muovigranulaateista.

7 Käytetyt materiaalit

7.1 Päällystysmuovit

Päällystysmuoveina tutkimuksessa käytettiin kolmea eri muovilaatua. Kaikki päällystysmuovit ovat Borealis AG:n valmistamia. Taulukkoon 1 on kerätty kaikki polymeerit, joita käytettiin ekstruusiopäällystystutkimuksessa. Taulukko koostuu yhteensä kolmesta eri polymeeristä ja niiden perusominaisuuksista.

Taulukko 1. Insinööriyössä käytetyt polymeerit.

Materiaali	Polymeerityyppi	Prosessi	Tiheys, kg/m ³	Sulaindeksi, MFR
A	LDPE	Korkeapaine, Autoklaavi	920	7,5
B	LDPE	Korkeapaine, Tubulaari	918	5
C	HMSP		904	13

Tubulaari-prosessilla valmistettu matalatiheysinen polyeteeni (materiaali B) on Borealis AG:n kehittämä uusi ekstruusiopäällystyslaatu. Tuotetta ja sen suorituskykyä testattiin ja arvioitiin ekstruusiopäällystyksessä. Matalatiheysinen polyeteeni (materiaali A), toimi tutkimuksessa referenssinä antaen siten kosketuspinnan autoklaaviprosessilla valmistettavan LDPE:n suorituskykyyn.

Materiaali A valittiin referenssiksi, koska se on ollut pitkään käytössä ja sitä on ajettu ekstruusiopäällystyslinjalla säännöllisesti. Täten sille on muodostunut perusominaisuudet ja se on luotettava ja toistettava materiaali linjalla. Liitteeseen 1 on koottu vanhoja ja uusia testituloksia referenssimateriaalille.

Toisena uutena materiaalina tutkimuksissa oli korkean sulalajuuden polypropeeni (materiaali C). Tämä laatu on heterofaasinen propeeni-eteeni kopolymeeri ekstruusiopäällystystä varten, joka on valmistettu modifioimalla propeenipohjaista isomeeristä polymeeriä. HMSPP sisältää pitkäketjuisia haaroja sulajuluuden saavuttamiseksi.

7.2 Alusradat

Ekstruusiopäällystystutkimuksessa käytettiin kuutta eri alusratamateriaalia. Materiaaleina käytettiin kuitupohjaisia, muovi- ja alumiinifolioratoja. Muovien suorituskykyä mitaavissa ajoissa alusratana käytettiin 70 g/m² ja 90 g/m² valkaisuamatonta ja kiillottamatonta Kraft paperia. Valmista alumiinilaminaattia käytettiin selvittämään erityisesti adheesio-, jännityssäröily ja haju- ja maku-ominaisuuksia. Lisäksi polyesterikalvoa (PET) asetettiin paperialusradan päälle, jotta saatiin kalvonäytteitä jokaisesta päällystysmuovista mekaanisia testejä ja päällystysprofiilin määrittämistä varten. Muina muoviratoina käytettiin polyamidi- (PA), biaksiaalisesti orientoituja polypropeenikalvoja (BOPP) sekä PP-verkkoa.

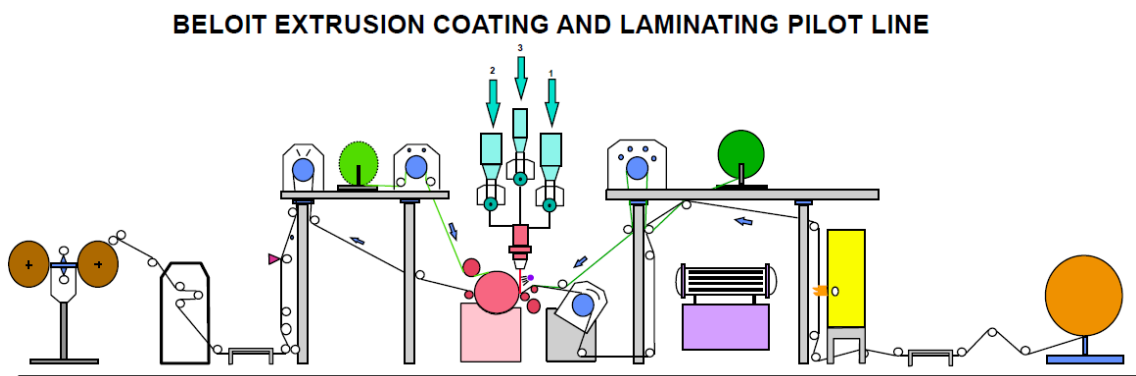
8 Koeajolaitteistot

8.1 Beloit-ekstruusiopäällystyslinja

Testiajot suoritettiin Borealis Polymers Oy:n Beloit-päällystyslinjalla. Kuvassa 11 on esitetty yleiskuva Beloit-linjasta. Linja on vuodelta 1972, mutta se on kokenut useita peruskorjauksia sen jälkeen. Linja on suunniteltu ekstruusiopäällystys ja -laminointi testausta varten. Tärkeimmät tekniset tiedot päällystyslinjasta on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Beloit-päällystyslinjan tekniset tiedot

Alusradat	Paperi and kartonki 30–400 g/m ³
Kelaajat	Kalvot > 12 µm, Al-folio > 9 µm, Laminaatti > 7µm
Laminaattori	Pää aukirullaus (pukki), vaihtoehtoinen aukirullaus (pukki), laminoinnin aukirullaus (pukki)
Ekstruuderit	Työskentelyleveys: 600–800 mm Max nopeus: 1000 m/min Jäähdytystelat: matta, kiiltävä, puolikiiltävä (mirror pocket), kromiteflon
Käsittelyt	Ekstruuderit 1 & 2: 4,5", L/D24; ulostulo 450 kg/h (LDPE) Ekstruuderit 3: 2,5", L/D 30; ulostulo 170 kg/h Ruuvi: erikoispolymeerit Suutin: Peter Cloeren with Edge Bear Reduction (EBR) Feedblock: 5 kerros rakenne mahdollisuus
Käsittelyt	Liekkikäsittely: alusradoille (Aerogen) Korona: esi- ja jälkikäsittelyt (Vetaphone) Otsooni käsittely: sulalle (Sherman)



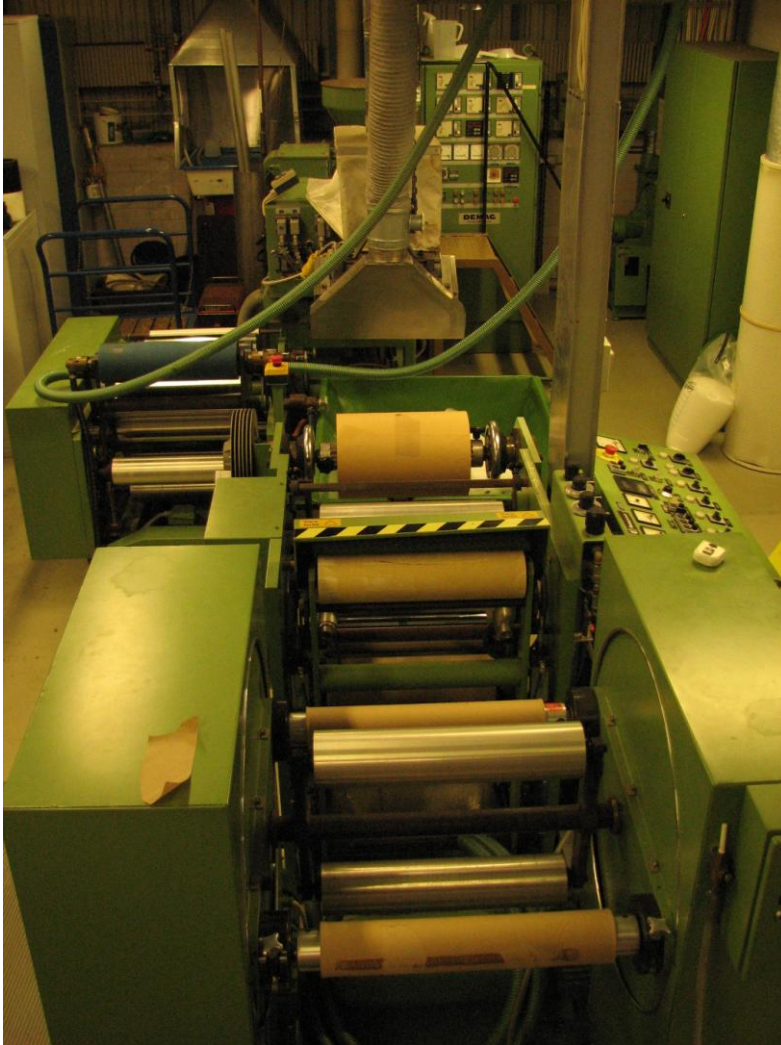
Kuva 11. Beloit-ekstruusiopäällystyslinjan yleiskuva.

8.2 Demag-linja

Demag on pienen mittakaavan tasokalvokone, joka on modifioitu soveltuvaksi ekstruusiopäälylytykseen. Kuvassa 12 on esitetty yleiskuva Borealiksen Demag-linjasta. Demag eroaa tyypillisestä ekstruusiopäälylytyslinjasta pienemmän kokonsa ja nipin rakenteen vuoksi. Suutin on hieman nipin sivussa, 45° asteen kulmassa vaakatasosta ja siksi se ei ole nipin yläpuolella, kuten tavanomaisessa ekstruusiopäälylytyslinjassa. Demag-linjan puristustela sijaitsee jäähdystelan yläpuolella ja alusrata tulee sen ylitse. Näin sula muovi koskettaa ensin jäähdystelaa ennen paperin kohtaamista, joka oletettavasti vähentää adheesiota. Demagilla käytetään pieniä linjanopeuksia adheesioon parantamiseksi. Demag linjaa käytetään Borealiksella pääasiallisesti pienten tasokalvonäytteiden tuottamiseen. Tärkeimmät tekniset tiedot tasokalvolinjasta on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3. Demag-linjan tärkeimmät tekniset tiedot

Alusradat	Paperi, filmit ja alumiinifolio
Kelat	Pää ja laminoinnin aukirullaus
Laminaattori	Työskentelyleveys: 420 mm Max linjanopeus: 200 m/min Sylinterin paine: 6 bar \approx 6,1 kp/cm ² Jäähdystelan pinta: kiiltävä
Extruuderit	Extruuderit L/D= 45/31; ulostulo max. 60 kg/h (LDPE) Max. sulalämpö: 340°C Suutin: Ultraflex R75 450 mm (Extrusion Dies Inc.)
Käsittelyt	Ei esi- tai jälkikäsittelyjä



Kuva 12. Demag-tasokalvolinja.

9 Koeajojärjestelyt

9.1 Koeajosuunnitelma

Testiajot suoritettiin Borealis Polymers Oy:n Beloit-päällystyslinjalla. Ensiksi laadittiin koeajosuunnitelma. Koeajosuunnitelman suunnittelemiseen ja laatimiseen käytettiin jo olemassa olevaa kokemusta ja informaatiota. Esikäsittelyt ja ajoparametrit vaihtelivat riippuen kunkin kokeen tarkoituksesta. Koeajot suoritettiin vakio- ja optimi-olosuhteissa.

Vakio eli standardi-olosuhteilla tarkoitetaan ajoparametreja, joissa kaikkia materiaaleja pystytään operoimaan. Optimi ajo-olosuhde tarkoittaa, että jokaisella polymeerillä on

omat suositeltavat asetuslämpötilansa ekstruusiopäälylystyksessä, joissa materiaali kohtaa parhaimmat ajo-ominaisuutensa. Muovien suorituskykyä mittaavissa koeajoissa alusratana käytettiin LDPE-tuoteilla 70 g/m² ja PP-tuotteella 70 g/m² sekä 90 g/m² UG-Kraft voimapaperia.

9.2 Koeajot vakio-olosuhteissa

Koeajot aloitettiin vakio-olosuhteissa. Taulukossa 4 on esitetty koeajoissa käytetyt vakio ajoparametrit. Vakio-olosuhteissa käytetyt ajoparametrit olivat kaikille testattaville päälylystysmuoveille samat. Vakio-olosuhteissa mitattiin ensin paineet, moottorikuorma ja sulalämpö eri kierroksilla. Ektruuderin ruuvin kierrokset olivat 25, 50, 100, 150, 200 ja 250 rpm. Kaikille kolmelle materiaaleille ajettiin DD2 10 g/m² vakiopintapainolla. Vetonopeus testattiin 500 m/min asti.

