

TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Kemiantekniikka

Opinnäytetyö

Anette Linnamaa

STANDARDIN MUKAISEN PISTOLUJUUSTESTAUSMENETELMÄN SOVELTUVUUDEN SELVITYS ELINTARVIKEPAKKAUSKALVOILLE

Työn ohjaaja
Työn teettäjä
Tampere 2007

FM Raija Hanhi
BEMIS Valkeakoski Oy, valvojana DI Merja Savola

Tiivistelmä

Elintarviketeollisuuden käyttöön menevät pakkauskalvot muodostuvat yleensä useista kerroksista. Usealla kerroksella ja eri muovien yhdistelmillä kalvoihin saadaan räätälöityä erilaisia ominaisuuksia käyttötarkoituksen mukaan. Kalvot sisältävät puhtaan polymeerin lisäksi erilaisia lisäaineita (muovi = polymeeri + lisäaine/et), joita tarvitaan prosessoinnissa ja parantamaan kalvon ominaisuuksia. Tyyppillisimmät muovikalvojen valmistusmenetelmät ovat taso- ja puhalluskalvon valmistus.

Kalvojen laatua valvotaan erilaisilla mekaanisilla ja kemiallisilla laboratoriokokeilla. Pistolujuuden määrittäminen on mekaaninen koe, jossa kalvon pintaan kohdistetaan pistemäinen voima. Kokeessa mitataan kalvon rikkoutumiseen tarvittava voima newtoneina [N] eli pistolujuus. Pistolujuus on tärkeä arvo kuvaamaan tuotteen kestävyyttä. Käytännön tilanteissa tuotetta suojaava pakkaus altistuu iskuille ja kolhuille, ja sen on kestävä ehjänä kulku tuotantolaitoksesta kuluttajalle.

Työn tarkoituksena on ollut etsiä standardin mukainen pistolujuuden testausmenetelmä ja selvittää sen soveltuvuus Bemis Valkeakoski Oy:n valmistamille tuotteille. Yritys haluaa korvata nykyisen pistolujuuden mittausmenetelmän standardiin perustuvalla menetelmällä, jotta tulosten luotettavuus niin yrityksen kuin sen asiakkaidenkin keskuudessa paranisi.

Uuden menetelmän testaukseen valittiin edustava joukko Bemis Valkeakoski Oy:n valmistamista tuotteista. Valituille tuotteille tehtiin pistolujuuskokeet. Mittauksia kertyi kaikkiaan noin 1500. Mittaustulokset koottiin taulukoihin, ja niiden avulla piirrettiin erilaisia kuvaajia ja diagrammeja tuloksia havainnollistamaan. Tulosten perusteella menetelmä soveltuu otettavaksi käyttöön Bemis Valkeakoski Oy:ssä. Piirrettyjen kuvaajien avulla voidaan määrittää pistolujuuden arvoja myös sellaisille tuotteille, joille mittausta ei tehty. Kuvaajista saatavat suorien yhtälöt helpottavat pistolujuusarvojen päivityksessä uutta menetelmää vastaavaksi.

TAMPERE POLYTECHNIC

Chemical Engineering

Linnamaa, Anette

Engineering Thesis

Thesis Supervisor

Commissioning Company

March 2007

Keywords

Implementing the standard-based puncture resistance test on the flexible packaging materials

65 pages, 3 appendices

Raija Hanhi (MSc)

Bemis Valkeakoski Oy. Supervisor: Merja Savola (MSc)

puncture resistance, plastic, polymer, flat film, blown film

Abstract

The packaging films for the food industry needs consist of many layers. It is possible to get different characteristics to films by using several layers and combinations of different plastics. In addition to pure polymer the films include additives. The additives make plastics easier to process and improve characteristics of films. Films are usually made in flat film or blown film line.

The quality of the films is overseen with mechanical and chemical tests. The determination of the puncture resistance is a mechanical test where a probe penetrates the film and the force and the elongation needed to penetrate the film are measured.

The meaning of this thesis is to find a method for the determination of the puncture resistance that conforms to a standard and to test its applicability for the products of Bemis Valkeakoski Oy. The company wants to replace its current test method with standard based method. Therefore the company and its customers would have more reliable results.

To test a new method a quantity of products were chosen to represent the output of Bemis Valkeakoski Oy. The chosen products were tested by using the puncture resistance tests. Measurements piled up circa 1500. The results were collected in to the tables and the charts and diagrams were drawn to illustrate them. The results prove that the tested method can be introduced in Bemis Valkeakoski Oy.

Alkusanat

Aloittaessani opintoja Tampereen ammattikorkeakoulussa kemiantekniikan koulutusohjelmassa päätin, että opintoni tulisivat sisältämään polymeeritekniikkaa. Ennen kuin olin osallistunut kyseiseen aihepiiriin kuuluville kursseille, minulle tarjoutui mahdollisuus työharjoitteluun muovialan yrityksessä Bemis Valkeakoski Oy:ssä kesällä 2005. Harjoittelusta saamani kokemus vahvisti haluani opiskella polymeeritekniikkaa. Opiskelu tuntui harjoittelun jälkeen helpolta, kun samoihin asioihin oli päässyt jo tutustumaan käytännössä. Voinkin vain todeta, että työharjoittelu tukee opiskelua ja antaa arvokasta työkokemusta.

Syksyllä 2006 sain mahdollisuuden tehdä opinnäytetyö polymeeritekniikan aihepiiriin. Bemis Valkeakoski Oy antoi mielenkiintoisen aiheen työhöni pistolajuustestimenetelmän kehittamisestä. Lokakuun alussa pidetyn opinnäytetyön aloituspalaverin jälkeen aika on kulunut kuin siivillä. Loppuvuosi hurautti teorian tiedon etsinnässä ja kirjoittamisessa, ja noin 1500 pistolajuusmittaustakin tuli tehtyä yhtäkkiä. Alkuvuosi 2007 vierähti Exceliä käyttäen ja työtä ”kasatessa”.

Kiitän Bemis Valkeakoski Oy:tä opinnäytetyön aiheesta. Erityisesti tahdon kiittää Merja Savolaa, Mika Kuusela ja Marja Töyrylää, jotka ovat aktiivisesti olleet mukana tässä prosessissa. Kiitokset osoitan myös laboranteille, jotka ovat auttaneet näytteiden kokoamisessa mittauksia varten.

Kiitos opinnäytetyöni kokonaisvaltaisesta ohjaamisesta kuuluu Tampereen ammattikorkeakoulun lehtori Raija Hanhelle.

Tampereella maaliskuussa 2007

Anette Linnamaa

SISÄLLYS

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

ALKUSANAT

SANASTOA.....	6
1 JOHDANTO	9
2 BEMIS VALKEAKOSKI OY	10
3 YLEISTÄ MUOVEISTA	11
3.1 Polymeerien rakenteet	11
3.2 Polymeerien valmistus.....	13
3.2.1 Raaka-aineet	13
3.2.2 Kondensaatiopolymerointi	14
3.2.3 Additiopolymerointi.....	15
3.3 Muovien lisäaineet.....	16
3.4 Muovien jaottelu.....	18
3.4.1 Jaottelu rakenteen ja muovattavuuden mukaan	18
3.4.2 Jaottelu käytön mukaan.....	18
4 KALVOISSA KÄYTETTÄVIEN MUOVIPOLYMEERIEEN OMINAISUUKSIA KÄYTÖN KANNALTA	20
4.1 Ominaisuuksiin vaikuttavia tekijöitä	20
4.2 Polyeteen PE	21
4.3 Polypropeeni PP	23
4.4 Polyamidi PA	24
4.5 Polyeteenitereftalaatti PET	25
5 KALVON VALMISTUS.....	26
5.1 Muoviraaka-aineiden varastointi ja siirtotekniikat.....	26
5.2 Ekstruuderit	27
5.3 Tasokalvon valmistus	31
5.4 Puhalluskalvon valmistus.....	35
6 PISTOLUJUUDEN MÄÄRITYS MONIKERROSKALVOISTA.....	39
6.1 Laite	39
6.2 Pistolujuuden testausmenetelmät	41
6.2.1 Nykyinen ja uusi menetelmä	41
6.2.2 Muita menetelmiä	47
7 PISTOLUJUUSMITTAUSTEN TULOKSET JA NIIDEN KÄSITTELY	50
7.1 Nopeuden valinta.....	50
7.2 Varsinaiset mittaukset.....	55
7.2.1 Paksuuden ja pistolujuuden välinen yhteys.....	56
7.2.2 Energian ja pistolujuuden välinen yhteys.....	58
7.2.3 Nykyisen ja uuden menetelmän tulosten vertaaminen toisiinsa	61
8 JOHTOPÄÄTÖKSET	62
LÄHTEET.....	64
LIITTEET	

SANASTOA

Adapteri

Sovittava lisälaite ekstruuderin ja suuttimen välissä /6, s. 15; 3, s. 102/.

Alifaattinen

Orgaanisen yhdisteen hiiliatomit muodostavat suoria tai haarautuneita ketjuja /5, s. 12/.

Alisyklinen

Orgaanisen yhdisteen hiiliatomit muodostavat rengasmaisia rakenteita /5, s. 12/.

Aromaattinen

Orgaaninen yhdiste sisältää bentseenirenkaan, joka on hiiliatomien muodostama kuusikulmainen rengas /5, s. 120/.

Barrier

Muovikalvon barrier-ominaisuudella tarkoitetaan, että kalvossa on sulkukeros/kerroksia, jolloin kalvo on esim. neste- tai kaasutiivis /3, s. 214/.

Dispergointi

Sana tarkoittaa sekoittamista tai levittämistä; nesteen pintajännityksen alentamista. Dispersiossa aineet ovat sekoittuneet tasaisesti toisiinsa eli seos on homogeeninen. /10, s. 194./

Emulsio

Kolloidinen eli hyytelömäinen liuos tai nestepisarat ovat sekoittuneet karkeasti toiseen nesteeseen. Pysyvät emulsiot sisältävät tiettyjä liuenneita aineita, esim. saippuaa, liivatetta tms., jotka estävät liukenemattomia hiukkasia liittymästä yhteen suuremmiksi partikkeleiksi. /10, s. 223./

Hartsit

Kasvieritteitä, jotka ovat kiteytymättömiä, kiinteitä tai nestemäisiä. Hartsit ovat usein sekoittuneet eteerisiin öljyihin tai terpeeneihin (hiilivety), joiden haihtuessa hartsi kovettuu. Hartseissa on runsaasti hiiltä ja vetyä, mutta vähän happea. Ne eivät ole vesiliukoisia, mutta liukenevat moniin liuottimiin. /10, s. 315, 1056./

Initiaattori

Aine, joka käynnistää kemiallisen reaktion /5, s. 313/.

Ionomeeri

Polymeeri, jonka molekyylien välillä on ionisidoksia. Ionisidos muodostuu ionien eli sähköisesti varautuneiden atomien välille. /9, s. 38; 4, s. 73/.

Katalyytti

Aine, joka nopeuttaa kemiallista reaktiota, mutta ei itse kulu reaktiossa /4, s. 181/.

Laminointi

Kaksi tai useampi kalvo yhdistetään lämmön, sulan muovin, liiman tai adhesiivin ja puristuksen avulla /3, s. 219/.

Miselli

Kun pinta-aktiivisen eli pintajännitystä alentavan aineen pitoisuus vedessä ylittää tietyn tason, muodostuu misellejä eli pieniä kolloidipallosia. Saippuamisellissä saippuamolekyylin lipofiiliset eli rasvahakuiset osat orientoituvat sen keskustaan ja hydrofiiliset osat eli vesihakuiset veteen. /5, s. 264–265./

Muovi

Yhden tai useamman polymeerin ja lisäaineen seos. Voidaan muovata lämmön ja paineen avulla. /16, s. 3./

Pistolujuus

Pistolujuus on voima newtoneina [N], jolla kalvo rikkoutuu, kun kalvon pintaan kohdistetaan pistemäinen voima /19/.

Polymeeri

Suurikokoinen molekyyli eli makromolekyyli, joka on muodostunut pienistä osista/molekyyleistä eli monomeereista kemiallisten reaktioiden kautta /16, s. 2/. Sana polymeeri muodostuu kreikan kielen sanoista poly = useita, meros = osia /14, s. 1/.

Pooliton

Poolittomassa yhdisteessä atomien varaukset kumoavat toisensa ja yhdiste on varaukseltaan neutraali /5, s. 36/.

Muovien lyhenteitä /7, s. 15–24/

ABS	akryylnitriili/butadieeni/styreenikopolymeeri
ASA	akryylnitriili/styreeni/akrylaattikopolymeeri
E/BA	eteeni/butyyliakrylaattikopolymeeri
E/VAC	eteeni/vinyyliasetaattikopolymeeri (EVA)
E/VAL	eteeni/vinyylialkoholikopolymeeri (EVOH)
LCP	nestekidepolymeeri
SAN	styreeni/akryylnitriilikopolymeeri
PA	polyamidi
PBT	polybuteenitereftalaatti
PC	polykarbonaatti
PE	polyeteeni
PEEK	polyeetterieetteriketoni
PE-HD	suuritiheksinen polyeteeni
PE-HMW	korkean moolimassan polyeteeni
PE-LD	pienitiheksinen polyeteeni
PE-LLD	lineaarinen pienitiheksinen polyeteeni
PE-MD	keskitiheksinen polyeteeni
PE-UHMW	ultrakorkean moolimassan polyeteeni
PE-X	silloitettu polyeteeni
PET	polyteenitereftalaatti
PMMA	polymetyylimetakrylaatti
POM	polyoksimeteeni, polyasetaali, polyformaldehydi
PP	polypropeeni
PS	polystyreeni
PS-E	paisutettu polystyreenivaaho, solu(stettu) PS
PSU	polysulfoni
PTFE	polytetrafluorieteeni
PVC	polyvinyylikloridi

1 JOHDANTO

Opinnäytetyön aihe syntyi Bemis Valkeakoski Oy:n tarpeesta kehittää valmistamiensa elintarvikekalvojen pistolujuustestausmenetelmää. Tarkoituksena oli etsiä so-
piva standardin mukainen menetelmä pistolujuuden testaamiseen ja kokeilla käy-
tännössä sen soveltuvuus ja luotettavuus.

Yrityksen nykyinen pistolujuuden testimenetelmä ei perustu mihinkään standardiin, vaan se on syntynyt yrityksen oman kehitystyön tuloksena. Nykyinen menetelmä halutaan korvata standardiin perustuvalla menetelmällä, koska mittaustulosten luotettavuutta ja oikeellisuutta halutaan varmentaa. Yritys haluaa, että pistolujuustulokset ovat luotettavia myös heidän asiakkaidensa mielestä. Asiakkaan oletetaan useimmiten kokevan tulokset luotettavimmiksi standardiin perustuvalla kuin standardiin perustumattomalla menetelmällä. Yrityksen on täytynyt selittää asiakkailleen, kuinka tuotteiden pistolujuusarvot on saatu, ja vakuuttaa heidät tulosten luotettavuudesta. Standardin mukaisen menetelmän käyttöönoton myötä asiakkaille riittäisi tieto, mihin standardiin mittaus perustuu.

Työn kokeellisen osan tavoitteena on selvittää, voidaanko uusi standardin mukainen menetelmä ottaa käyttöön pistolujuuden määrittämiseen. Tarkoituksena on keskittyä standardin mukaisella menetelmällä saatavien mittaustulosten analysoimiseen ja niiden vertaamiseen nykyisen menetelmän antamiin tuloksiin. Mittauksissa käytetään monikerroskalvoja, jotka on valikoitu edustamaan yrityksen tuotantoa. Tulosten avulla tehdään johtopäätös menetelmän soveltuvuudesta.

Työn teoriaosuudessa tarkastellaan muoveja ja kalvon valmistukseen liittyviä asioita. Muoveihin ja kalvon valmistukseen liittyvän tiedon on tarkoitus auttaa lukijaa ymmärtämään muovin monipuolisuus raaka-aineena ja antaa tietoa, kuinka päivittäin käsittelemiemme elintarvikepakkausten materiaalit (kalvot, kääreet) valmistetaan. Kokeellisen osan havainnollistamiseksi esitellään ja vertaillaan pistolujuuden mittausmenetelmiä ja käytettäviä laitteita.

2 BEMIS VALKEAKOSKI OY

Bemis Valkeakoski Oy:n emoyhtiö on amerikkalainen Bemis-konserni, joka osti Valkeakosken tehtaan UPM-Kymmeneltä vuonna 2002 /17, s. 9/. Bemis on suurin joustopakkauksia valmistava yritys Amerikassa, ja sillä on toimintaa 58 paikassa 10 maassa. Pakkaustuotteista lähes 2/3 menee elintarviketeollisuuden käyttöön. /20./ Bemis Valkeakoski on osa Bemis Europe Flexible Packaging -yhtiötä /17, s. 9/. Kyseiseen yhtiöön kuuluu kuusi tuotantolaitosta, joista Suomessa, Ranskassa, Belgiassa ja Irlannissa sijaitsee kussakin yksi ja Iso-Britanniassa kaksi tehdasta /21/.

Bemis Valkeakoski valmistaa korkealaatuisia vakuumi- ja suojakaasupakkauskalvoja elintarviketeollisuuden käyttöön. Kalvot menevät lihan, juuston, kalan, leipomotuotteiden ja valmisruokien pakkaamiseen. /21./ Tuotteet ovat monikerroskalvoja, joihin saadaan erilaisia ominaisuuksia asiakkaiden tarpeiden mukaan. Tällaisia ominaisuuksia ovat esimerkiksi kaasutiiveys, pakkausten uudelleen avattavuus, läpinäkyvyys tai lämpökäsittelyn kestävyys. /17, s. 9./ Tuotteiden valmistuksessa käytettävät menetelmät ovat puhallus- ja tasokalvon valmistus, liimalaminointi, ekstruusiopäällystys ja painatus. Erilaisia tuotemerkkejä ovat 7-kerroksinen ICETM-barrier-kalvo, kansimateriaaleihin ja yläratoihin sekä käärintäkoneille soveltuva Opalen, lämmönkestävä ja steriloitava Therm-kalvo, helposti avautuva EZ Peel® -kalvo, lämpömuovaukseen soveltuva lämmönkestävä ja jäykkä Tray-kalvo ja tuotetta myötäileviin pakkauksiin tarkoitettu Skin HB -kalvo. /21./ Tuotteista menee yli 90 % vientiin ja suurimmat käyttäjäryhmät ovat liha- ja juustoteollisuus /17, s. 8/.

3 YLEISTÄ MUOVEISTA

3.1 Polymeerien rakenteet

Polymeerien kemialliset koostumukset määräävät muovituotteen ominaisuudet hyvin pitkälle. Koostumusten tunteminen on tärkeää tuotteiden suunnittelussa, valmistuksessa ja korjauksessa, jotta raaka-aineita pystytään käyttämään tehokkaasti ja ympäristöä kuormittamatta. /3, s. 35./

Polymeerit voidaan jaotella alkuperänsä mukaan luonnonpolymeereihin, muunnettuihin luonnonpolymeereihin eli puolisynteettisiin polymeereihin ja synteettisiin polymeereihin. Luonnonpolymeerejä esiintyy luonnossa ja niitä ovat mm. selluloosa, tärkkelys, proteiinit ja useat luonnonhartsit. Puolisynteettiset polymeerit valmistetaan luonnonpolymeereistä kemiallisella käsittelyllä. Esimerkkinä niistä ovat mm. selluloosanitraatti, selluloosa-asettaatti ja kaseiinimuovi. Synteettiset polymeerit valmistetaan kemianteollisuuden polymerointiprosessissa, jossa monomeerit liitetään yhteen makromolekyyleiksi. Synteettisiä polymeerejä ovat esim. PE, PP ja PVC, jotka ovat nykyisin eniten käytettyjä muovityyppejä. /7, s. 6./

Polymeerit voidaan jaotella myös niiden koostumuksen mukaan. Suurin osa polymeereistä rakentuu hiili-, vety-, typpi- ja/tai happiatomeista. Orgaanisten polymeerien runko sisältää hiiliatomeja. Epäorgaanisten polymeerien runko ei sisällä hiiltä, kuten silikoneissa, mutta sivuryhmissä hiiliatomeja voi esiintyä. /7, s. 6./

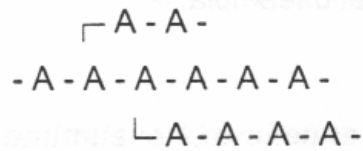
Homopolymeerit

Homopolymeeri on polymeeri, joka on muodostunut vain yhdestä lähtöaine- eli monomeerilajista. Homopolymeerin rakenne voi olla lineaarinen, haaroittunut tai silloittunut. Lineaarisen homopolymeerin rakenne on ketjumainen (kuva 1 a). Kuvan 1 b-kohta esittää haaroittuneen ja c-kohta silloittuneen homopolymeerin rakennetta. Jälkimmäisessä monomeerimolekyylit ovat liittyneet toisiinsa kolmiulotteiseksi verkoksi. /7, s. 7./

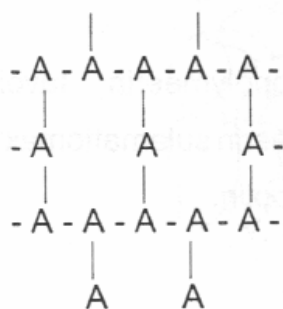
a)



b)



c)

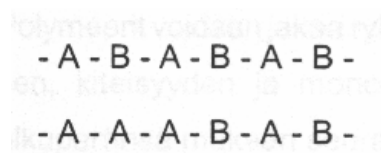


Kuva 1 Homopolymeerit: a) lineaarinen, b) haaroittunut, c) silloittunut; A kuvaa monomeerista muodostunutta rakenneyksikköä /7, s. 7/