Taulukko 4. Koeajoissa käytetyt vakio eli standardiajoparametrit.

Vakio ajo-olosuhteet	
Lämpötila	300 °C
Ilmaväli	200 mm
Venttiilit	2 auki
Rajoittimet	0/0 asento
Esikäsittely	Korona

9.3 Koeajot optimi ajo-olosuhteissa

Optimi ajo-olosuhde tarkoittaa, että jokaisella polymeerillä on omat suositeltavat asetuslämpötilansa ekstruusiopäälylystyksessä, joissa materiaali kohtaa parhaimmat ajo-ominaisuutensa. Optimi ajo-olosuhteet (lämpötila, ilmaväli ja vastapaine) asetettiin jokaiselle materiaalille. Nämä olosuhteet on määritetty kyseisille tuotteille aikaisempien ajojen ja kokemusten perusteella. Asetuslämpötilat valittiin aluksi materiaalien sulaindeksien perusteella ja niitä säädettiin tarvittaessa, kunnes filmin ulkonäkö oli tyydyttävä. Esikäsittelynä käytettiin vain koronaa.

Materiaali B:lle valittiin samat optimi olosuhteet, kuin referenssille. Tämä mahdollistaa esimerkiksi adheesiotulosten suoraa vertailun, mutta paras olosuhde materiaali B:lle

olisi hieman matalampi lämpötila kuin materiaalilla A. Taulukossa 5 on esitetty koeajoissa käytetyt optimi ajoparametrit.

Taulukko 5. Koeajoissa käytetyt optimi ajoparametrit.

Optimi ajo-olosuhteet	
Lämpötila	315 °C, 300 °C (PP)
Ilmaväli	180 mm
Venttiilit	2 auki
Rajoittimet	0/0 asento
Esikäsittely	Korona

Koeajot aloitettiin mittaamalla ensin paineet, moottorikuorma ja sulalämpö eri kierroksilla. Ektruuderin ruuvin kierrokset olivat 25, 50, 100, 150, 200 ja 250 rpm Samalla kirjattiin ylös filmin laatu. Päälystemäärät koeajoissa olivat 10, 20 ja 40 g/m² riippuen siitä, mikä testi oli kyseessä. Ajonopeudet koeajoissa vaihtelivat 100–700 m/min välillä riippuen materiaalista. Jokaisesta koepisteestä otettiin näytteet.

Adheesionäytteet eri alusradoille, haju-maku-näytteet sekä näytteet sulamis- ja kiteisyysmäärittystä (DSC) varten otettiin 40g/m² päälysteestä. Saumausunäytteet, adheesio paperiin, kihartuma, päälystemäärän vaihtelu sekä kitkanäytteet otettiin 20 g/m² päälysteestä. Päälystemäärästä 10g/m² määritettiin mikroreiät, muovimäärän vaihtelu, kurouma eli Neck-in, DD2 sekä reunan huojunta 100 m/min välein. Testit, jotka tehtiin ja parametrit, joita koeajossa käytettiin, on esitetty taulukossa 6.

Taulukko 6. Optimi ajo-olosuhteiden koeajo parametrit ja testit.

	PÄÄLYSTEMÄÄRÄ		
	10 g/m ²	20 g/m ²	40 g/m ²
Nopeus, m/min	100...700	100	100
Lämpötila, °C	LDPE 315 PP 300	LDPE 315 PP 300	LDPE 315 PP 300
Korona, kW	7	7	7
Draw Down (DD)	X		
Kurouma, Neck-in	X		
Kihartuma		X	
Mikroreiät	X		
Adheesionäytteet		X	X
DSC			X
Hot tack		X	
Pintapaino	X	X	
Kitka		X	
ESCR			X
Haju- ja maku			X

9.4 Mittaukset granulaateista

Koeajoja ja työstettävyyttä varten muovigranulaateista analysoitiin muun muassa sulavirtaus- ja termisiä ominaisuuksia. Taulukossa 7 on esitetty yleiskatsaus muovigranulaateille tehdyistä mittauksista ja ominaisuuksista. Käytetyt mittausmenetelmät on esitelty seuraavissa kappaleissa.

Taulukko 7. Mittaukset ja ominaisuudet pelleteistä.

Analyysi	Ominaisuus
MFR	Sulaindeksi
Dynaaminen reologia	G' , η_0 (ETA0)
Tiheys	kg/m^3
DSC	Kiteisyys, T_m Sulamispiste
Vicat	Pehmenemispiste
Shore D	Kovuus

9.4.1 Sulaindeksi

Sulaindeksi (MFR) antaa tietoa samantyyppisten polyolefiinien fysikaalisista ominaisuuksista, molekyyliarakenteesta ja työstettävyydestä. Polymeerien MFR:t määritettiin Göttfertin sulaindeksilaitteella käyttäen kansainvälistä ISO 1133 standardimenetelmää. Lämpötila polyeteenille oli 190 °C ja polypropeenille 230 °C. Painona käytettiin kaikille materiaaleille 2,16 kg:n painoa.

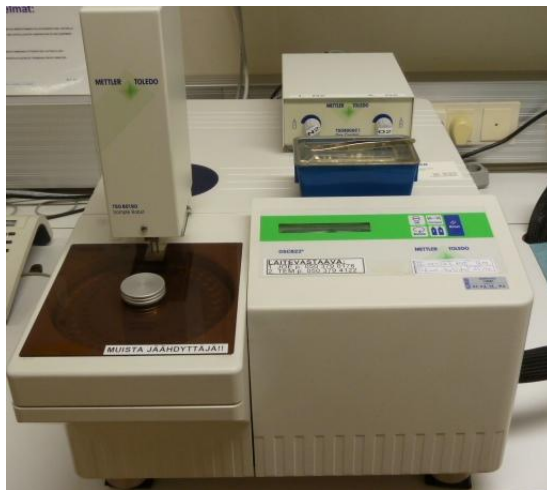
9.4.2 Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri, DSC

Muovigranulaattien kiteisyysaste ja sulamislämpötila määritettiin kuvan 13 mukaisella Mettler Toledo DSC 822 laitteella standardin ISO 11357 mukaisesti. Näytteet homogenisoitiin sulaindeksilaitteella ennen määrittystä. Muovin kiteisten osien sulattaminen kuluttaa energiaa. DCS mittasi kuumennuksen aikana näytteen sulamisen kuluttaman energiamäärän. Referenssinä oli tyhjä näytekuppi. Kun kiteet ovat sulaneet, energiankulutus määräytyy vain aineen lämpökapasiteetin mukaan, joka on eri lämpötiloissa vakio.

Kiteisyysastetta ja sulamispistettä määritettäessä näytteitä lämmitettiin 180 °C:een pienessä alumiinikupissa 10 °C/min nopeudella typpi-ilmakehässä termisen hajoamisen estämiseksi.

$$\text{Kiteisyysaste, \%} = \frac{100 \times \Delta H_m (\text{J/g})}{\Delta H_{100\%} (\text{J/g})} \quad (2)$$

Kiteisyysaste voidaan laskea mitatusta sulamislämmöstä ΔH_m jakamalla se täysin kiteytyneen polymeerin sulamislämpömäärällä, $\Delta H_{100\%}$ yhtälön 2 mukaisesti. $\Delta H_{100\%}$ on 290 J/g PE-muoveilla ja 209 J/g PP-muoveilla. Sulamispiste, °C (T_m) saatiin suoraan ajo-ohjelman evaluointimakrosta.



Kuva 13. Mettler Toledo DSC 822

9.4.3 Dynaaminen reometri

LDPE-muovigranulaatit prässättiin reikälevyllä 180 °C:ssa ja PP-muovigranulaatit 230 °C:ssa automaattiprässillä. Prässättyjen kiekkojen keskellä ei saanut olla ilmakuplia, koska ne voivat vääristää mittausta. Ilmakuplat voivat alentaa näytteen viskositeettimitaus tuloksia.

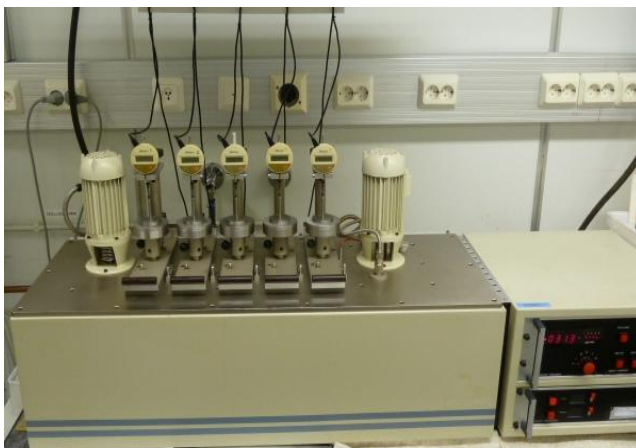
Reologiamittaukset tehtiin standardin ISO 6271 -1 ja ISO 6272–10 mukaisesti. Näytelevy asetettiin reometrin alateestikappaleen päälle ja esilämmitettiin viiden minuutin ajan kunnes se oli sulassa tilassa. Mittapäiden välinen etäisyys säädettiin 0,05 mm suuremmaksi kuin mittaussväli ja purseet poistettiin. Näytteen annettiin relaxoitua 10 min

ennen mittauksen aloittamista. Testit tehtiin inertissä typpi-atmosfäärissä, joka estää polyolefiinien hajoamisen korkeassa lämpötilassa. Reologiatuloksista laskettiin nollaviskositeetti (ETA0) ja elastisuusindeksi (G').

9.4.4 Vicat, pehmenemislämpötila

Polyeteeni näytelevyt valmistettiin prässäämällä 180 °C:ssa ja polypropeeni näytelevyt 230 °C:ssa automaattiprässillä standardin ISO 293 mukaan. Levyistä leikattiin kaksi 10 mm x10 mm kokoista näytettä. Ennen varsinaista määrittystä LDPE – näytteitä vakioitiin vähintään 16 tuntia 23 ± 2 °C:ssa ja 50 ± 5 % kosteudessa. PP – näytteitä vakioitiin 40 – 96 tuntia 23 ± 2 °C:ssa ja 50 ± 5 % kosteudessa standardin ISO 291 mukaisesti. Muovien pehmenemispiste määritettiin standardin ISO 306 mukaisesti. Mittauksissa käytettiin menetelmää A, jossa voima oli $10 \pm 0,2$ N ja lämmitysnopeus oli 50 °C/h.

Näyte asetettiin kuvan 14 mukaiseen näytetelineeseen ja valittiin painot, jotta kokonaisvoimaksi saatiin 10 N. VICAT – testikärjet asetettiin paikoilleen ja painot laskettiin ala-asentoon siten, että testikärjet koskettivat näytettä. Tämän jälkeen näytetelineet laskettiin silikoniöljyllä varustettuun hauteeseen ja annettiin temperoitua vähintään 5 minuuttia. Testiallasta lämmitettiin vakionopeudella 50 °C/h. Testilaitte ilmoitti VICAT -pehmenemislämpötilan eli lämpötilan, missä testikärki oli tunkeutunut 1 mm matkan näytteeseen.



Kuva 14. VICAT- laitteisto

9.4.5 Kovuus, Shore D

Kovuuden mittaus on yksi käytetyimmistä menetelmistä, kun halutaan arvioida materiaalin mekaanisia ominaisuuksia. Muovin tunkeutumaan perustuva kovuus voidaan mitata kahdella erilaisella tavalla. Tyyppi A:ta käytetään pehmeille materiaaleille ja tyyppi D:tä käytetään koville materiaaleille. Tässä työssä muovin kovuuden mittaamiseksi käytettiin menetelmää D.