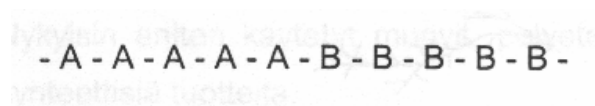
Kopolymeerit

Kun polymeerissä on kahta tai useampaa laatua monomeerejä, kyseessä on kopolymeeri eli sekapolymeeri. Kopolymeeri voi olla lineaarinen, jolloin eri monomeerilajeista muodostuneet rakenneyksiköt voivat vuorotella tai olla epäsäännöllisesti toisiinsa nähden (kuva 2 a). Haaroittuneen kopolymeerin rakenne vastaa haaroittunutta homopolymeeriä. Sen runko ja haarat sisältävät eri monomeerilajien muodostamia rakenneyksiköitä. Segmenttipolymeerissä, jota nimitetään myös lohkokesekopolymeeriksi tai blokkipolymeeriksi, monomeerit muodostavat pitkiä molekyylin osia eli segmenttejä (kuva 2 b). Yhdessä molekyyllissä segmenttejä voi olla kaksi tai useampia. Kun yhdestä monomeerilajista syntyneeseen runkoon liittyy toisen monomeerin muodostamia haaroja, kyseessä on oksapolymeeri (kuva 2 c). Silloittunut kopolymeeri muodostaa kolmiulotteisen verkon silloittuneen homopolymeerin tavoin. /7, s. 8./

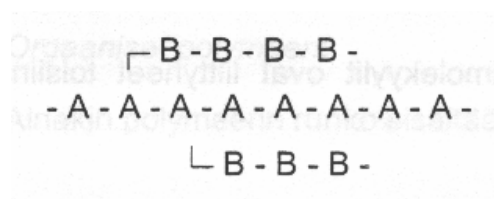
a)



b)



c)



Kuva 2 Esimerkkejä kopolymeerien rakenteista: a) lineaarinen, b) segmenttipolymeeri, c) oksaspolymeeri /7, s. 8/

3.2 Polymeerien valmistus

3.2.1 Raaka-aineet

Suurin osa muoviksi käytettävien polymeerien raaka-aineista on peräisin raakaöljystä. Siitä eristetään tarvittavat aineet tai pilkotaan pienimolekyylisiksi yhdisteiksi. Tällaisia yhdisteitä ovat mm. eteeni, propeeni ja buteeni. Näistä yhdisteistä voidaan sitten valmistaa polymeerejä (polyeteeni, polypropeeni) polymerointireaktioilla. Myös kivihiilestä pystytään saamaan suunnilleen samanlaisia polymeroituvia aineita kuin raakaöljystä. /7, s. 103./

Vaikka muovien valmistukseen ei kulu öljyä kuin muutama prosentti sen kokonaiskäytöstä, öljylle on alettu etsiä vaihtoehtoja. Tällaisen kehittelyn tuloksena ovat syntyneet ns. biohajoavat muovit. Niiden raaka-aineena käytetään mm. maitoa (kaseiini), sokeria (glukoosi) ja rypsiöljyä. /3, s. 16./

Muovien raaka-aineiden hintoihin öljyn hinta ei vaikuta niin paljon kuin esimerkiksi polttoaineisiin. Muilla tekijöillä, kuten valmistusprosessilla ja tuotantomäärillä, on suurempi vaikutus kustannuksiin. Esimerkiksi PE ja PVC ovat edullisempia

kuin PC ja PET, vaikka niihin kaikkiin on käytetty suunnilleen sama määrä öljyä.
/8, s. 13./

Synteettisiä polymeerejä valmistetaan monomeereista eli pienimolekyyllisistä aineista. Monomeerejä liitetään toisiinsa erilaisten reaktiotyyppien mukaisesti. Kahdessa seuraavassa luvussa on esitetty kyseiset polymeroitumistavat. /7, s. 103./

3.2.2 Kondensaatiopolymerointi

Kondensaatiopolymeerit muodostuvat yleensä askelpolymeroitusmekanismilla /7, s. 104/. Askelpolymeroinnissa polymeerimolekyyli kasvaa vaiheittain /16, s. 2/. Monomeerin funktionaalinen eli reagoiva ryhmä reagoi toisen monomeerin tai kasvavan polymeeriketjun kanssa /7, s. 104; 5, s. 14/. Tällä mekanismilla polymeerin koko kasvaa hitaasti, joten polymeroituminen on helppo keskeyttää pienpolymeeriasteelle /7, s. 104/.

Kondensaatiopolymeraatiossa monomeerien liittyessä yhteen liittymiskohdasta lohkeaa pois jokin pienimolekyylinen yhdiste, kuten vesi. Reaktiota ei tapahdu hiiliatomin, vaan esim. happi- tai typpi-atomin avulla. /3, s. 26./ Tyypillisiä kondensaatiopolymeerejä ovat polyesterit ja polyamidit. Kondensaatiopolymeerejä ovat myös sellaiset polymeerit, joissa liittyminen tapahtuu funktionaalisten ryhmien välityksellä, mutta sivutuotteita ei synny. Esimerkki tällaisesta ovat polyuretaanit. /7, s. 105–106./

Polymerointi voi tapahtua korkean tai matalan lämpötilan menetelmällä. Korkean lämpötilan polymeroinnissa sivutuote, esim. vesi, poistetaan käyttämällä korkeata lämpötilaa (>200 °C), sekoitusta ja alipainetta. Matalan lämpötilan polymerointireaktiot tapahtuvat nopeasti ja palautumattomasti jopa huoneen lämmössä. Polymeroinnit suoritetaan liuoksessa tai rajapintapolymerointina. Rajapintapolymeroinnissa lähtöaineet liuotetaan kahteen toisiinsa liukenemattomaan nesteeseen ja reaktio tapahtuu nesteiden rajapinnassa. /7, s. 106./

3.2.3 Additiopolymerointi

Additiopolymeerit muodostuvat ketjupolymeroitumalla /7, s. 104/. Mekanismi perustuu monomeerin sisältämiin hiili-hiili-kaksoissidoksiin. Ketjupolymeroinnissa kaksoissidos aktivoidaan initiaattoriyhdisteillä, jonka jälkeen tähän aktivaatiokeskukseen liittyy monomeeri toisensa perään. Myös sellaiset yhdisteet ovat ketjuuntuvia, joissa kaksoissidos sitoo hiiltä ja jotakin heteroatomia, kuten happea, typpeä ja rikkiä. /16, s. 3./ Polymeerin kasvunopeus on suuri verrattuna askelpolymeroitumiseen /7, s. 104/.

Additiopolymeroinnissa monomeerien liittyessä yhteen ei synny sivutuotteita. Monomeerien kaksoissidokset pystyvät vain harvoin reagoimaan tavallisissa olosuhteissa tai korotetussa lämpötilassa. Tämän vuoksi käytetään initiaattoreita tai katalyyttejä. Joissakin harvoissa tapauksissa initiaattorina voidaan käyttää säteilyä. /7, s. 106–107./ Additiopolymeroinnilla valmistetaan mm. kaikki valtamuoveihin kuuluvat polymeerit, kuten PE, PP, PS ja PVC /3, s. 26/.

Additiopolymeroinnin teknilliset suoritustavat

Massa- eli bulkpolymeroinnissa mukana on vain monomeeri ja initiaattori. Aine on aluksi nestemäistä, mutta reaktion edistyessä se geeliiytyy ja muuttuu lopulta kovaksi. Aine kuumenee reaktiossa vapautuvan lämmön vuoksi, joten polymerointi on suoritettava hitaasti tai ohuina kerroksina, jotta lämpöä poistuisi mahdollisimman tehokkaasti. /7, s. 108./

Liuospolymerointi tapahtuu liuottimessa, johon monomeeri on liukoinen ja initiaattori liukoinen tai liukenematon. Menetelmällä muodostunut polymeeri on myös liukoinen, joten kyseistä liuosta voidaan käyttää sellaisenaan tai polymeeri voidaan eristää siitä saostamalla tai tislamalla liuotin pois. /7, s. 108./

Saostuspolymeroinnissa polymeeri saostuu liuottimesta, ja se voidaan eristää siitä sentrifugoimalla tai suodattamalla. Muuten menetelmä on samanlainen kuin liuospolymerointikin. /7, s. 108./

Emulsiopolymeroinnissa monomeeri dispergoidaan veteen, jossa on emulgoivaa saippuankaltaista ainetta ja veteen liukoista initiaattoria. Monomeerit muodostavat tippoja (läpimitta noin 3 µm), joista irtoaa saippuakerroksen läpi monomeerimole-

kyylejä veteen. Vedessä ne joutuvat kosketuksiin initiaattorin ja saippuamisellien kanssa. Polymeroituminen tapahtuu miselleissä, jotka vähitellen kasvavat pallomaisiksi. Monomeeritipat puolestaan pienenevät ja lopulta häviävät. Muodostuneet polymeeripallot ovat läpimitaltaan vain 0,05–0,2 µm. Saatuja emulsioita voidaan käyttää esim. liimaus- tai pinnoitustarkoituksiin tai polymeeri voidaan eristää ja kuivata niistä. Eristyskäsittelyssä polymeeripallot liitetään yhteen suuremmiksi hiukkasiksi. /7, s. 108./

Suspensiopolymeroinnissa monomeeri, joka sisältää initiaattorin, sekoitetaan dispergoivaa ainetta sisältävään veteen. Polymeroituminen tapahtuu monomeeritipoissa massapolymeroitumisena. Polymeeripallojen läpimitta on 1–3 µm. Vesisuspensioita voidaan käyttää sellaisenaan tai polymeeri eristetään niistä kuten emulsiopolymeroinnissa. /7, s. 109./

Kaasufaasipolymerointi tapahtuu leijukerroksessa, jonka muodostavat hienojakoinen katalyytti, monomeeri, kasvavat polymeerihiukkaset ja lisäaineet. Esimerkiksi polyeteenin valmistuksessa eteeniä ja katalyyttiä syötetään reaktoriin jatkuvasti. Eteeni saa aikaan tarpeellisen virtauksen ja poistaa samalla reaktiossa muodostunutta lämpöä. Vedyllä säädetään molekyylin suuruutta ja esim. 1-buteenilla haarauneisuutta. /7, s. 109./

3.3 Muovien lisäaineet

Muovit sisältävät aina lisäaineita. Muovi määritelläänkin seuraavasti: polymeeri + lisäaine(et) = muovi. Vain harvoja polymeerejä, kuten PE ja PS, voidaan käyttää ilman lisäaineita joissakin sovelluksissa. Kaikissa muissa polymeereissä on oltava vähintään yhtä lisäainetta, jotta ne olisivat teknisesti käyttökelpoisia. Lisäaineita on paljon erilaisia, ja niiden käytön määräävät lopputuotteelta vaadittavat ominaisuudet ja käyttökohteet. Lisäaineilla voidaan mm. helpottaa ja nopeuttaa prosessointia, pidentää muovituotteen käyttöikää, parantaa muovituotteen mekaanisia ominaisuuksia, sään- ja palonkestoa, värjätä muoveja ja alentaa muovituotteen hintaa. /16, s. 126./ Muoviraaka-aineen valmistaja yleensä sekoittaa lisäaineet polymeeriin valmiiksi. Suurempia määriä käytettäessä lisäaineet kannattaa tilata erikseen. /3, s. 27./

Elintarvikepakkauksiin käytettävät muovit eivät saa sisältää myrkyllisiä yhdisteitä, jotka saattaisivat kulkeutua pakkauksesta elintarvikkeeseen. Elintarvikekelpoisuus on siis otettava huomioon lisäaineiden käytössä. Elintarvikekalvoissa yleisimmin käytettäviä lisäaineita ovat antioksidantit, UV- ja lämpöstabilisaattorit, prosessointi-, tartunta- ja antiblock-aineet, kitkaa vähentävät slipit, huurtumisenestoaineet ja värit /22/.

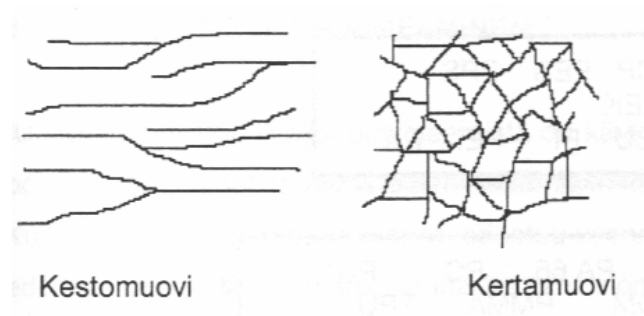
Antioksidanteilla parannetaan polymeerin kestävyttä ilman happea vastaan työstön aikana ja tuotteen käyttöolosuhteissa. Hapettumisessa muovin polymeeriketjut pilkkoutuvat, jonka seurauksena muovin väri muuttuu kellertäväksi tai ruskehtavaksi. Polymeeri voi myös silloittua, mikä aiheuttaa muovin rakenteen haurastumista. Antioksidantit reagoivat polymeerin hajoamisessa muodostuneiden radikaalien kanssa muodostaen reagoimattomia tuotteita /16, s. 127./ UV-stabilisaattorit ehkäisevät auringon UV-valon aiheuttamaa muovin haurastumista ja hajoamista, joka johtuu polymeerin sidosten katkeamisesta tai silloittumisesta /3, s. 29; 16, s. 127/. UV-stabilisaattorit joko absorboivat UV-säteilyn tai reagoivat säteilyn synnyttämien radikaalien kanssa muodostaen reagoimattomia yhdisteitä. Lämpöstabilisaattoreilla voidaan nostaa muovien maksimi työstö- ja käyttölämpötilaa. /16, s. 127./ Prosessointiaineet parantavat muovin prosessoitavuutta parantamalla sen virtausominaisuuksia mm. viskositeettia alentamalla (sisäiset voiteluaineet) /23/. Tartunta-aineita käytetään parantamaan muovikalvojen tarttuvuutta toisiinsa. Slipit ovat voitelevia rasvahappoamideja ja ne vähentävät kitkaa kalvoissa. Niiden käytön haittana on painoväriin ja liiman huono tarttuvuus. Antiblock-aineilla saadaan muovikalvon pinta karhennettua (eri asia kuin kitkakalvo). /3, s. 31./ Huurtumisenestoaineita käytetään estämään vesihöyryn sumuuntuminen kalvon pintaan, jolloin kalvon läpinäkyvyys ei heikkene. Tämä ominaisuus on tärkeä elintarvikekalvoissa, jotka ovat esim. kylmätiskeissä olevien elintarvikkeiden pakkauksina. Muovien värjäys tapahtuu yleensä pigmenteillä /3, s. 31/. Niitä toimitetaan pulvereina, masterbatcheina eli väritiivisteinä ja pastoina. Masterbatchit ovat granulaattimuodossa, joten ne on helppo sekoittaa muovigranulaattien joukkoon /16, s. 131/. Masterbatchien pigmenttipitoisuus vaihtelee 10–80 painoprosenttia. /3, s. 31./

3.4 Muovien jaottelu

3.4.1 Jaottelu rakenteen ja muovattavuuden mukaan

Muovit voidaan jakaa muovausominaisuuksien mukaan kesto- ja kertamuoveihin. Kestomuovit muodostuvat molekyyleistä, jotka ovat pitkiä polymeeriketjuja. Polymeeriketjujen välillä ei ole kemiallisia sidoksia (kuva 3). Kun muovia lämmitetään, molekyylejä yhdessä pitävät voimat heikkenevät, jolloin muovi pehmenee juoksevaksi tai sulaa. Muovia jäädytettäessä molekyyliden väliset voimat vahvistuvat, josta seuraa muovin jähmettyminen. Kestomuoveja voidaan siis muovata lämmön ja paineen avulla useita kertoja. Kestomuoveiksi luokitellaan esim. polyeteeni, polypropeenit ja polyamidit. /7, s. 10./

Kertamuovit valmistetaan nestemäisestä hartsista. Hartsit polymeroidaan muotoilun yhteydessä siten, että sen annetaan reagoida kovetinkemikaalien kanssa. Usein käytetään vielä lämpöä tehostamaan kovettumista eli verkkoutumista. Kun polymeeri verkkoutuu, sen molekyyliketjujen välille syntyy siltoja kemiallisilla sidoksilla (kuva 3). Verkkoutuminen estää polymeeriketjujen liukumisen toistensa ohi eli rakenne jäykistyy. Kun jo kertaalleen polymeroitua kertamuovia lämmitetään, se ei johda muovin pehmenemiseen, vaan kemiallisen rakenteen hajoamiseen. Kertamuovia ei siis voi muovata uudelleen. /16, s. 4./ Kertamuoveista tunnetuimpia ovat tyydyttymättömät polyesterit, epoksihartsit ja fenoli-formaldehydimuovit /7, s. 10/.



Kuva 3 Kesto- ja kertamuovien polymeerirakenteet /7, s. 11/

3.4.2 Jaottelu käytön mukaan

Muovit jaotellaan käytön, hinnan ja erityisominaisuuksien mukaan valtamuoveihin, teknisiin muoveihin ja erikoismuoveihin. Raaka-ainevalmistajat käyttävät yleensä

tätä jaottelutapaa. Kyseinen jakoperuste on jossain määrin häilyvä, joten yhden muovin paikka saattaa olla useammassa ryhmässä tilanteen mukaan. /16, s. 30./

Valtamuovit ovat muoveja, joiden kulutus on huomattavasti suurempaa kuin muiden muovien kulutus maailmalla. Valtamuoveihin kuuluvat polyeteenit (PE-LD, PE-LLD, PE-MD ja PE-HD), polypropeeni (PP), polyvinyylidikloridi (PVC) ja styreenimuovit (PS ja PS-E). Myös polyeteenitereftalaatti (PET) ja akryyliniitriilibutaadienistyreeni (ABS) voidaan luokitella valtamuoveihin niiden kulutusmäärien ja kilohintojen perusteella. Valtamuovien osuus on yli 80 % muovien kokonaiskulutuksesta maailmalla. Valtamuovien käyttö on lisääntynyt, kun muovi on korvannut tuotteissa perinteisesti käytetyt materiaalit. Muoveille on myös kehitetty uusia sovellutuksia. /16, s. 18./ Valtamuoveilla on lukuisia ja laaja-alaisia käyttökohteita. Niitä käytetään mm. kalvoissa, pusseissa, säiliöissä, putkissa, taloustarvikkeissa, tapeteissa, leluissa ja huonekaluissa /16, s. 21–27/.

Teknisiä muoveja käytetään teknisesti vaativammissa kohteissa kuin valtamuoveja /16, s. 31/. Tekniset muovit soveltuvat käytettäväksi metallien tavoin kuormituksen tai rasituksen alaisissa kohteissa, kuten koneiden rakenneosina. Niillä on suuri lujuus, jäykkyys ja muotokestävyys. /7, s. 11./ Ne kestävät myös pitkiä aikoja yli 90 °C:een lämpötiloja. Teknisten muovien osuus on noin 15 % muovien kokonaiskäytöstä. /16, s. 31./ Tärkeimpiä teknisiä muoveja ovat PA, POM, PC, PBT, PMMA ja styreenin kopolymeerit (ABS, ASA, SAN) /7, s. 11/.

Erikoismuoveilla on hyvät mekaaniset ja termiset ominaisuudet. Niiden pitkäaikainen lämmönkesto on yli 140 °C. /16, s. 38./ Niillä on paljon korkeampi hinta kuin muilla muovilaaduilla, koska niitä valmistetaan pieniä määriä. Tiettyihin sovelluskohteisiin niiden ominaisuudet ovat kuitenkin ylivertaisia, jolloin valmistus kannattaa. /7, s. 11./ Erikoismuoveja ovat mm. PSU, LCP ja PEEK /3, s. 17/. Taulukko 1 havainnollistaa valtamuovien, teknisten muovien ja erikoismuovien hintojen välistä eroa.

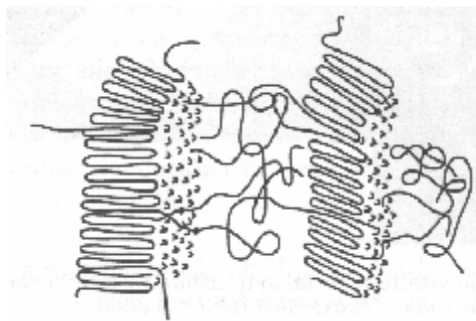
Taulukko 1 Muovien hintoja (2005) /8, s. 12/

Muovi	PE	PS	PET	PA (nylon)	PC	PTFE	PEEK
Hinta (€/kg)	1,30	1,48	1,37	2,43	3,02	11,57	57,03

4 KALVOISSA KÄYTETTÄVIEN MUOVIPOLYMEERIEEN OMINAISUUKSIA KÄYTÖN KANNALTA

4.1 Ominaisuuksiin vaikuttavia tekijöitä

Polymeerimateriaalien ominaisuudet riippuvat molekyyliketjujen rakenteesta (mm. amorfisuus ja kiteisyys) ja ketjujen pituudesta eli polymeerin moolimassasta /16, s. 6/. Kiinteät muovit voivat olla joko amorfisia tai osittain kiteisiä. Amorfisen muovin rakenne on järjestäytymätön. Osittain kiteisessä muovissa polymeerien atomit tai atomiryhmät ovat järjestäytyneet tietyn säännön mukaisesti (kuva 4). Käytännössä rakenteeltaan täysin kiteytynyttä muovia ei saavuteta, mistä nimitys osittain kiteinen tulee. Muovituotteiden valmistuksessa ja käytössä ilmenevät ominaisuudet ja käyttäytyminen ovat selitettävissä amorfisuuden tai kiteisyyden avulla. /3, s. 41./ Yleisesti voidaan sanoa: mitä suurempi muovin kiteisyys on, sitä parempia ovat mekaaniset ominaisuudet, kaasutiiveys, kemiallinen kestävyys ja kovuus ja korkeampia sulamislämpötila ja lämmönkesto. Seuraavat ominaisuudet heikkenevät kiteisyyden kasvaessa: iskulujuus, taipuisuus, jännityssäröilyn kesto ja läpinäkyvyys. /16, s. 6./ Taulukkoon 2 on koottu osittain kiteisten ja amorfisten kestopuovien ominaisuuksia.