Polyeteeninäytteet prässättiin levyiksi 180 °C:ssa ja polypropeeni näytteet 230 °C:ssa automaattiprässillä standardin ISO 293 mukaan. Näytteen paksuuden tuli olla vähintään 4 mm. Ennen testausta PE – näytteitä vakioitiin vähintään 16 tuntia 23 ± 2 °C:ssa ja 50 ± 5 % kosteudessa. PP – näytteitä vakioitiin 40 – 96 tuntia 23 ± 2 °C:ssa ja 50 ± 5 % kosteudessa standardin ISO 291 mukaisesti. Kovuus mitattiin kuvan 15 mukaisella Shore –kovuusmittarilla painamalla 5 kg:n painolla tietynkokoista ja -muotoista neulaa tutkittavan näytekappaleen pintaan ja mittaamalla painuma standardin ISO 868 mukaisesti. Näytekappaleiden paksuus oli 4 mm ja kaikista näytteistä tehtiin viisi mittausta.



Kuva 15. Shore-kovuusmittari.

9.4.6 Tiheys

Polyolefiinien tiheyttä määritetään Borealiksella vaakamenetelmällä. Näytekappaleet valmistettiin automaattiprässäyksellä standardien ISO 1872-2 (PE-näytteet) ja ISO 1873-2 (PP-näyte) määrittämässä olosuhteissa. Prässättyjä PE-näytteitä vakioitiin vähintään 16 h lämpötilassa 23 ± 2 °C:ssa ja PP-näytettä 40 – 96 h lämpötilassa 23 ± 2 °C:ssa.

Tiheysmittaus määritettiin standardin ISO 1183-1 / A mukaisesti. Näytekappale punnittiin ensin ilmassa ja sen jälkeen nesteeseen upotettuna kuvan 16 mukaisella tiheysvaa'alla. Kappaleen tiheys voitiin laskea, kun tiedettiin upotusnesteen tiheys mittaustemperatuurissa. Upotusnesteen lämpötilan tuli olla 23 ± 2 °C ja tiheyden tunnettu. Borealiksella upotusnesteenä käytettiin isododekaania. Jokaisesta näytteestä tehtiin rinnakkaismääritykset.



Kuva 16. Yleiskuva Borealiksen tiheysvaa'asta

10 Analyysimenetelmät ja laitteistot

10.1 Mittaukset kalvoista (Demag)

Demagilla ajettiin kaikista päällystysmateriaaleista muovikalvoja, joiden paksuudet olivat 40 µm ja 100 µm.

10.1.1 Sameus

Muovifilmien optista ominaisuutta eli sameutta, mitattiin standardin ASTM D 1003 mukaisesti Gardner Instrumentin Haze-Gard Plus laitteistolla, jossa valonsäteet läpäisevät näytteen kohtisuorasti. Kirkkaus eli pieni sameusarvo on tärkeä etenkin kalvomateriaaleilla. Sameuteen vaikuttavat muun muassa polymeerimateriaalin kiteisyys, huokoisuus ja lisäaineet. Testattavana näyte pingotettiin käsin käyttäen näytteen pidintä Hazeporttia vasten. Sameusprosentti saatiin suoraan laitteesta. Samasta näytteestä mitattiin viisi rinnakkaismäärittystä ja tulokseksi otettiin viiden mittauksen keskiarvo.

10.1.2 Veto-ominaisuudet

Kalvojen veto-ominaisuudet poikki- ja konesuuntaan määritettiin Instron-vetolaitteella standardin ISO 527-1 mukaisesti. Kuvassa 17 on esitetty työssä veto-ominaisuuksien testaamiseen käytetty Instron-vetolaite. Testattavista näytteistä määritettiin vetolujuus (tensile strength), myötölujuus (stress at yield) ja murtovenymä (strain at break) sekä 1 %:n sekanttimoduuli. Sekanttimoduuli on Borealoksen sisäinen määritelmä, jota käytetään elastisille materiaaleille, joille on vaikeata määrittää varsinaista vetokimmokerrointa.



Kuva 17. Instron-vetolaite

Testattavan näytteen leveys oli 25,4 mm. LDPE – näytteitä vakioitiin ennen testausta vähintään 16 tuntia 23 ± 2 °C:ssa ja 50 ± 10 % kosteudessa. PP – näytteitä vakioitiin 40 – 96 tuntia 23 ± 2 °C:ssa ja 50 ± 10 % kosteudessa standardin ISO 291 mukaisesti. Testikappaletta venytettiin pääakselin suunnassa 500 mm/min vakionopeudella, kunnes testikappale katkesi. Testin aikana mitattiin testikappaleeseen vaikuttava kuormitus ja venymä. Jokaisesta kalvosta vedettiin viisi rinnakkaista näytettä.

10.1.3 Repäisylujuus (Elmendorf)

Muovifilmien repäisyyn tarvittavaa repäisyvoimaa eli repäisylujuutta määritettiin standardin ISO 6383- mukaisesti käyttäen mittauksissa heilurityyppistä Elmendorf-laitetta. Laite mittasi voiman, joka tarvittiin repimään alkulovellinen filminäyte.

LDPE – näytteitä vakioitiin ennen testausta vähintään 16 tuntia 23 ± 2 °C:ssa ja 50 ± 5 % kosteudessa. PP – näytteitä vakioitiin 40 – 96 tuntia 23 ± 2 °C:ssa ja 50 ± 5 % kosteudessa standardin ISO 291 mukaisesti. Kalvoista leikattiin yhteensä 10 näytettä: viisi kappaletta konesuuntaan ja viisi kappaletta poikkisuuntaan käyttäen apuna mallinetta ja terävää veistä.

Ennen testin aloittamista tarkistettiin, että laite on vaakasuorassa. Heiluri nostettiin ja asetettiin alkuasentoon. Näytteet asetettiin tiukasti keskelle pidintä. Näytteenpohjareuna asetettiin näytteenpitimen pohjaan siten, että alkulovi on pystysuorassa. Heiluri vapautettiin. Kun heiluri oli heilahtanut kerran, liike pysäytettiin. Testattavan näytteen oli osuttava 20–80 %:n välille heilurin mitta-alueesta.. Testi toistettiin viisi kertaa sekä kone- että poikkisuunnassa. Laite ilmoitti digitaalinäytöllä repäisyn (N).

10.2 Mittaukset Beloit-linjan testiajoista

Kaikista materiaaleista analysoitiin adheesio, kurouma, kihartuma, kitka, mikroreiät, pintapaino ja vetonopeus (DD), koska ne antavat hyvää tietoa päällysteen laadusta ja sen prosessoitavuudesta. Mittaukset tehtiin noudattaen Borealiksen sisäisiä testausmenetelmiä.

10.2.1 Adheesio

Päällystetyistä tuotteista testattiin, miten päällyste on tarttunut päällystettävään alusraan. Tällä menetelmällä saatiin selville adheesio kaikkiin alusratoihin. Mittauksissa käytetään aina voimapaperia referenssinä. Muovirakenteiden adheesiota mitattaessa irrotusvoimaa verrataan paperi referenssin vaatimaan voimaan.

Päällystetyistä tuotteista leikattiin 50 cm pituinen näyte kolmesta kohtaa koko radan leveydeltä. Tästä leikattiin käsivetoluiska, jonka leveys oli 25 mm ja pituus 15 cm. Rinnakkaisia näytteitä otettiin kaksi jokaisesta kohdasta. Testaus suoritettiin käsin hitaasti vetämällä ja yritettiin saada päällyste irtamaan päällystettävästä alusradasta. Tarttuvuutta arvioitiin asteikoilla 1-5. Numero ilmaisee suhteellisen kuitujen määrän. Pienin arvosana kertoo heikosta tarttuvuudesta ja suurin arvosana 5 kertoo, että päällyste on täysin kiinni päällystettävässä materiaalissa. Taulukossa 8 on esitetty arvostelun perusteet.

Taulukko 8. Päälystetyn tuotteen adheesiotesti käsin kuitupohjaiselle materiaalille, arvostelun perusteet.

1 = olematon	Päälyste irtoaa hyvin helposti eikä päälystettävää materiaalia irtaannu yhtään.
2 = heikko	Päälyste irtoaa vielä helposti, mutta mukaan tulee jo pieniä määriä päälystettävää materiaalia.
3 = kohtalainen	Päälyste on kiinni miltei kokonaan, mutta jostakin kohdista se vielä irtoaa.
4 = hyvä	Päälyste on hyvin kiinni alusradassa, mutta hitaasti repimällä siitä saa irroitettua pieniä alueita.
5 = erinomainen	Päälyste on täysin kiinni päälystettävässä materiaalissa. Revittäessä irtoaa päälysteen mukaan päälystettävästä materiaalista tasainen kerros.

10.2.2 Kurouma

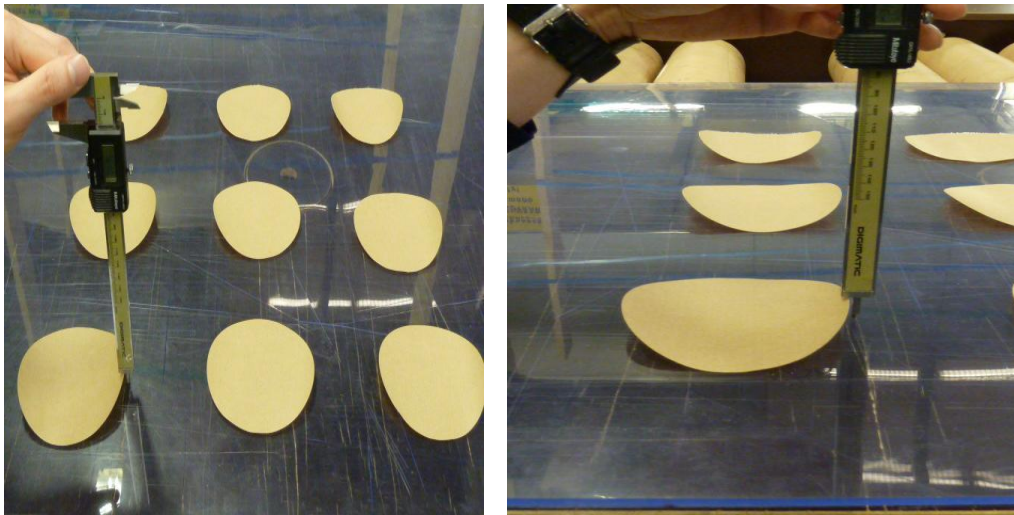
Kurouman (Neck-in) mittauksella selvitettiin, kuinka paljon muovi kuroutuu valuessaan ohuena rainana suuttimen ja puristusnipin välillä. Kurouma-arvo määritettiin millimetri-jakoisella mittanauhalla. Yksinkertaisesti kurouma on suuttimen leveyden ja lopullisen päälysteen leveyden välinen erotus millimetreinä. Kuvassa 18 on esitetty kurouman mittaus käytännössä.



Kuva 18. Kurouman (Neck-in) mittaus

10.2.3 Kihartuma

Kihartuman mittausta varten päällystetystä materiaalista leikattiin kolmesta radan levyisestä näytekappaleesta poikkisuunnassa kolme näytekappaletta. Leikkaus suoritettiin siten, että yksi näyte leikattiin keskeltä ja kaksi muuta 3 cm:n etäisyydeltä päällystetyn polymeerin reunasta. Mittaus suoritettiin kahden tunnin sisällä siitä, kun näytteet oli leikattu rullista. Mittaus tehtiin käyttäen työntömittaa ja mitta otettiin näytteen korkeimmasta ylöstaipuneesta reunasta. Kuvassa 19 on esitetty kihartuman mittaus.



Kuva 19. Kihartuman mittaus

10.2.4 Mikroreiät

Mikroreikien määrittämiseksi näytteen pintaan siveltiin kauttaaltaan sinistä testiliuosta tasainen kerros mahdollisimman nopeasti. Testiliuos valmistettiin Borealiksen testimenetelmän BTM14903 mukaisesti liuottamalla sinistä väriainetta 50/50-isopropanolivesiliuokseen. Testiliuoksen annettiin olla näytteen päällä kahden minuutin ajan, jonka jälkeen testiliuos poistettiin käyttämällä pehmeää paperipyyhettä. Reiät ilmenivät näytekappaleessa sinisinä täplinä. Mikroreikien määrittämistä varten pinta-alaksi otettiin viisi kappaletta A4-näytepaljoja. Kustakin näytekappaleesta laskettiin reikien määrät ja tulos ilmoitettiin keskiarvona kpl/A4.