Kuva 4 Osittain kiteisen muovin kaaviokuva; laskostuneet polymeeriketjujen osat kuvaavat kiteistä aluetta ja niiden välissä on amorfista aluetta /3, s. 44/

Taulukko 2 Osittain kiteisten ja amorfisten kestopuovien ominaisuuksia /3, s. 44; 16, s. 6/

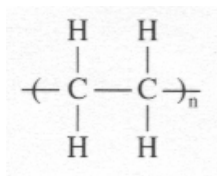
Osittain kiteiset kestopuovit	Amorfiset kestopuovit
hyvä lämmökesto	läpinäkyvä (homopolymeerit)
hyvä kemikaalien kestävyys	huono kemikaalien kestävyys
hyvin kulutusta kestävä	pieni pituuden lämpötilakerroin
pieni kitkakerroin	lujuus voimakkaasti lämpötilasta riippuva
iskuja vaimentava	hyvin staattista kuormitusta kestävä
hyvin dynaamista kuormitusta kestävä	huonosti dynaamista kuormitusta kestävä
vähäinen jännityssäröilyalttius	jännityssäröilyaltis
orientointi mahdollista	orientointi heikkoa
suuri työstö- ja jälkikutistuma	pieni kutistuma

Polymeerimolekyylin moolimassa määritetään laskemalla yhteen molekyyliketjun kaikkien atomien suhteelliset atomimassat /3, s. 38–39/. Polymeroinnissa syntyy erisuuruisia polymeerimolekyyliä, joiden koko voi vaihdella laajalla alueella /7, s. 27/. Tämän vuoksi polymeerien moolimassaa ei voida määrittää tarkasti, joten moolimassa ilmoitetaan moolimassajakauan (pienien ja suurten molekyylien määrä) avulla tai keskimääräisenä moolimassana. Mitä suurempi moolimassa on, sitä parempi on veto- ja iskulujuus, jännityssäröilyn- ja säänkesto ja korkeampi sulamispiste. Viskositeetti kasvaa moolimassan kasvaessa eli pitkäketjuiset polymeerit virtaavat sulina huonosti. Suuriviskoosisia muoveja käytetään ekstruusioprosesseissa. /3, s. 38–39./ Lineaaristen ja haaroittuneiden polymeerien (kestopuovit) moolimassa pystytään vielä määrittämään, mutta verkkoutuneiden polymeerien (kertamuovit) molekyylikoot ovat jo liian suuria määritettäväksi. /7, s. 27./

4.2 Polyeteen PE

Polyeteeni (kuva 5) on eniten käytetty muovi niin Suomessa kuin koko maailmassakin. Polyeteenin päätyypit ovat pienitiheyspolyeteeni PE-LD, jonka erikoismuotoja ovat lineaarinen pienitiheyspolyeteeni PE-LLD ja polyeteenin kopolymeerit E/VAC (eteeni/vinyyliaasetatti), E/VAL (eteeni/vinyylialkoholi) ja E/BA (eteeni/buteeniakrylaatti), keskitiheyspolyeteeni PE-MD ja suuritiheyspolyeteeni PE-HD. Näiden tyyppien lisäksi on vielä erikoislajit, kuten korkean molekyylipainon polyeteeni PE-HMW ja erittäin korkean molekyylipainon polyeteeni PE-UHMW. /16, s. 19–20; 2, s. 20–21./ PE-X on ristisilloitettu polyeteeni, jonka verkkomainen rakenne parantaa useita mekaanisia, termisiä ja kemiallisia ominaisuuksia muihin polyeteeneihin verrattuna. /9, s. 36./ PE-LD:n tiheys on 0,91–0,93 g/cm³. PE-MD:n tiheys on 0,93–0,94 ja PE-HD:n tyypillisesti 0,94–0,97 g/cm³. /2, s. 21, 24./ Eniten

valmistettu polyeteenityyppi on PE-LD. Sen osuus markkinoista on noin 70 %. /9, s. 34./ Elintarvikepakkausten kalvomateriaalina käytetään polyeteenistä yleensä LD- ja HD-laatuja /3, s. 65/.



Kuva 5 Polyeteenin toistuvan yksikön rakennekaava /8/

Polyeteeni on vahan tuntuista ja vettä kevyempää ainetta. Sen mekaaniset ominaisuudet ovat kohtalaiset, mutta kemiallinen kestävyys on lähes erinomainen. Polyeteenin ominaisuudet riippuvat keskimääräisestä moolimassasta, moolimassajakautumasta, molekyylissä olevien haarojen pituudesta ja määrästä. /9, s. 27./ Taulukossa 3 on esitetty, miten polyeteenin kiteisyyden ja moolimassan kasvu vaikuttavat eri ominaisuuksiin.

Taulukko 3 Polyeteenin kiteisyyden ja moolimassan kasvun vaikutus ominaisuuksiin /9, s. 29–30/

Ominaisuus	Kiteisyys kasvaa	Keskimääräinen moolimassa kasvaa
Jäykkyys	kasvaa	kasvaa lievästi
Iskulujuus	alenee	kasvaa
Vetomurtolujuus	ei vaikutusta	kasvaa
Murtovenymä	alenee	kasvaa
Kovuus	kasvaa	kasvaa lievästi
Hauraus	kasvaa	alenee
Pehmenemislämpötila	nousee	ei vaikutusta
Lämmönjohtavuus	kasvaa lievästi	ei vaikutusta
Kaasun läpäisevyys	alenee	alenee lievästi
Jännityssäröily	kasvaa	alenee

Polyeteeni on osittain kiteistä. Jos polymeerimolekyyleissä esiintyy runsaasti pieniä haaroja, ne estävät aineen kiteytymisen ja alentavat näin tiheyttä. Linearisessa polyeteenissä täysin kiteisen osan tiheys on 1,014 ja amorfisen osan 0,84 g/cm³. HD-laaduissa kiteisyyden määrä (70–80 %) on suurempi kuin LD-laaduissa (45–60 %). Täysin lineaarisen polyeteenin kiteisyys voi nousta jopa 95 %:iin. Polyeteenin kemiallinen kestävyys lisääntyy kiteisyyden kasvaessa, mutta kaasujen läpäisevyys puolestaan alenee. Polyeteeni kestää mm. vettä, suolaliuoksia, laimeita happoja ja alkaleja, mutta ei hapettavia happoja. Kaasujen, etenkin vesihöyryn, läpäisyarvot ovat alhaiset. /9, s. 17, 28–33./ Eteeni/vinyylialkoholilla on erinomainen kaasubar-

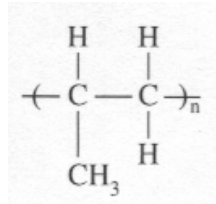
rier-ominaisuus, joten sitä käytetään elintarvikepakkauskalvoissa /25/. E/VAL:lla on myös hyvä saumautuvuus, koska kopolymeroinnin yhtenä perusteena on kalvojen saumautuvuuden parantaminen /3, s. 37/.

Sulaindeksiluku kertoo molekyylien suuruusluokan. Keskimääräisen moolimassan lisäksi siihen vaikuttavat myös molekyylien haaroittuminen ja moolimassajakautuma. Mitä pienempi polymeerin sulaindeksiluku on, sitä vaikeampi on sulatteen työstö ja sitä vahvempia ovat tuotteet. Moolimassajakautumalla on mm. seuraavanlainen vaikutus polyeteenin ominaisuuksiin: pienet molekyylit alentavat useita lujuusominaisuuksia, mutta eivät vaikuta samassa suhteessa sulaindeksilukua suurentavasti. Lujuuden parantamiseksi polyeteenierään sekoitetaan usein pieni määrä suurimolekyyllisempää polymeeriä. /9, s. 28–29./

Jännityssäröily on ilmiö, jossa vedon tai taivutuksen alaiseen kappaleeseen muodostuu murtumiseen johtavia säröjä. Ilmiö nopeutuu huomattavasti, jos kappaleeseen vaikuttaa samanaikaisesti polaarisia orgaanisia liuottimia, pinta-aktiivisia aineita tai alkaleja sisältävää vettä. Säröilytaipumusta vähentävät polyeteenin moolimassan kasvaminen, moolimassajakautuman kaventuminen, kiteisten osien koon pieneneminen ja biaksiaalinen orientointi. /9, s. 32–33./

4.3 Polypropeeni PP

Kiteisyys ja molekyylien koko vaikuttavat polypropeenin (kuva 6) mekaanisiin ominaisuuksiin. Kiteisyyden kasvaessa mm. kovuus ja jäykkyys kasvavat. Polypropeenin kiteisyysaste on 40–60 %, mutta se saadaan nostettua 70 %:iin lämpökäsittelyllä 150 °C:ssa, joka on polypropeenin sulamislämpötila-alueella (150–170 °C). Moolimassan kasvu lisää sitkeyttä, venyvyyttä ja sulatteen jäykkyyttä. Tiheys ja kiteisyydestä aiheutuvat lujuusominaisuudet puolestaan alenevat, koska kiteytyminen vaikeutuu. Polypropeenin tiheys on laadun mukaisesti 0,90–0,91 g/cm³. /9, s. 44–46./

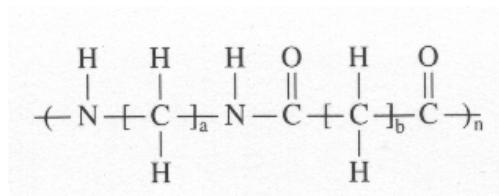


Kuva 6 Polypropeenin toistuvan yksikön rakennekaava /8/

Huoneenlämpötilassa polypropeeni ei liukene liuottimiin, mutta yli 60 °C:ssa aromaattiset ja klooratut hiilivedyt pehmentävät ja paisuttavat sitä. Hapettavat hapot, esim. typpihappo, hajottavat polypropeenin rakenteen. Verrattuna polyeteeniin polypropeenin jännityssäröily on vähäistä. Polypropeeni kestää vähemmän UV-säteilyä ja ilman happea kuin polyeteeni, joten siihen on lisättävä stabilisaattoreita. Sähköneristysominaisuudet ovat polyeteenin kaltaiset. /9, s. 45./

4.4 Polyamidi PA

Polyamidissa (kuva 7) monomeerit ovat liittyneet toisiinsa amidiryhmillä (–CO–NH–). Polyamidien lähtöaineet ovat alifaattisia, alisyklisiä tai aromaattisia, joista tavallisimpia ovat alifaattiset polyamidit. Polyamidin lyhenteen perässä on yksi (yksi lähtöaine) tai kaksi (kaksi lähtöainetta) lukua. Luvun/lukujen suuruudet ilmoittavat lähtöaineiden hiiliatomien lukumäärän. Eniten valmistettuja alifaattisia PA-laatuja ovat PA 66, PA 610, PA 612, PA 6, PA 11 ja PA 12. /9, s. 161–162./ Seuraavassa keskitytään tarkastelemaan alifaattisten polyamidien ominaisuuksia.