10.2.5 Pintapaino

Päällysteen massan määrittäminen eli pintapaino on se muovimäärä neliometriä kohden, joka päällystyksen jälkeen peittää päällystettävän alusratamateriaalin. Määrittäminen suoritettiin koko radan leveydeltä ja useammasta kohtaa, jotta saatiin käsitys myös pintapainoprofiilista. Näytteet leikattiin radan poikkisuunnassa tasaisin välein viidestä eri kohtaa. Muovipäällyste irrotettiin alusradasta ennen punnitusta. Näytteet punnittiin yksitellen ja tulos ilmoitettiin näytteiden punnitustulosten keskiarvona.

10.2.6 Maksivetonopeus

Kaikille tuotteille määritettiin Beloitilla myös kunkin muovituotteen maksimivetonopeus sekä minimipintapaino. Jokaiselle materiaalille asetettiin sille omat suositellavat optimilämpötilat ekstruusiopäällystyksessä. Minimipintapaino, DD1 määritettiin pitämällä ekstruderin kierrokset vakiona ja lisäämällä ratanopeutta, kunnes sulafilmi katkesi. Päällystemäärän punnitusta varten otettiin näytteet koko radan leveydeltä. Katkeamisnopeus ilmoitettiin DD1-arvona (m/min) 10 m/min tarkkuudella. Muovien maksimivetonopeus määritettiin 10 g/m² vakiopintapainolla. Ratanopeutta lisättiin tasaisesti pitämällä pintapaino vakiona ja haettiin maksimivetonopeus, jossa sulafilmi muuttui epästabiiliksi tai katkesi. Otettiin koko radan levyiset näytteet eri nopeuksista 100 m välein. Katkeamisnopeus merkittiin DD2-arvona (m/min) 10 m/min tarkkuudella.

10.3 Lopputuoteominaisuudet

10.3.1 Sulamispiste ja kiteisyys

Päällystettyjen tuotteiden kiteisyys ja sulamispiste määritettiin DSC:llä standardin ISO 11357 mukaisesti. Filmistä leikattiin 3-8 mg kokoinen pala alumiiniupokkaaseen ja pala punnittiin. Kansi suljettiin suljinlaitteella ja upokkaaseen tehtiin reiät typpihuuhtelua varten. Näyte asetettiin DSC:n autosampleriin numeroituun näytekiekkoon. PE- ja PP-tuotteille oli laitteella omat standardin mukaiset lämpötilaohjelmat.

10.3.2 Hapetuskestävyys, OIT

Päällystetyistä tuotteista tutkittiin DSC:llä OIT-menetelmällä (Oxidative Induction Time) niiden hapetuskestävyyttä standardin ISO 11357-6 mukaisesti. Näytettä punnittiin 5-15 mg alumiiniupokkaaseen. Näytettä lämmitettiin typpiatmosfäärissä haluttuun lämpötilaan, jonka jälkeen vaihdettiin happiatmosfääriin, kun haluttu lämpötila on saavutettu. Kaikki mittaukset suoritettiin 200 °C ja tulos ilmoitettiin minuutteina.

10.3.3 Hot tack

Kuuman sauman lujuudella eli hot tackilla tarkoitetaan sauman lujuutta heti saumauksen jälkeen. Hot tackia voidaan testata useilla eri laitteilla, joista tässä työssä käytettiin J&B Hot Tack Tester- laitteistoa. Laite koostui saumaus- ja mittaosasta sekä veto-yksiköstä. Näytteitä ilmastoitiin vähintään 24 tuntia 23 °C:ssa ja 50 %:n kosteudessa. Valmiiksi leikattu kalvonäyte, jonka pituus oli vähintään 40 cm ja leveys 15 mm asetettiin saumausleukojen väliin näytepidikkeellä. Saumaus- ja viiveajan päätyttyä kone veti saumatun näytteen auki ja mittasi hot tack-lujuuden. Jokaisessa lämpötilassa tehtiin kolme rinnakkaista testiä. Taulukossa 9 on esitetty työssä käytetyt parametrit päällystysnäytteille.

Taulukko 9. Hot tack-parametrit päällystysnäytteille

HOT TACK - parametrit kalvoille	
Saumauspaine	1,5 N/mm ²
Saumausaika	0,5 s
Viiveaika	0,2 s
Vetonopeus	200 m/s
Näytteen leveys	15,0 mm

10.3.4 Haju ja maku

Päällystyskalvo ei saa aiheuttaa pakattavaan elintarvikkeeseen häiritsevää sivuhajua eikä -makua. Haju- ja makuanalyseissä käytettiin Borealixsen sisäisiä testimenetelmiä. Hajutestausmenetelmän numero on BTM 14137 ja makutestauksen BTM 14138. Kahdeksan henkilöä eli kaksi ryhmää eli neljä henkilöä per ryhmä haistoi ja maistoi näytteitä ja arvioi niiden hajua ja makua vertaamalla nollanäytteeseen pisteasteikolla 0-

3. Arvosana 3 vastaa voimakkainta sivuhajua tai makua. Molemmat testit suoritettiin samanaikaisesti.

Hajutestausta varten kalvot ajettiin Beloit päällystyslinjalla PET-kalvon päälle. Pintapainona käytettiin 40g/m^2 päällystemäärää ja linjanopeus oli 100 m/min . Lämpötila LDPE-kalvoille oli 315°C ja PP:lle 300°C :tta. Ajon jälkeen PET-kalvosta leikattiin kuusi A4 kokoista kappaletta ja muovikalvot pakattiin tiiviisti alumiinifolioon. Testausta aloitettaessa alumiinifolio poistettiin ja näytteet leikattiin A5 kokoisiksi. Kahdeksan 250 ml :n erlenmeyerpulloa täytettiin muovinäytteillä. Näytepullot asetettiin tunnin ajaksi 40°C lämpökaappiin. Näytteet otettiin lämpökaapista 30 minuuttia ennen testiä.

Vastaavasti makutestaus suoritettiin ajamalla kalvot Beloitilla alumiinifolion päälle. Ajon jälkeen alumiinifoliosta leikattiin kolme $240\text{ mm} \times 320\text{ mm}$ kokoista kappaletta, jotka saumattiin pusseiksi. Tämän jälkeen pusseista leikattiin kulma pois ja pussiin kaadettiin suppilon avulla 150 ml lähdevettä. Pussit saumattiin kiinni. Nollanäytteenä testissä toimi 250 ml erlenmeyerpullo, jossa oli 200 ml lähdevettä. Ennen analysointia tutkittavat näytteet ja nollanäyte asetettiin kahdeksi tunniksi 40°C lämpökaappiin, josta ne otettiin jäähtymään huoneenlämpötilaan 15 min ennen testausta. Vertailu suoritettiin maistelemalla vettä, joka oli ollut pusseissa.

10.3.5 Kitka

Materiaaleista määritettiin liikekitkakertoimet. LDPE – näytteitä vakioitiin ennen testausta vähintään 16 tuntia $23 \pm 2^\circ\text{C}$:ssa ja $50 \pm 5\%$ kosteudessa. PP – näytteitä vakioitiin $40 - 96\text{ tuntia}$ $23 \pm 2^\circ\text{C}$:ssa ja $50 \pm 5\%$ kosteudessa standardin ISO 291 mukaisesti.

Mittaukset suoritettiin Instron-vetolaitteella, johon asennettiin kitkapöytä ja 10 N voimakkenno ja kelkka. Testattavista materiaaleista leikattiin konesuunnassa $130 \times 160\text{ mm}$ näytettä, joka kiinnitettiin kitkapöytään niin, että konesuunta oli kitkapöydän pitkän sivun suuntainen. Materiaaleista leikattiin myös $65 \times 140\text{ mm}$ palat, jotka kiinnitettiin kelkkaan niin, että konesuunta oli liikesuuntaan. Vetovaijeri asetettiin voimakennosta kelkkaan ja se esikiristettiin. Odotettiin 15 sekunnin ajan ennen testin aloittamista. Vetolaitteen yläpalkin liikkeessä ylöspäin kelkka liukui kitkapöydän päällä ja kitkapöytä pysyi paikoillaan. Tehtiin kolme vetoa näytettä kohden. Ohjelma mittasi itsenäisesti liikekitkan ja ilmoitti sen keskiarvona. Liikevoima $F\Delta$ (N) on keskiarvo voima, ensimmäisen 6 cm matkalta liikekitkan alkamisesta.

10.3.6 Jännityssäröily, ESCR

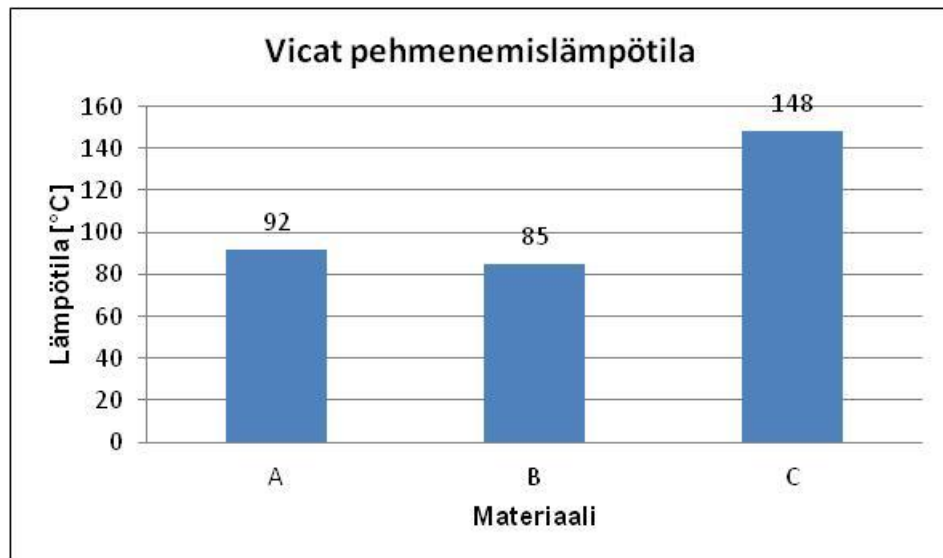
Jännityssäröilyllä (ESCR) mitattiin muovien kemiallisen jännityksen sietokykyä pinta-aktiivisessa väliaineessa. Beloitilla ajettiin kaikista materiaaleista päällystyskalvonäytteet alumiinifolion päälle. Tutkittavista näytteistä leikattiin sopivan levyisiä suikaleita 25 kpl/näyte. Leikkaus tehtiin konesuuntaan. Jokaiseen näytesuikaleeseen tehtiin taitos, taittamalla se keskeltä kahtia. Vertailuvetokoe suoritettiin Instron-vetolaitteella testauksen alussa. Taitetut näytesuikaleet asetettiin sopivan kokoiseen astiaan ja täytettiin astia 10 %:lla Igepal-liuoksella. Näytteet laitettiin 50 °C lämpökaappiin. Ensimmäinen varsinainen vetokoe tehtiin 1 viikon kuluttua. Vetokoe toistettiin 2, 3 ja 4 viikon kuluttua. Jännityssäröily ilmoitettiin prosentteina, kuinka paljon venymää oli jäljellä alkuperäisestä näytteestä.

11 Tulokset

Tässä luvussa on käsitelty ja esitetty testitulokset. Tuloksia on tarkoitettu verrata keskenään testiryhmän sisällä lähtökohtana matalatiheyksinen polyeteeni (materiaali A), joka toimi tutkimuksessa referenssinä.

11.1 Tulokset granulaateista

Vicat lämpötila on kiinnostava, kun tuote on tarkoitettu steriloituihin pakkauksiin tai muutoin voidaan käyttää uudelleen tai jalostaa kuumassa ympäristössä, jossa pinnan pehmeneminen voi aiheuttaa ongelmia hygieniassa ja takertumisessa. Tulokset Vicat määryksistä on esitetty kuvassa 20. Tyypillinen Vicat tulos LDPE:lle on alle 100 °C:tta. Verrattaessa lämpötilan vaihteluja referenssiin (materiaali A) materiaali B:llä on seitsemän asteen ero. Tyypillinen heterofaasisen kopolymeerin Vicat pehmenemislämpötila on ollut 148 °C, joten tämän vuoksi materiaali C oli hyväksyttävällä tasolla.



Kuva 20. Vicat pehmenemislämpötilat granulaateista.

Muovien sulaindeksit määritettiin standardin ISO 1133 (2,16 kg, PE 190 °C, PP 230 °C) mukaisesti ja tiheydet standardin ISO 1183-1 mukaisesti. Muovien sulaindeksit ja tiheydet on esitetty taulukossa 10.

Taulukko 10. Sulaindeksit ja tiheydet granulaateista.

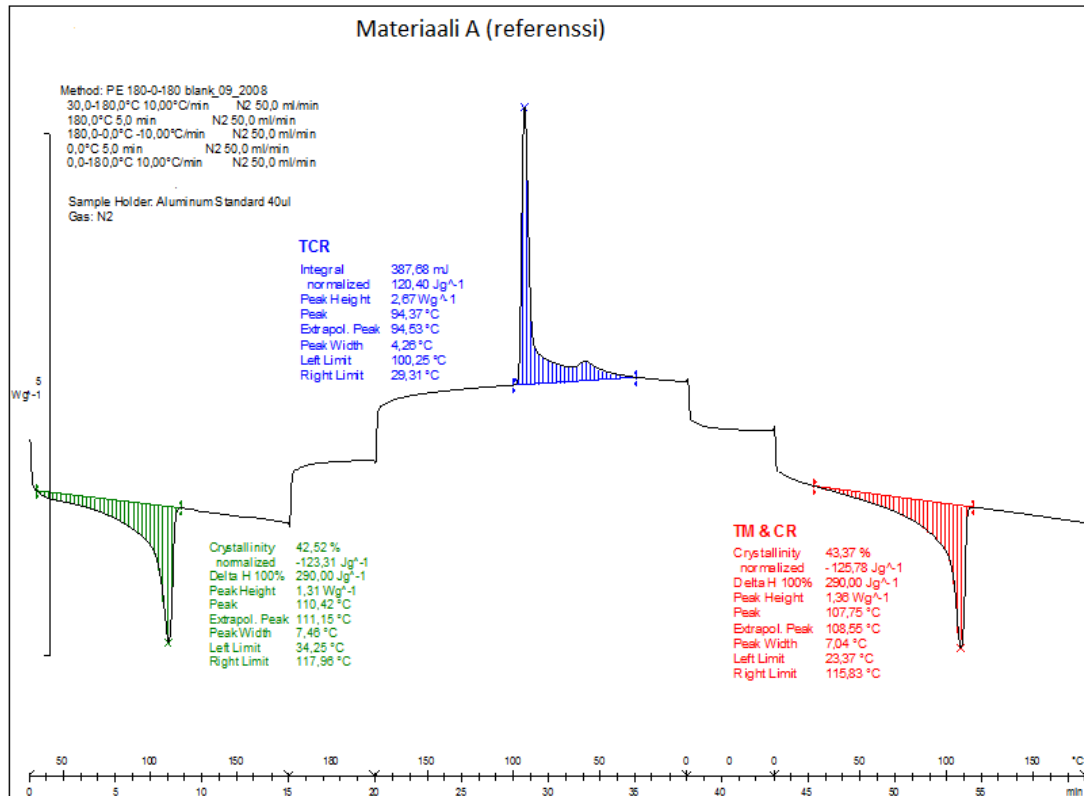
Tuote	Sulaindeksi, g/10 min (2,16 kg, PE 190°C, PP 230°C)	Tiheys kg/m ³
Materiaali A (LDPE)	7,6	919,9
Materiaali B (LDPE)	5,6	917,9
Materiaali C (modifioitu PP)	14,3	904,8

Differentiaalisella pyyhkäisykalorimetrilla (DSC) mitattiin granulaattien sulamislämpötilat sekä kiteisyysaste standardin ISO 11357 mukaisesti. Näytteet homogenisoitiin sulaindeksilaitteella ennen määrittystä. Kiteiden sulamislämmöt (taulukko 11) vaihtelivat muovin kiteisyyden mukaan.

Taulukko 11. Sulamislämpötilat ja kiteisyysasteet granulaateista DSC:llä mitattuna.

Tuote	Sulamislämpötila / °C	Kiteisyys / %
Materiaali A (LDPE)	107,8	42,5
Materiaali B (LDPE)	110,2	39,5
Materiaali C (modifioitu PP)	162,4	42,9

Taulukosta nähdään, että muovien materiaali A ja materiaali B sulamislämpötilat ja kiteisyydet ovat suhteellisen lähellä toisiaan. Korkein sulamislämpötila ja kiteisyys ovat materiaali C:llä, joka poikkeaa näistä kahdesta materiaalista jo rakenteensa takia. Referenssinä tutkimuksissa käytetyn materiaalin A DSC-käyrä on esitetty kuvassa 21. Piikkien pinta-alat on laskettu integroimalla. Näytteen sulamislämpötila saadaan lukemalla lämpötila toisen sulamspiikin kärjen kohdalta.



Kuva 21. Materiaali A:n (referenssi) DSC-käyrä.

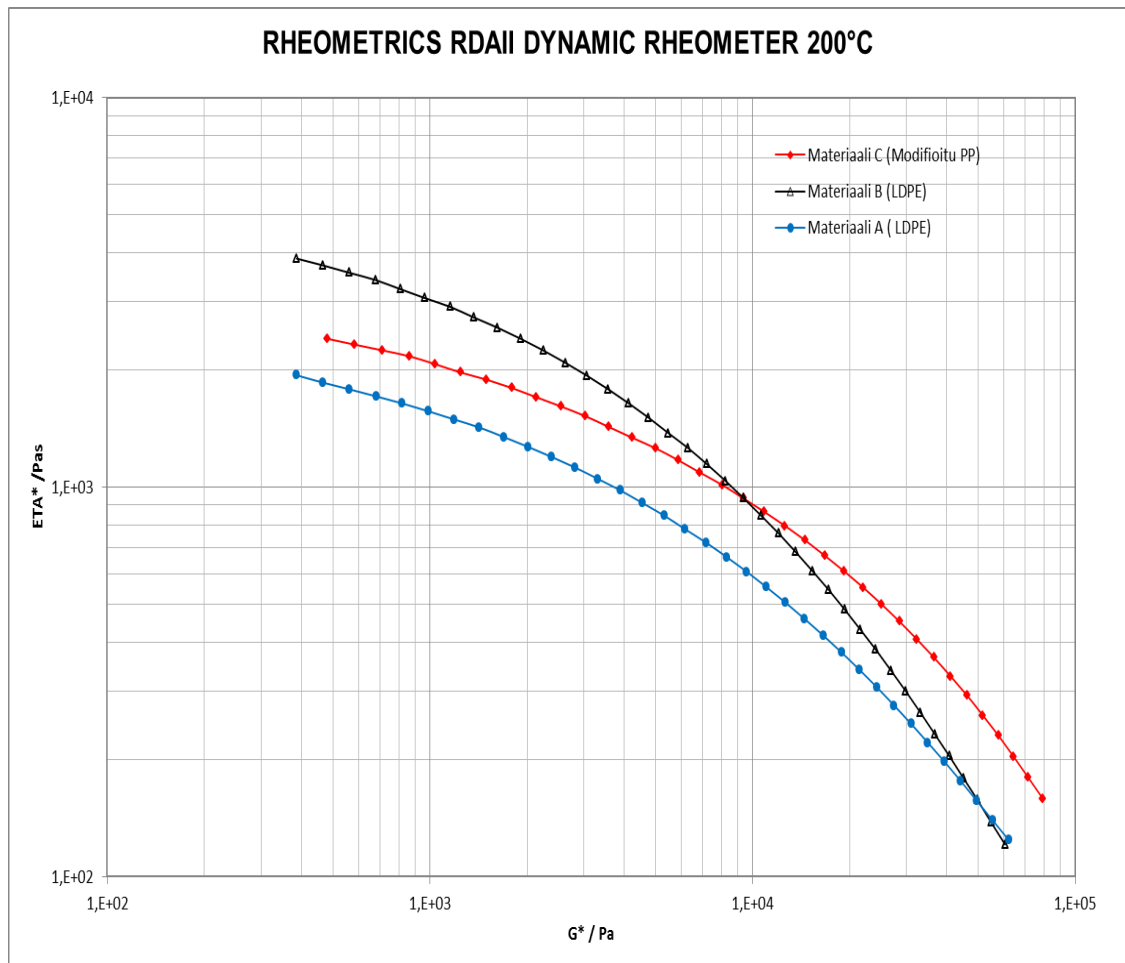
Reologia mittauksia käytetään ensisijaisesti polymeerien viskoelastisten ominaisuuksien tutkimiseen. Määritys on hyvin herkkä pienille molekyyliarakenteen vaihtelulle ja siksi dynaaminen reometri on hyvin käytännöllinen verrattaessa polymeerejä samassa kategoriassa. Reologiset mittaukset granulaateista suoritettiin Rheometrics RDAII-reometrillä käyttäen dynaamista mittauspäätä. Mittauksissa käytettiin kartio-levy (200°C) ja levy-levy (190°C) geometriaa. Mittaukset suoritettiin typpi-suojakaasussa.

Taulukko 12. Nollaviskositeetti η_0 (ETA0) ja elastisuusindeksi (G') tulokset granulaateista.

Parametri	Materiaali A (LDPE)	Materiaali B (LDPE)	Materiaali C (Modifioitu PP)
η_0 (ETA0) Pa*s	2326	4637	2889
Elasticity G' [5KPa] (200°C)	2910	3580	2570
Elasticity G' [2KPa] (200°C)	840	1010	770
Elasticity G' [0,5KPa] for PE (190°C)	112	120	-

Kaikki näytteet käsiteltiin ja mitattiin samalla tavalla. Ajolämpötila oli 200 °C PP- tuotteiden säädöillä, jolloin tulokset ovat täysin vertailukelpoisia keskenään. Reologiatuloksista määritettiin nollaviskositeetti η_0 (ETA0) ja elastisuusindeksin (G'). Tulokset on esitetty taulukossa 12. LDPE tuotteista ajettiin 190 °C myös elastisuusindeksit PE-tuotteiden säädöillä.

Kuvassa 22 on esitetty dynaamiset viskositeetit η_0 (ETA0) ja elastisuusindeksin (G') funktiona. Kuvasta huomataan, että materiaali B:n leikkausoheneuma on suurempi kahteen muuhun materiaaliin verrattuna. Materiaalit A ja C ovat saman oloisia.



Kuva 22. Dynaamiset viskositeetit η_0 (ETA0) ja elastisuusindeksin (G') funktiona.

Shore kovuuskoetta käytetään erityisesti muovien kovuuden mittauksiin. Muovin tunkeutumaan perustuva kovuus määritettiin granulaateista standardin ISO 868 mukaisesti. Mittauslukema luettiin mittalaitteesta noin 15 sekunnin kuluttua paininjalan kosketuksesta. Muovin kovuuden mittaamiseksi käytettiin menetelmää D, joka perustui iskuriin,

joka tiputettiin tietyltä korkeudelta mittavaan pintaan. Shore-kovuus määriteltiin siitä, kuinka korkealle iskuri kimposi mitattavasta pinnasta. Shoremittari antaa kovuuden empiirisen mittauksen perusteella, mutta se ei kerro muovin muista ominaisuuksista. Shore-kovuus ilmoitettiin asteikolla 0 – 100. Mitä suurempi arvo, sitä kovempi pinta on pinnoitteella. Shore D-kovuuskokeen tulokset on esitetty taulukossa 13.

Taulukko 13. Shore D kovuus tulokset granulaateista.

Parametri	Materiaali A (LDPE)	Materiaali B (LDPE)	Materiaali C (Modifioitu PP)
Shore D, 15 s	45	43	65

Shore kovuuskokeiden perusteella materiaalien A ja B kovuuksien välillä ei käytännössä ole juurikaa eroa. Materiaali C on selvästi kovempaa, koska se eroaa jo rakenteensa puolesta näistä kahdesta muusta materiaalista.