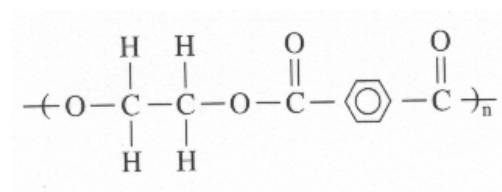
Kuva 7 Polyamidin toistuvan yksikön rakennekaava /8/

Polyamidit ovat ominaisuuksiltaan kovia, sitkeitä, joustavia ja kulutusta kestäviä. Polyamidin kiteisyysasteen noustessa mekaaniset ja sähköneristysominaisuudet sekä kulutuskestävyys paranevat ja veden imeytyminen ja kaasujen läpäisevyys alenevat. Esimerkiksi PA 66:n maksimikiteisyys on 50 % ilman orientointia. Kun amidiryhmien välissä olevat hiilivetyosat pitenevät, sulamis- ja taipumislämpötilat, vetolujuus ja veden imeytyminen alenevat ja iskulujuus ja venymä kasvavat. Ve-

dellä on merkittävä vaikutus polyamidin ominaisuuksiin. Se lisää PA-muovin sitkeyttä ja joustavuutta, mutta alentaa vetolujuutta ja sähköneristysominaisuuksia. PA 66 ja PA 6 imevät enemmän vettä kuin PA 11 ja PA 12, koska niillä on lyhyemmät hiilivetyosat. Polyamidit kestävät hyvin liuottimia ja polttonesteitä. Ne liukenevat mm. muurahais- ja etikkahappoon. Polyamideissa ei esiinny jännityssäröilyä. Auringonvalo ja kuumat säilytysolosuhteet vahingoittavat polyamideja, joten niihin on lisättävä stabiloivia lisäaineita. /9, s. 165–167./

4.5 Polyeteenitereftalaatti PET

Polyeteenitereftalaatti on osittain aromaattinen polyesteri (kuva 8). Sitä valmistetaan dimetyylitereftalaatista ja eteeniglykolista. /9, s. 139./ PET:a on saatavana osakiteisenä (PET-C) ja amorfisena (PET-A) tyyppinä /2, s. 42/. Yleisesti voidaan sanoa, että PET on väritöntä ja kovaa, ja sen sulamislämpötila on 265 °C ja tiheys 1370 kg/m³ /9, s. 140; 27/. PET-A on lasinkirkas ja se on taipuisaa, kun taas PET-C on jäykkää /2, s. 42/. Käyttötarkoituksen mukaan molekyylikokoa voidaan säädellä. PET-molekyylit ovat esimerkiksi orientoiduilla kalvoilla suuruusluokkaa 20000 g/mol. PET-kalvot kuuluvat kaikkein lujimpiin muovikalvoihin. Kiteisyyden määrä saadaan kalvoissa nousemaan yli 40 %:n, kun orientoinnin jälkeen kalvoa vielä kuumennetaan 200 °C:ssa vedon alaisena. /9, s. 140./ Pakkauskalvojen materiaalina PET kilpailee etenkin PA:n kanssa /2, s. 42/.



Kuva 8 Polyeteenitereftalaatin toistuvan yksikön rakennekaava /8/

PET:lla on hyvä kemiallinen kestävyys. Sen hyvän öljyjen, rasvojen ja suolaliuoksien keston vuoksi sitä käytetään mm. elintarvikepakkauksissa. Se kestää huonosti vahvoja happoja, lipeitä ja fenoleja. PET kestää pitkäaikaisesti kuumaa vettä, kun lämpötila on alle 70 °C. Korkeammassa lämpötilassa se hydrolysoituu. PET:a voidaan kuitenkin steriloida kiehuvässä vedessä tai kuumassa höyryssä, koska lämmön vaikutusaika on lyhyt. /9, s. 140./

5 KALVON VALMISTUS

5.1 Muoviraaka-aineiden varastointi ja siirtotekniikat

Muoviraaka-aineiden varastoinnissa on otettava huomioon mm. kosteus ja auringon UV-säteily. Jos varasto on liian kylmä, saattaa materiaalisäkkeihin tiivistyä vettä. Hygroskooppisten eli vettä imevien polymeerien, kuten PA, PC ja PMMA, varastoinnissa tätä tulisi välttää. Kyseiset polymeerit on kuivattava ennen käyttöönottoa. Varaston lämpötilan pitää olla yli 0 °C. /3, s. 31, 33./

Muoviraaka-aineita toimitetaan nesteinä (hartsit), jauheina ja granulaatteina eli rakeina. Ne voivat olla tankeissa, oktabiineissa eli kahdeksankulmaisissa suurissa pahviastioissa, suursäkeissä (1000 kg), säkeissä (25 kg), satojen litrojen tynnyreissä tai 10–20 litran astioissa ja pienissä pusseissa. Säkkitavaraa käytetään, kun on kyse pienemmästä raaka-aine-erästä. Säkit voidaan kaataa myös suurempaan säiliöön, jolloin materiaalin määrää ei tarvitse koko ajan tarkkailla. Oktabiineja ja usean tonnin vetoisia säiliöitä käytetään mm. kalvon valmistuksessa, kun raaka-aineen kulutus on suurta. Polymeerin lisäksi käytettävät väri-, apu- ja täyteaineet annostellaan vaa'oilla. Täyteaineet, joiden määrä on 5–10 % tai enemmänkin, annostellaan automaattisesti. Väriaineet pakataan yleensä säkkeihin tai laatikoihin ja annostellaan käsin tai automaattivaa'alla. /3, s. 32./

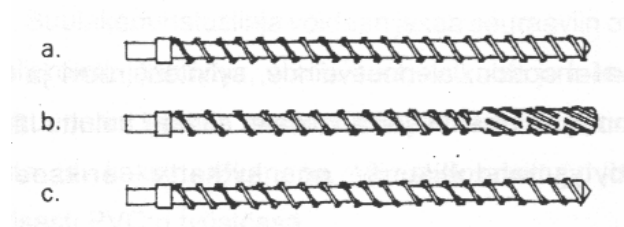
Siiloista tapahtuva materiaalin siirto tapahtuu yleensä gravitaatioon eli maan veto-voimaan perustuen. Etenkin jauhemaisten materiaalien kohdalla siilon seinämiä on kopisteltava, jotta estetään aineen holvautuminen ja takertuminen seinämiin. Yleensä materiaalin siirto tapahtuu ilman välityksellä. Jauheen tai granulaattien siirto siilosta toiseen suoritetaan paineilmalla. Muovikoneiden yhteydessä olevat alipainepumput imevät määrääjain raaka-ainetta siiloista koneiden suppiloihin eli hoppersiin. Raaka-aineiden siirto tapahtuu putkistoja pitkin. Putkistot on tarkastettava määrääjain kulumisen havaitsemiseksi. /3, s. 32./

Raaka-aineen kulutuksen seuraamiseksi muovikoneen suppilon yhteyteen voidaan asentaa ns. gravimetrinen annostelu. Siinä vaa'at mittaavat raaka-aineen tarkan määrän. Volumetrinen eli tilavuuteen perustuva tai gravimetrinen annostelu takaa tasaisen ja oikean suuruisen annostelun ruuville. Materiaalin syötön toimivuus vai-

Ekstruuderin suorituskkyä voidaan arvioida mm. ruuvin pituden (L) ja halkaisijan (D) eli L/D-suhteen perusteella /7, s. 244; 3, s. 100/. Syöttöruuvin kierteen harjojen välinen etäisyys nykyisissä ekstruudereissa on sama sekä alku- että loppupäässä. Kierteiden syvyys on puolestaan suurempi alku- kuin loppupäässä. Ruuvin

alku- ja loppupään kierretilavuuksien suhdetta nimitetään puristussuhteeksi. Yleensä puristussuhde vaihtelee rajoissa 2:1–4:1. Joskus käytetään suhdetta 10:1. Raaka-aineen laatu vaikuttaa tarvittavaan puristussuhteeseen. Ruuvien kierteen nousukulman suuruus riippuu metallipinnan ja muovin välisestä kitkakertoimesta syöttövyöhykkeessä. /9, s. 345./

Muoviraaka-aine ja lopputuotteen ominaisuudet vaikuttavat tarvittavan ruuvien muotoiluun. Esimerkiksi kiteiset polymeerit tarvitsevat pitkän syöttövyöhykkeen, kun taas pehmeiden muovien työstöön riittää lyhyt syöttövyöhyke /9, s. 346/. Nopeasti sulavat muovit, kuten polyamidit, tarvitsevat vain lyhyen puristusvyöhykkeen. Kun muovista on poistettava lopputuotetta vahingoittava kosteus tai muut haihtuvat aineet, on tällöin käytettävä erikoisrakenteista ruuvia. /9, s. 346./ Tällaisessa kaasunpoistoruuuissa on kaksi puristusvyöhykettä ja sen pituus on tavallisesti 30 kertaa suurempi kuin ruuvien halkaisija /9, s. 346; 7, s. 246/. Tavallisissa ja kaasunpoistoruuveissa on yleensä myös sekoitusosa, joka sijaitsee joko puristus- tai pumppausvyöhykkeellä tai ruuvien päässä. Sekoitusosa hajottaa kiinteät rakeet sulaa aineeseen polymeerin sulaessa. Se myös sekoittaa lisäaineet tasaisesti muovisulaan. /9, s. 346./ Kuvassa 10 on esitetty erilaisia ruuvimuotoja.