11.2 Tulokset Demag-kalvoista

Demagin ajo-olosuhteet kaikille materiaaleille on esitetty taulukossa 14.

Taulukko 14. Ajo-olosuhteet Demag-ajoissa.

Ajo-olosuhteet Demag -ajoissa		
	Materiaali A & B	Materiaali C
Suuttimen väli (Die gap)	0,6 mm	0,6 mm
Sulalämpö	287°C	279°C
Jäähdytystelan lämpötila	20°C	20°C
Ruuvien nopeus	75 rpm	80 rpm

Demagilla ajettujen 40 µm ja 100 µm kalvojen veto-ominaisuudet poikki- ja konesuuntaan määritettiin Instron-vetolaitteella. Jokaisesta kalvosta vedettiin viisi rinnakkaista näytettä. Testattavista näytteistä määritettiin myötölujuus (stress at yield) ja 1 %:n sekkantimoduuli. Taulukkoihin 15 ja 16 on koottu Demag-kalvojen veto-ominaisuudet kone- ja poikkisuuntaan sekä viiden mittauksen standardipoikkeamat.

1 %:n sekanttimoduuli, joka heijastaa jäykkyyttä, on Borealoksen sisäinen määritelmä, jota käytetään PE:lle ja kalvoille. Materiaali C oli jäykin ja sen sekanttimoduuli oli 432 MPa. Materiaali A oli seuraavaksi jäykin ja sen sekanttimoduuliarvo oli 126 MPa. Materiaali B:llä oli kaikista alhaisin sekanttimoduuliarvo 109 MPa. Eri kalvopaksuudet tarkoittavat käytännössä eri jäähtymisnopeuksia. Materiaali C on herkempi jäähtymisnopeuden vaihtelulle ja tämä näkyy erityisesti myötölujuusarvossa.

Taulukko 15. Demag-kalvojen, 40 µm veto-ominaisuudet

Veto-ominaisuus	Materiaali A (LDPE)	Std. Poikkeama	Materiaali B (LDPE)	Std. Poikkeama	Materiaali C (Modifioitu PP)	Std. Poikkeama
Sekanttimoduuli 1% MD [MPa]	126	6,4	109	3,9	432	129,0
Myötölujuus MD [MPa]	10	0,2	10	0,2	21	1,7
Sekanttimoduuli 1% TD [MPa]	113	5,2	105	13,2	179	96,6
Myötölujuus TD [MPa]	9	0,8	8	0,3	19	1,8

Taulukko 16. Demag-kalvojen, 100 µm veto-ominaisuudet

Veto-ominaisuus	Materiaali A (LDPE)	Std. Poikkeama	Materiaali B (LDPE)	Std. Poikkeama	Materiaali C (Modifioitu PP)	Std. Poikkeama
Sekanttimoduuli 1% MD [MPa]	120	7,0	101	10,1	426	124,7
Myötölujuus MD [MPa]	9	0,2	8	0,2	27,4	3,4
Sekanttimoduuli 1% TD [MPa]	102	5,3	98	7,0	321	161,9
Myötölujuus TD [MPa]	8,2	0,4	7,7	0,1	24	1,1

Demagilla ajetuista muovikalvoista mitattiin myös niiden optista ominaisuutta eli sameutta. Sameus on tärkeä tietää etenkin pakkausmateriaaleilla. Taulukossa 17 on esitetty sameustulokset.

Taulukko 17. Sameustulokset 40 µm ja 100 µm:n Demag-kalvoista.

Parametri	Materiaali A (LDPE)	Materiaali B (LDPE)	Materiaali C (Modifioitu PP)
Sameus, % (Haze), 40 µm kalvo	3,8	1,4	31,8
Sameus, % (Haze), 100 µm kalvo	3,7	2,5	34,3

Tuloksista nähdään, että materiaali B on kaikista materiaaleista läpinäkyvintä eli vähiten samein molemmilla näytekaksuuksilla. Materiaali C oli huomattavasti muita sameampaa. Sameuteen vaikuttaa muun muassa polymeerimateriaalin kiteisyys ja homogeenisuus.

Demagilla ajetuista 40 µm:n kalvoista määritettiin lisäksi muovifilmin repäisyyn tarvittava repäisyvoima. Repäisylujuustulokset kone- ja poikkisuunnassa on esitetty taulukossa 18. Tulokset ovat viiden rinnakkaisen mittauksen keskiarvo. Materiaali B:llä on paras repäisylujuus.

Taulukko 18. Repäisylujuus, 40 µm:n demag-kalvoista.

Parametri	Materiaali A (LDPE)	Materiaali B (LDPE)	Materiaali C (Modifioitu PP)
Tear Resistance MD (Elmendorf) [N]	1,28	1,86	0,36
Tear Resistance TD (Elmendorf) [N]	1,88	2,99	0,67

11.3 Tulokset Beloit-linjan testiajoista

11.3.1 Päälysteen laatuun vaikuttavat ominaisuudet

Käsin suoritettu adheesion mittaus tehtiin 1-2 vuorokautta kunkin ajon jälkeen. On korostettava, että tämä on subjektiivinen menetelmä. Päälystyspaino näytteissä oli 40 g/m² ja linjanopeus 100 m/min. Myös paperialusradasta, jonka päälystyspaino oli 20 g/m², testattiin adheesio. Kaikissa näytteissä oli esikäsitteilyä koronakäsittely. Adheesiota arvioitiin asteikolla 1-5. Adheesiotulokset on esitetty taulukossa 19.

Taulukko 19. Adheesiotesti käsin. Päälystyspaine 40 µm, linjanopeus 100 m/min.

Adheesio, käsin	Materiaali A (LDPE)	Materiaali B (LDPE)	Materiaali C (Modifioitu PP)
UG Kraft (20 gsm, 100 m/min)	4,5	4,5	1,5
UG Kraft (40 gsm, 100 m/min)	4,5	4,5	1,5
PA (40 gsm, 100 m/min)	1	1,5	1
BOPP (40 gsm, 100 m/min)	1	1	1
PET (40 gsm, 100 m/min)	1	2,5	1
Al (40 gsm, 100 m/min)	1,5	3	1,5
PP-verkko (40 gsm, 100 m/min)	1	1	2

Taulukosta nähdään, että kun alusratana oli pelkkä Kraft-paperi materiaalin A ja B adheesiot olivat huomattavasti paremmat kuin materiaalilla C. Materiaali B:llä adheesio polyesterikalvon (PET) sekä alumiinifolion kanssa oli hieman parempi kuin materiaali A:lla ja C:llä. Polyamidin (PA) ja biaksiaalisesti orientuineen polypropeenin (BOPP) kanssa adheesio kaikkien materiaalien kanssa oli olematon. Tässä tapauksessa päällyste irtosi hyvin helposti. PP-verkon kanssa materiaalilla C oli hieman parempi adheesio kahteen muuhun materiaaliin verrattuna.

Yksi tärkeimmistä syistä kihartuman muodostumiseen on kutistumaero päällysteessä ja alusradassa. Kun polymeeripäällyste jäähtyy, se kiteytyy ja sen tiheys kasvaa. Kihartuma määritettiin 20 g/m², 100 m/min päällysteestä. Taulukosta 20 nähdään, että eniten kihartumaa oli materiaali A:lla (sulalämpötila 312°C). Materiaalin B:n (sulalämpötila 313°C) ja materiaali C:n (sulalämpötila 298°C) kihartumisaste olivat lähellä toisiaan.

Ohuissa päällysteissä mikroreikiä alkaa esiintyä, kun lähestytään tuotteen maksimi vetonopeutta tai minimi pintapainoa. Mikroreikiä syntyy myös, jos muovisulassa on kuplia tai epäpuhtauksia tai paperin pintakuidut puhkaisevat muovifilmin. Materiaalissa esiintyvät mikroreiät rajoittavat tuotteen käyttöä esimerkiksi heikentäen barrier ominaisuuksia. Kaikissa päällysteissä havaittiin mikroreikiä. Mikroreiät määritettiin 10 g/m²,

100 m/min päällysteestä. Materiaali A:lla mikroreikiä oli eniten, keskiarvo 2 kpl A4:en kokoisella paperilla. Kaikki näytteet olivat esikäsitelty koronalla.

Vetonopeus (DD) ekstruusiopäällystyksessä paljastaa, että materiaali C:llä oli huonoin DD-arvo, sillä se saavutti linjanopeudeksi vain 250 m/min. Kaksi muuta materiaalia kestivät yli 400 m/min vakiopäällystysmäärällä. Materiaali B:llä minimipäällystyspaine oli 2,4 g/m² maksimivetonopeudella 460 m/min.

Materiaali A saavutti koejoissa matalimman Neck-in arvon 49 mm, kun päällystyspainona oli 10 g/m² ja linjanopeus oli 200 m/min. Materiaali A:lla mitattu sulalämpötila tässä koepisteessä oli 307°C. Materiaalin B mitattu sulalämpötila oli 310°C. Mitä korkeampi linjanopeus on, sitä pienempi neck-in on, kun käytetään LDPE:tä. Polypropeenin neck-in arvot ovat korkeammat kuin polyeteenillä, kuten taulukosta huomataan. Materiaali C:n neck-in oli 156 mm ja sulalämpötila tässä koepisteessä oli 297°C.

Taulukko 20. Materiaalien työstettävyys Beloit-linjalla.

Parametri	Materiaali A (LDPE)	Materiaali B (LDPE)	Materiaali C (Modifioitu PP)
Kihartuma (Curling), 20 g/m ² [mm]	31	23	24
Kurouma (Neck-in), 10 g/m ² , 200 m/min [mm] standardi 300°C	60	83	156
Mikroreiät (Pinholes), 10 g/m ² [kpl/A4]	2	0,4	1,6
DD2 (10 gsm), standardi 300°C	>500	500	250
DD1, (10 gsm) m/min, optimi	325	460	440
DD1, sulalämpötila (°C)	315	315	300
Minimi päällystyspaine [g/m ²]	3,3	2,4	2,7

Pintapaino eli päällysteen massan määrittäminen materiaali A:lla 10 g/m², 600 m/min näytestä ja materiaali B:llä 10 g/m², linjanopeudella 450 m/min. Materiaali C:n päällysteen massan määrittäminen tehtiin 10 g/m², linjanopeuden ollessa 200 m/min. Mittaus suoritettiin irrottamalla muovipäällyste alusradasta ennen punnitusta. Muovipinnoite voitiin helposti erottaa alusradasta, koska esikäsitelyä ei käytetty näytteiden ajossa. Näytteitä leikattiin viidestä eri kohdasta ja kustakin kohdasta otettiin kolme näytettä. Kaikki pintapainotulokset on esitetty liitteessä 2. Tuloksista nähdään, että materiaaleilla A ja B pintapaino pysyy erittäin stabiilina ajettaessa korkeilla

linjanopeuksilla. Materiaalilla C oli varsin stabiili tosin keskihajonta mittauksien välillä oli hieman suurempi verrattaessa kahteen muuhun materiaaliin.

11.3.2 Lopputuoteominaisuudet

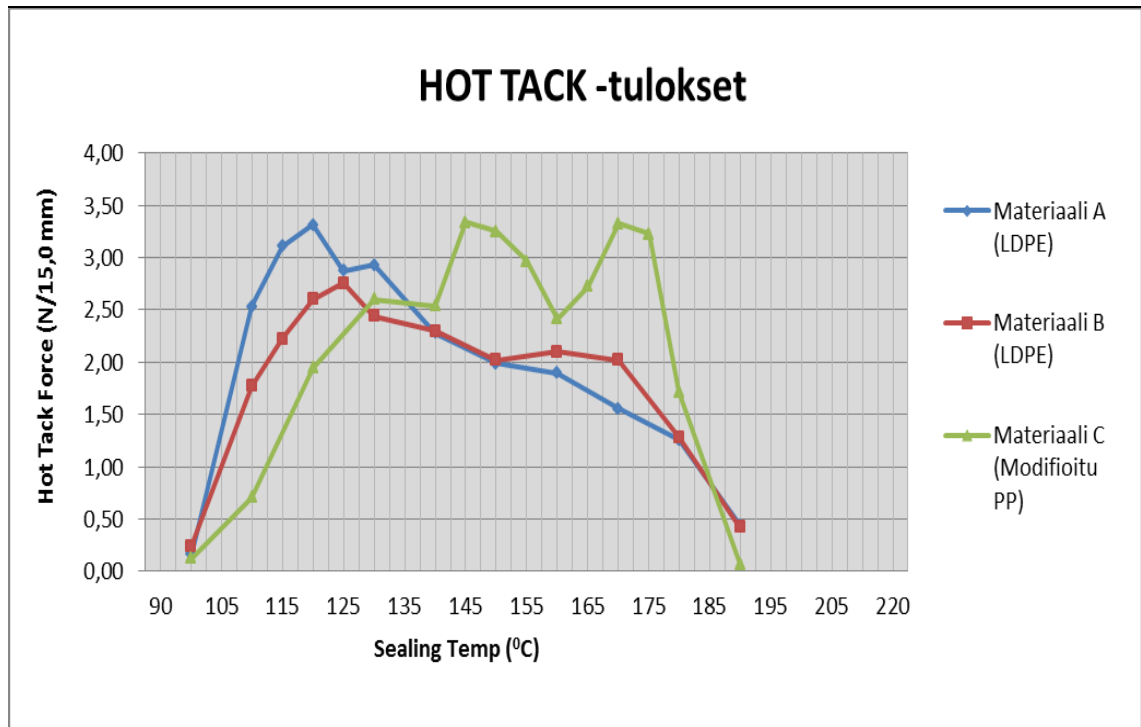
Hapetuskestävyys määryksissä OIT-menetelmällä (Oxidative Induction Time) ei havaittu suuria eroja materiaalien A ja B välillä hapettumishajoamisprosessissa 200°C:ssa. Materiaalilla C:llä oli korkein hapetuskestävyys aika 47,8 minuuttia. Kaikista päällysteistä määritettiin kiteisyys ja sulamislämpötilat. Sulamislämpötila ja kiteisyys katsottiin ensimmäisen sulamisen kohdalta, koska haluttiin tutkia lämpöhistorian vaikutus ja verrattiin sitä granulaateista tehtyihin analyyseihin.

Tuloksista nähdään materiaalin A ja materiaalin B sulamislämpötilat ja kiteisyydet juuri-kaan poikkea toisistaan. Korkein sulamislämpötila ja kiteisyys ovat materiaali C:llä, joka poikkeaa näistä kahdesta materiaalista jo rakenteensa takia. Päällysteiden kiteisyydet 1.sulamisen kohdalla ovat matalampia, kuin granulaateista mitatut kiteisyydet. Tulokset on esitetty taulukossa 21.

Taulukko 21. OIT, sulamislämpötila ja kiteisyys päällysteestä optimilämmöissä.

Tuote	Sulamislämpötila / °C	Kiteisyys / %	OIT (O ₂ , 200°C) / min
Materiaali A (LDPE)	107,9	34,4	0,6
Materiaali B (LDPE)	108,3	31,0	0,6
Materiaali C (modifioitu PP)	161,8	35,4	47,8

Kaikille materiaaleille määritettiin kuumen sauman lujuus eli Hot tack-arvot koepisteestä 20 g/m², 100 m/min. Alusratana käytettiin 70 mm Kraft paperia. Tavoitteena on kehittää materiaaleja, jotka saumautuisivat mahdollisimman alhaisissa lämpötiloissa ja joiden hot tack-käyrässä olisi mahdollisimman suuri saumasikkuna. Saumasikkuna kuvaa käyrällä sitä lämpötila-aluetta, jolla sauman lujuus on riittävän suuri. Hot tack-mittauksista piirrettiin käyrät (kuva 23), joista näkyy jokaisen materiaalin sauman voima (N) lämpötilan (°C) funktiona.



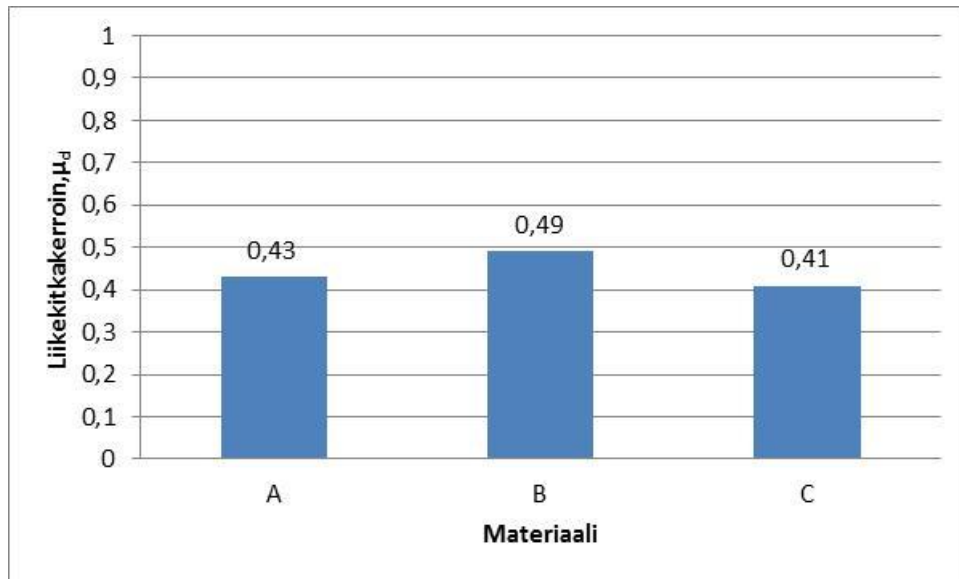
Kuva 23. HOT TACK-tulokset.

Tuloksien perusteella voidaan todeta, että materiaali A:n saumausalue on kapein. Materiaalin C kohdalla saumausalue on suhteellisen lähellä muita materiaaleja, huolimatta isosta erosta sulamis- ja pehmenemispisteiden välillä.

Kitkakertoimet määritettiin 20 g/m^2 , 100 m/min koepisteestä. Kitkakertoimet määritettiin päällyste vastaan päällyste. Laite ilmoitti sekä liike-, että lepokitkan. Kuva 24 esittää kaikkien tutkittavien materiaalien liikekitkakertoimet. Liikekitkakertoimet μ_d , laskettiin kaavalla 3 käyttäen keskimääräistä käyrän lukemaa (liikekitkamittausten keskiarvo), joka saatiin liukumisen aikana.

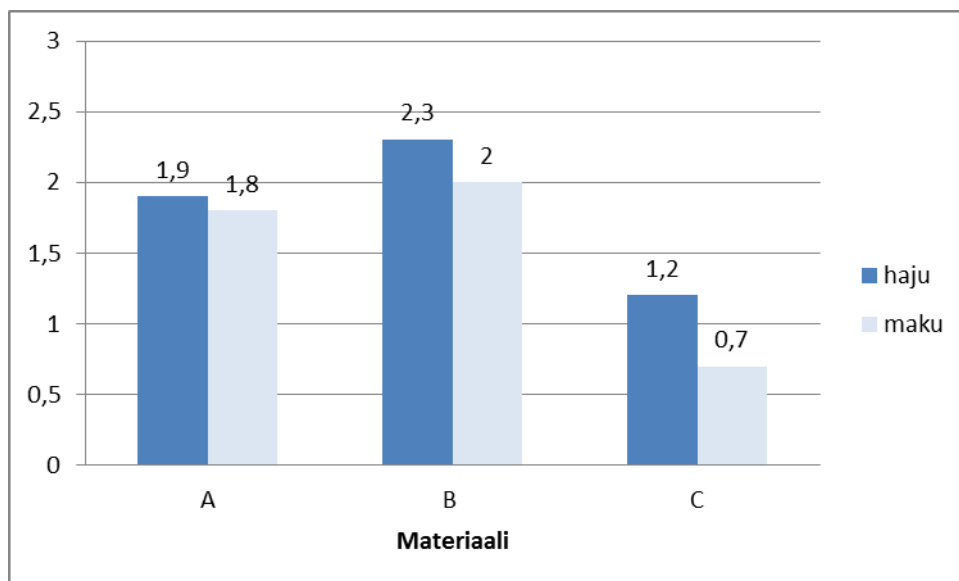
$$\text{Liikekitkakerroin, } \mu_d = \frac{\text{Keskimääräinen asteikonlukema (N)}}{\text{Kelkanpaino (kg)} \times 9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}} \quad (3)$$

Kitkakertoimen määrittäminen on tärkeä tieto, jotta materiaali olisi ajettavissa sujuvasti suurilla nopeuksilla esimerkiksi pakkauslaitteissa. Kun kitkakerroin on alle 1, pinnat liukuvat toisiinsa nähden. Ykköstä suuremmat arvot indikoivat pintojen blokkautumisesta toisiaan vasten. Kitkakerroin yleensä polyeteenillä korreloi tuotteen tiheyden kanssa.



Kuva 24. Materiaalien liikeitkakerroimet.

Haju- ja maku määritykset tehtiin käsittelemättömistä näytteistä ($40 \text{ g/m}^2, 100 \text{ m/min}$), tulokset on esitetty kuvassa 25. Arviointi tapahtui pisteasteikolla 0-3.



Kuva 25. Haju- ja makutulokset päällystystuotteista.

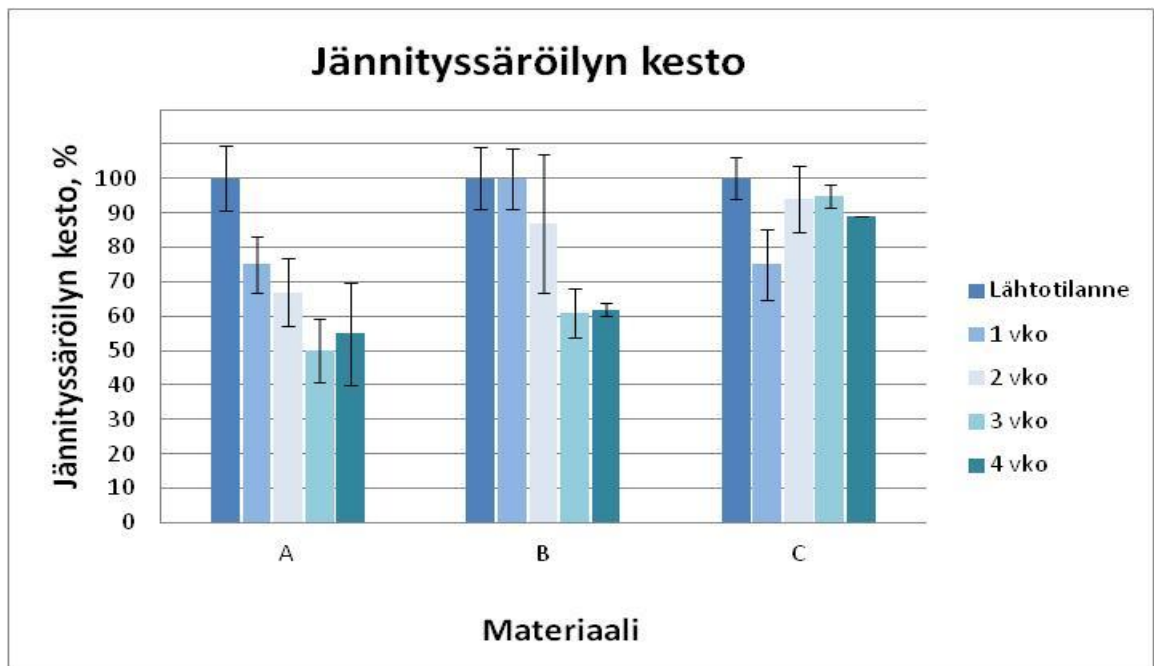
Kuvaajasta 24 nähdään hajutuloksien perusteella, että menetelmän mukaan materiaalien A ja C sekä materiaalien B ja C välinen ero on tilastollisesti erittäin merkitsevä. Materiaalien A ja B välinen ero menetelmän mukaan on tilastollisesti melkein merkitsevä. Makutuloksista nähdään, että menetelmän mukaan materiaalien A ja C sekä mate-

riaalien B ja C välinen ero on tilastollisesti erittäin merkitsevä. Materiaalien A ja B välinen ero ei ole tilastollisesti merkitsevä.