Kuva 10 Erilaisia ekstruuderin ruuveja muovisekoituksille: a. kanavasyvyyden nopea muutos, b. sekoituspäällä varustettu ruuvi, c. kaksiasteinen ruuvi kaasunpoistoa varten /7, s. 244/

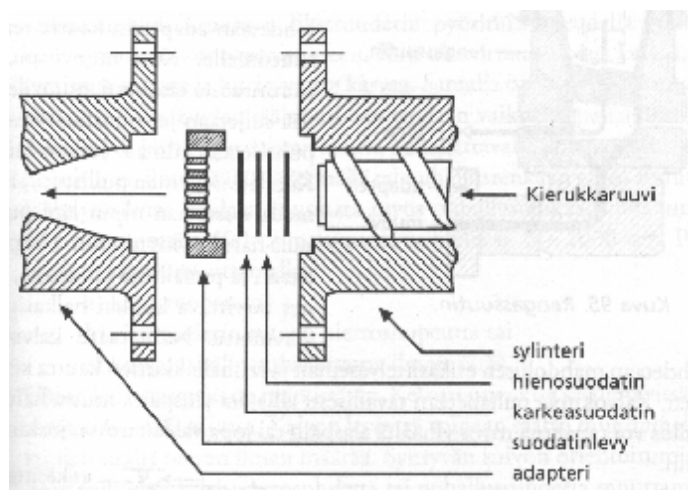
Sylinteri

Ruuvi ja sylinteri muodostavat ekstruuderin plastisointiyksikön /7, s. 245/. Sylinterin on kestävä korkea painetta, jopa 40–65 MPa. Sylinterin takaosassa on aukko, josta raaka-aine valuu syöttösuppilon kautta sylinteriin. Tällä kohdalla sylinteriä on vesijäähdytyskanava. Se estää raaka-aineen muodostumisen yhdeksi kappaleeksi täyttösuppilon alapäässä sylinterin keskeltä virtaavien kuumien kaasujen vaikutuksesta. /9, s. 346./

Sylinterin ulkopinnalla on kuumennusvaippoja 2–7 kpl koneen koon mukaan. Yleensä ne ovat vastuskuumentimia. Lämpötilan mittauskärjet on upotettu sylinterin seinään ja lämpötilan säätö on automaattista. Lämpötilat voivat olla jopa 300–400 °C. Sylinterin jäähdyttäminen puolestaan tapahtuu joko ilmapuhalluksella tai jäähdyttävällä nesteellä tai kaasulla. Jäähdytys tapahtuu sylinterin ulkopinnalla olevien kanavien kautta. /9, s. 347./

Sihtilevyt ja verkot

Ennen muovisulan johtamista adapterin kautta suuttimelle, se kulkee rei'itetyn sihtilevyn läpi. Sihtilevyn tarkoituksena on muuttaa muovin kiertävä liike koneen suuntaiseksi, lisätä painetta ja seuloa massasta mahdolliset roskat. /3, s. 100; 9, s. 348./ Sihtilevy on terästä ja sen paksuus on noin 20 % sylinterin läpimitasta. Siinä olevien reikien läpimitta on 3–6 mm. Kalvojen valmistuksessa sihtilevyn edessä käytetään vielä verkkopakkauksia. /9, s. 348./ Kuva 11 havainnollistaa sihtipakan rakennetta ja sijaintia ekstruuderissa.



Kuva 11 Ekstruuderin sihtipakka sijoitetaan sylinterin jälkeen /3, s. 101/

Suutinkappaleet ja puristuspää

Tasokalvojen ja levyjen valmistuksessa käytetyt tasosuuttimet kiinnitetään suoraan sylinterin päähän. Läpimitaltaan pienempien tuotteiden valmistuksessa käytetään lyhyen sylinterin muotoista puristuspäätä, jonka sisälle muodon antava työkalu aina vaihdetaan. /9, s. 348–349./

Ekstruuderityypit

Ekstruudereita on toimintatavaltaan kolmea eri perustyyppiä, joista pitkäruuviekstruuderit ovat yleisimpiä. Niissä L/D-suhde vaihtelee 20:1–35:1. Muovigranulaattien sulatus tapahtuu kitkan ja ulkopuolisen lämmityksen avulla. Ruuvien kierrosluku vaihtelee 20–250 r/min ja sylinterin halkaisijat 25–250 mm:iin. Adiabaattisissa ekstruudereissa ruuvien L/D-suhde on 10–15:1 eli ruuvi on suhteellisen lyhyt. Tällaisessa ekstruuderissa on korkea kierrosnopeus, 100–1000 r/min, joka mahdollistaa sulatuksen pelkästään kitkalämmöllä. Kartioekstruuderit muodostuu kartiovaippaseinämien välissä pyörivistä kartiovaipparuuveista, joiden molemmille pinnoille granulaatit syötetään. Kyseistä menetelmää on kehitetty monikerrosekstruusioon. Samalla myös tilan- ja energiantarve on saatu pienemmäksi. /3, s. 100./

Ekstruuderin toiminta

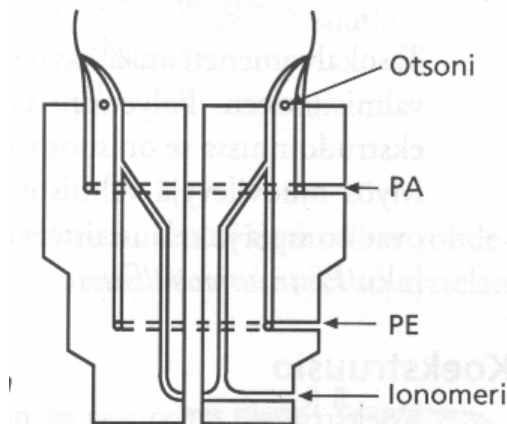
Muoviraaka-aine joutuu ruuvien kuljetettavaksi syöttövyöhykkeen alkupäässä /9, s. 349/. Muovi alkaa lämmetä sylinterin seinämistä tulevan lämmön ja/tai kitkan vaikutuksesta, jota ilmenee muovipartikkelien, muovien ja sylinterin sekä muovien ja ruuvien välillä /7, s. 245; 9, s. 349/.

Puristus-/sulatusvyöhykkeessä aine kuumenee edelleen ja sulaminen jatkuu. Aine muuttuu yhtenäiseksi massaksi tilavuuden pienentyessä. /9, s. 349./ Muovigranulaattien tai pulveripartikkeleiden välissä ollut ilma täytyy poistaa puristusvyöhykkeessä. Puristuksen aikaansaamiseksi pienennetään vapaata tilavuutta ruuvien keskiosassa eli pienennetään ruuvien nousua, suurennetaan ruuvien akselin halkaisijaa ja lisätään kierteitä. Haihtuvat komponentit poistetaan dekompressiovyöhykkeessä ruuvien keskiosassa. /7, s. 246./

Pumppaus-/sekoitusvyöhykkeessä aine kulkeutuu tasaisella nopeudella ekstruuderin päähän /9, s. 348/. Sula muovi täytyy sekoittaa hyvin, jotta lisäaineet jakautuvat tasaisesti ja lämpötila olisi muovimassassa tasainen. Tässä homogenisoinnissa syntyy kitkalämpöä leikkausvoimien vaikutuksesta. Mitä suurempi kierrosnopeus ruuvilla on sitä enemmän lämpöä muodostuu. /7, s. 246./

Koekstruusio

Koekstruusio on menetelmä, jossa muovi syötetään suuttimeen kahden tai useamman ekstruuderin kautta. Menetelmää käytetään sekä puhallus- että tasokalvon valmistuksessa. Koekstruusiossa käytettävät suuttimet voidaan jakaa yksi- ja monikanavasuihkeisiin. Yksikanavasuihkeissa sulavirrat yhtyvät suuttimen sisällä, kun taas monikanavasuihkeissa ne yhtyvät vasta suutinraossa tai sen ulkopuolella. Suutinratkaisuja voidaan myös yhdistellä. Esimerkkinä tästä on kuvan 12 mukainen kaksikerroskalvon valmistus, jossa PE ja ionomeeri yhdistetään suuttimen sisällä ja PA liitetään yhdistelmään suuttimen ulkopuolella. Kerrosten väliin johdetaan vielä hapettavaa kaasua, esimerkiksi otsonia, parantamaan tarttuvuutta. /3, s. 107–108./



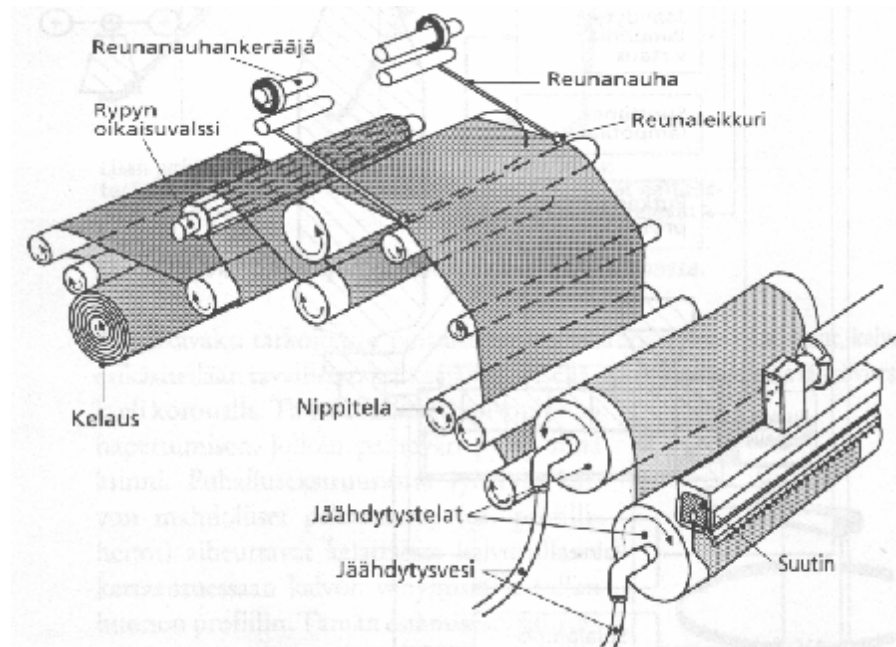
Kuva 12 Suutinratkaisujen yhdistelmä monikerroskalvon valmistuksessa /3, s. 108/

Koekstruusion pääasiallinen käyttö on monikerroskalvojen valmistus. Niiden etuna on se, että tuotteelle saadaan sellaisia ominaisuuksia, joita yksittäisillä muoveilla ei esiinny. Samaan suuttimeen voidaan liittää jopa 7–8 ekstruuderia. Jotta koekstruusio onnistuisi, eri muovien sulavirtausominaisuuksien (tiheys, sulaindeksi jne.) tulee olla lähellä toisiaan. /3, s. 108./ Myös tuotteen kustannuksia voidaan alentaa, kun menetelmä mahdollistaa edullisten muovien käytön kalliiden lisänä.