Jännityssäröilyn kestolla (ESCR) mitattiin muovien kemiallisen jännityksen sietokykyä pinta-aktiivisessa väliaineessa. Tulokset on esitetty kuvassa 26. Strain at break-arvo kertoo jännityssäröilystä ja tämä arvo saatiin suoraan laitteesta.

$$\text{RSD, \%} = \frac{S}{\bar{x}} \times 100 \quad (4)$$

Tulokset laskettiin prosentteina, kuinka monta prosenttia on jäljellä lähtötilanteeseen verrattuna. Lisäksi tuloksista laskettiin suhteellinen standardipoikkeama (RSD %, Relative Standard Deviation) kaavalla 4.



Kuva 26. Jännityssäröilyn kesto.

Tulosten perusteella voidaan sanoa, että materiaali C:n jännityssäröilyn kesto on parempi kuin materiaalien A ja B. Tulosten arviointiin vaikuttaa menetelmän keskeneräisyys, sillä varsinkin materiaali C:llä oli vetolujuuksissa hajontaa jo nollanäytteessä. Todennäköisesti syy tähän oli näytteiden leikkaus. Yleisesti ottaen tulokset tukevat muilla menetelmillä saatavia tuloksia. Kyseisen analyysin kohdalla on päätetty panostaa menetelmän kehitykseen.

12 Yhteenveto ja johtopäätökset

Ekstruusiopäälylyksessä on paljon muuttuvia tekijöitä. Tällöin referenssimateriaalin merkitys korostuu erityisesti ja varsinkin, kun tuloksia verrataan vanhoihin tuloksiin. Tutkimuksissa käytetty referenssimateriaali on riittävän vakaa ja tunnettu. Aikaisempien mittausten perusteella se on tuottanut toistuvilla testeillä toistettavasti samoja tuloksia ja siten valikoitunut luotettavaksi referenssimateriaaliksi.

Referenssinäytteen aikaisemmat tulokset ovat hyvin dokumentoitu pidemmältä aikaväliltä. Liitteeseen 1 on koottu sekä vanhoja että tässä työssä määritettyjä uusia analyysituloksia. Jos verrataan referenssimateriaalin aikaisempia tuloksia ja tässä työssä saatuja tuloksia pitää ottaa huomioon, että näiden välissä Beloit-päälylystyslinjalla on tehty useita peruskorjauksia. Muun muassa suutin ja jäähdystystela on uusittu. Beloit-linjan uusi suutin vaikuttaa neck-in / draw down tasapainoon. Myös testimenetelmien olosuhteissa on eroja.

Tulosten perusteella voitiin tehdä johtopäätös, että Borealis AG:n tubulaariprosessilla kehittämä LDPE käyttäytyy hyvin ekstruusiopäälylyksessä. Sen prosessoitavuus sekä muut lopputuoteominaisuudet ovat verrattavissa autoklaaviprosessilla valmistettuun LDPE:hen.

Tuote on lanseerattu markkinoille ja tässä insinööriyössä tuotettuja tuloksia on käytetty tukimateriaalina teknisissä asiakaskeskusteluissa. Tuotteella on jo useampia vakituksia käyttäjiä Borealis AG:n asiakaskunnassa.

Lähteet

- 1 Järvinen, Pasi. 2008. Uusi muovitieto. Porvoo: WS Bookwell Oy.
- 2 Ylänen, Tomi. 1996. Eri esikättelymenetelmien vaikutus adheesioon ekstruusiopäällystyksessä. Diplomityö. Tampereen Teknillinen korkeakoulu.
- 3 Laiho, Erkki. 2006. Packaging Polymers - their manufacturing and properties. Borealis Polymers
- 4 Seppälä, Jukka. 2008. Polymeeritekniikan perusteet. Helsinki: Hakapaino Oy.
- 5 Rajala, Hanna. 2008. Polypropylene's adhesion in extrusion coating. Master of Science Thesis. Tampereen Teknillinen Yliopisto.
- 6 Karhuketo, H., Seppälä, M. J., Törn T. & Viluksela, P. 2004. Paperin ja kartongin jalostus, Kemiallinen metsäteollisuus 3. Jyväskylä: Gummerus kirjapaino Oy.
- 7 Kurri, V., Malén, T., Sandel, R & Virtanen, M. 2002. Muovitekniikan perusteet. Helsinki: Hakapaino Oy.
- 8 Kuusipalo, J. 2008. Papermaking science and Technology: Paper and Paperboard Converting. Jyväskylä: Gummerrus Oy.
- 9 Laiho, Erkki. 1995. Ekstruusiopäällystysmuovit paperin ja kartongin jatkojalostuksessa. Polymeeritekniikan perusteet-kurssi. Borealis.
- 10 Nummilla-Pakarinen, Auli. 2014. Borealis.
- 11 Kuusipalo, J. Laiho, E. Penttinen, T. Savolainen, A. 1998. Extrusion coating and product applications. In: Paper and paperboard converting. Fapet
- 12 Lammi, Mika. 2010. Behaviour of Polypropylene in Extrusion Coating. Master of Science Thesis. Tampereen Teknillinen Yliopisto.
- 13 Borealis Plastomers. 2010. Verkkodokumentti. Borealis AG. <<http://www.borealisgroup.com/plastomers/>>. Luettu 21.11.2013.
- 14 Tynys, A., Väänänen, M. 2011. PE-structure property relationship. Power Point presentation. Borealis Polymers Oy. Luettu 10.4.2014
- 15 Borealis A/S. 2006. Borealis Low Density Polyethylenes for Extrusion coating. Borealis publication.

- 16 ISO 11357-1. 2009. Plastics- Differential scanning calorimetry (DSC) – Part 1: General principles
- 17 ISO 306. 2013. Plastics - Thermoplastic materials - Determination of Vicat softening temperature (VST).
- 18 ISO 1133-1.2011. Plastics-Determination of the melt mass -flow- ate (MFR) and the melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastics.
- 19 Tanner, Juha. 1992. Haaratuneisuuden vaikutus polyeteenin reologisiin ominaisuuksiin. Diplomityö. Espoon Teknillinen korkeakoulu.
- 20 Aho, Johanna. Reologian merkitys polymeerin sulatyöstössä. Verkkodokumentti. Tampereen Teknillinen Yliopisto.
<https://www.tut.fi/ms/muo/polyko/.../JA_POLYKO.pdf>Luettu 5.5.2014
- 21 ISO1183-1 / Method A. Plastics - Methods for determining the density of non-cellular plastics - Part 1: Immersion method, liquid pyknometer method and titration method
- 22 ISO 527-1.2012. Plastics-Determination of tensile properties Part.1: General principles.
- 23 ISO868.2003.Plastics and ebonite – Determination of indentation hardness by means of a durometer (Shore hardness).
- 24 Borealis BTM14904. 2014. Kihartuman mittaus päällystetystä tuotteesta. Borealis internal test method.
- 25 Borealis BTM14900. 2010. Päällysteen massan määrittäminen (Pintapaino). Borealis internal test method.
- 26 Borealis BTM14921. 2010. Sulan muovin vetonopeuden mittaus vakiopäällystemäärällä. Borealis internal test method.
- 27 Borealis BTM14922. 2010. Minimipäällystemäärän mittaaminen (DD1). Borealis internal test method.
- 28 Borealis BTM14920.2010. Kurouman mittaus “Neck-in”. Borealis internal test method.
- 29 Abdelbary, Elsayed M. 2003. Handbook of Plastics Films. Shrewsbury UK: Rapra Technology
- 30 ISO 8295. 1995. Plastics - Film and sheeting - Determination of the coefficients of friction

- 31 Serway R.A.1996.Physics for scientists and engineers. 4 painos. USA: Cengage learning.
- 32 ASTM D1693. 2013. Standard Test Method for Environmental Stress-Cracking of Ethylene Plastics.
- 33 ISO 6658. 2006. Sensory analysis-Methodology-General guidance.
- 34 Tiensuu, V. 2005. Tuotteistaminen tutuksi. Vaajakoski: Gummerus Kirjapaino Oy
- 35 Kotler, P. & Armstrong, G. 2012. Principles of Marketing. 14. painos. Boston: Pearson Prentice Hall.
- 36 Ehder, Tapio. 2005. Kemian metrologian opas. MIKES.
<http://www.finans.fi/documents/upload/j6_05_b5_nettiin.pdf> Luettu: 1.4.2014

Vanhat ja uudet testitulokset referenssimateriaalille

Grade basic properties	Materiaali A (LDPE) Vanha	Materiaali A (LDPE) Uusi
Granulates analyses		
MFR (2,16 kg/190°C; 230°C_PP) [g/10min]	7,5	7,6
Density [kg/m ³]	920	920
Melting temp. (DSC) [°C]	108	108
Crystallinity [%]	41,6	42,5
Vicat T, °C	92	92
Shore hardness D	44	45
Coating properties		
Crystallinity [%]	38,1	34,4
Pinholes (10g/m ²) [pc/A4]	1	2
Curling (in UG Kraft paper 20 g/m ²) [mm]	18	31
C.O.F. (dynamic/static)	0,62	0,43
Odour-taste [1-3]	1,7 ; 1,5	1,9 ; 1,8
DSC (10°C/min) [°C]	108,6	107,9
Oxidation induction time (200°C) [min]	1,6	0,6
Heat sealing (min. 2,5 N/cm) [°C]	90 (120C:4,1 N/cm)	100 (120C:3,3N/cm)
ADHESION		
UG Kraft (20 gsm, 100 m/min) [1-5, manual]	4	4,5
FILM ANALYSES 40µm (DEMAG cast film)		
Tensile modulus MD, 1% secant [MPa]	132	126
Stress at yield MD (MPa)	n.a.	10
(Strain at yield MD [%])	n.a.	68
Tensile modulus TD [MPa], 1% secant [MPa]	125	113
Stress at yield TD [MPa]	8,5	9
(Strain at yield TD [%])	65	62
Tear Resistance MD (Elmendorf) [N]	1,67	1,28
Tear Resistance TD (Elmendorf) [N]	1,62	1,88
Mechanical properties of 100 µm film		
Secant Modulus 1% (Mpa)	125	120
Stress at yield (Mpa)	10	9
Strain at Break (%)	530	121
Processability data		
Max DD speed, m/min	850	600 (*)
DD2 (10 gsm)	>500	>500
DD2	>500	>500
Neck-in at 200 m/min, mm	64	50 (*)
Film appearance	pretty clear (some gels)	pretty clear (some gels)
Typical settings [°C]	240-290-320-320-320	200-240-290-315-315-315
adapter, pipe	290	285
feedblock	315	315
die	315	315

Melt temperature [°C]	315	315
Draw down speed [10g/m ²] standard temperature settings (300°C)	>500	>500
Minimum coating weight [g/m ²]	6	3,3
STANDARD - rpm (max.), A, bar		
25 rpm (melt temp)	135 A / 67 bar (297°C)	141 A / 59bar (294°C)
50 rpm	182 / 95 (297°C)	187 / 87 (294°C)
100 rpm	253 / 137 (293°C)	254 / 125 (293°C)
200 rpm	317 / 195 (291°C)	324 / 181(293°C)
250 rpm		349 / 198(293°C)

(* Beloit-linjassa on uusi suutin, joka vaikuttaa neck-in - drawn down tasapainoon

Pintapainot päällystystuotteista

Materiaali A (LDPE) (10 gsm, 600 m/min)	Materiaali B (LDPE) (10 gsm, 450 m/min)	Materiaali C (modifioitu PP) (10 gsm, 200 m/min)
0,110	0,106	0,109
0,111	0,104	0,108
0,108	0,105	0,102

0,107	0,101	0,099
0,108	0,103	0,094
0,103	0,106	0,095

0,112	0,114	0,104
0,112	0,110	0,102
0,111	0,110	0,102

0,109	0,105	0,098
0,108	0,107	0,100
0,107	0,104	0,097

0,108	0,104	0,124
0,107	0,108	0,130
0,106	0,102	0,133

keskiarvo	0,108	0,106	0,106
keskhajonta	0,002	0,003	0,012