5.3 Tasokalvon valmistus

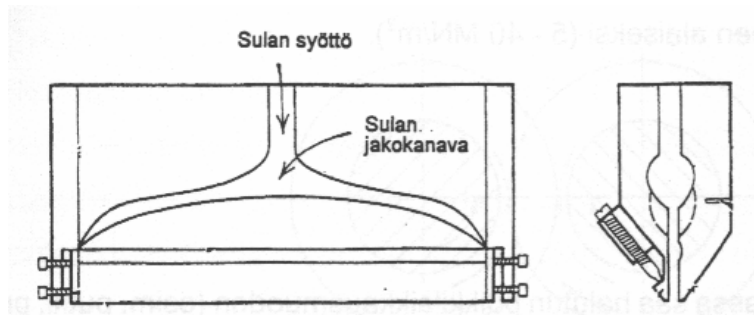
Tasokalvolaitteisto muodostuu ekstruuderista, tasosuuttimesta, leikkureista ja useista erilaisista teloista (kuva 13). Suuttimelta tuleva muoviraaka-aine johdetaan jäähdytysteloille. Telojen jäähdytys toteutetaan sisäisellä kylmävesikierrolla. Jääh-

dytyksen jälkeen kalvo kulkee useiden muiden telajärjestelyiden ja reunaleikkurien kautta kelaukseen. Seuraavissa kappaleissa on esitelty menetelmää tarkemmin.



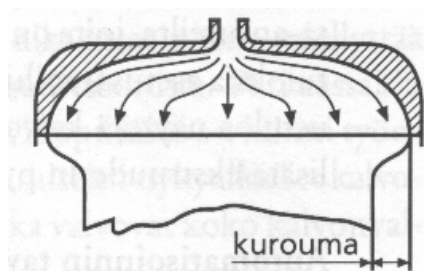
Kuva 13 Tasokalvolaitteisto /3, s. 106/

Tasokalvon valmistuksessa ekstruuderissa sulatettu muoviraaka-aine puristetaan tasosuuttimen kapean suutinraon kautta jäähdytystelan pinnalle /3, s. 106/. Suuttimen rakenne on kriittinen tekijä kalvon valmistuksen onnistumiselle. Tehokkain menetelmä sulan muovimassan levittämiseksi on käyttää suutinta, jossa on ns. vaateripustinjakokanava. Tässä suuttimessa, jota kuva 14 havainnollistaa, sula polymeeri johdetaan suuttimen keskiosaan ja ohjataan siitä molempiin suuntiin kanavien kautta, jotka jakavat sulatteen koko suuttimen leveydelle. Kun sulatetta on koko leveydellä, sitä valuu kahden metallisen lautasen raosta ja siirtyy kohti suuttimen etuosaa. Lautasten ja raon tarkoitus on säännöstellä virtausta, kehittää painetta, estää kuohuntaa ja asettaa lopullinen osapaksuus. Lopulta muovimateriaali poistuu kalvona raon loppupäästä. Suuttimen rakenne rajoittaa virtausta joillain alueilla, joten kaikilla sula-annoksilla on suunnilleen sama matka kuljettavana. Jotta saavutettaisiin yhtenäinen virtaus, kanavien halkaisijat ja raon leveys on asetettu siten, että poistumisväylät suuttimen lävitse ovat samanarvoiset joka kohdassa. Myös muilla suutindiratkaisuilla voidaan saavuttaa sama virtauksen yhtenäisyys, mutta kyseinen vaateripustinjakokanavainen suutin on yleisin ja tehokkain. /8, s. 409–410./

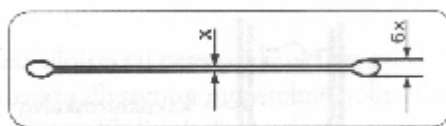


Kuva 14 Tasokalvon valmistuksessa käytettävä vaateripustinkanavallinen suutin /7, s. 248/

Olennainen asia tasokalvomenetelmässä on kalvon nopea jäähdytys ja se näkyy mm. suuttimen hyvin lyhyenä etäisyytenä jäähdytystelaan. Etäisyys on yleensä 25–65 mm. /1 s. 77./ Lisäksi kalvoa painetaan hitailla vetonopeuksilla sileän jäähdytystelan pintaan leveään ilmavirran avulla /9, s. 364/. Nopea jäähdytys johtaa hyvin pienten kiteiden syntymiseen muovin jähmettyessä. Tällä tavoin muodostunut kalvo on kirkas. /1 s. 77./ Nopealla jäähdytyksellä pyritään myös siihen, että kalvon kurouma eli neck-in-ilmiö olisi mahdollisimman vähäistä (kuva 15). Kurouma tekee kalvon reuna-alueista paksumman, siksi reunat leikataan pois ennen kelauslaitteistoa (kuva 16). Leikattu reunanauha voidaan useimmiten käyttää uudelleen raaka-aineeksi. /3 s. 106–107./



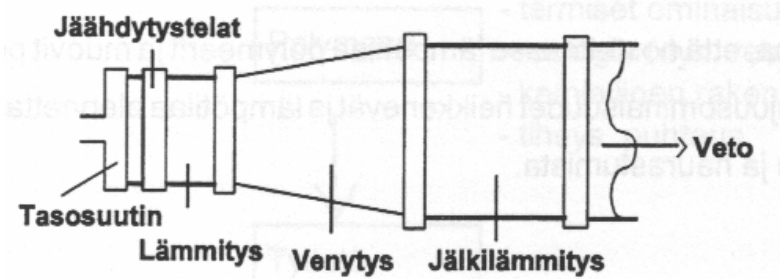
Kuva 15 Muovi kutistuu, kun se tulee ulos tasosuuttimesta /3, s. 106/



Kuva 16 Kutistumisen vuoksi kalvon reunojen paksuus voi olla jopa kuusinkertainen varsinaiseen paksuuteen verrattuna /3, s. 107/

Kalvon paksuuteen voidaan vaikuttaa säätämällä ekstruuderin nopeutta, suutinraukoa sekä vaikuttamalla telojen ja vetimien suhteelliseen nopeuteen /8, s. 410/. Tasokalvoa voidaan myös orientoida. Sillä tarkoitetaan kalvon venyttämistä sulamis-

lämpötilan alapuolella joko leveys- tai pituussuuntaan tai molempiin suuntiin (kuva 17). /9, s. 365./ Orientoinnissa polymeerin molekyyliketjut suuntautuvat venytyksen suuntaan, mikä lisää kalvon lujuutta kyseisessä suunnassa. Muovikalvojen valmistuksessa orientointi tehdään yleensä kalvon pituus- ja leveyssuuntaan, koska ominaisuudet, jotka paranevat orientaation suunnassa, huononevat muissa suunnissa. /3, s. 52–53; 9, s. 365./ Orientointia molempiin suuntiin kutsutaan biaksiaaliseksi orientoinniksi /8, s. 411/. Kalvon biaksiaalisella orientoinnilla saavutetaan jopa kaksinkertaiset lujuusominaisuudet orientoimattomaan kalvoon verrattuna. Lujuusominaisuuksien lisäksi kalvosta saadaan menetelmällä myös paljon kirkkaampi kuin yhteen suuntaan orientoimalla. /8, s. 411./

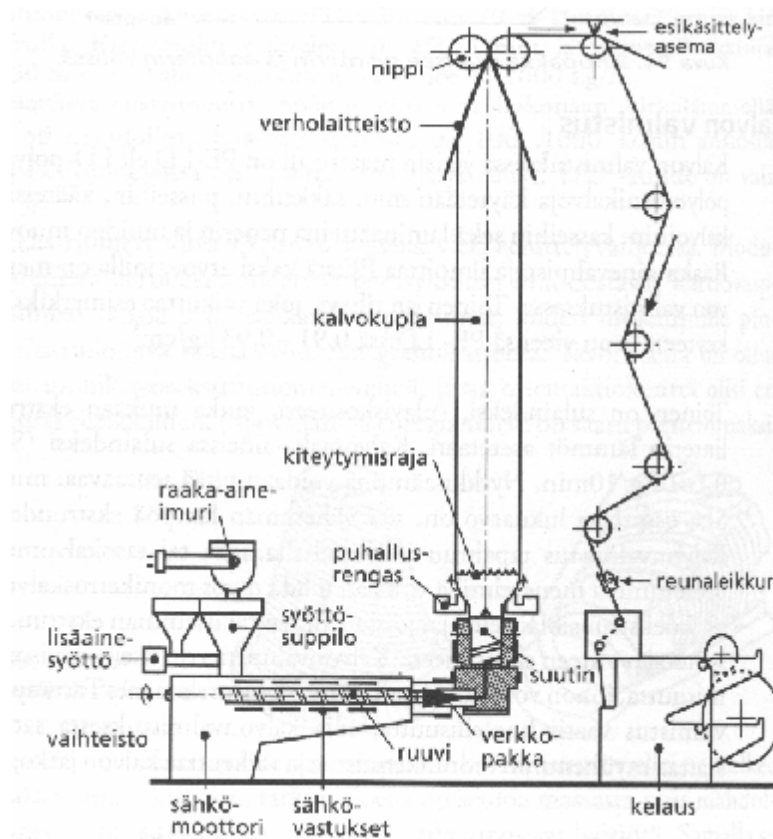


Kuva 17 Tasokalvon orientointi sivusuunnassa /9, s. 365/

Tasokalvomenetelmää käytetään yleensä PVC-, PS-, PA- ja PP-kalvojen valmistukseen /3, s. 107/. Menetelmällä voidaan myös valmistaa erilaisia yhdistelmäkalvoja, joissa polyeteeni on useimmiten yhtenä raaka-aineena /2, s. 110/. Kalvojen leveys vaihtelee tavallisesti 1,5–2 m, mutta joillakin muovilaaduilla voidaan valmistaa myös 3 m leveää kalvoa. Tuotantonopeudet ovat luokkaa 100–200 m/min ja joskus jopa 300 m/min. /9, s. 364./

5.4 Puhalluskalvon valmistus

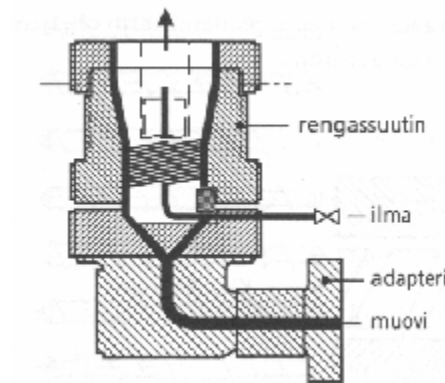
Kalvonpuhalluslaitteisto koostuu ekstruuderista, rengassuuttimesta, jäähdytysrenkaasta ja veto- ja kelauslaitteista /7, s. 252/. Kuvassa 18 on esitetty kalvonpuhalluslaitteiston osat tarkemmin.



Kuva 18 Puhalluskalvolaitteisto /3, s. 102/

Sula muovi tulee ekstruuderista ja se johdetaan adapterin kautta rengassuuttimelle (kuva 19). Muovi puristetaan suutinrakojen kautta letkuksi ja muoviletkun pää suljetaan, minkä jälkeen suuttimen keskeltä puhalletaan ilmaa letkun sisään. Kun letku pullistuu, sitä aletaan nostaa nipin läpi pujotetulla narulla ylös nippiin. /3, s. 102./ Nippi, joka muodostuu kumi- ja metallitelasta, suljetaan ja puhallusta jatketaan, kunnes kuplan halkaisija on halutun kokoinen /3, s. 102; 9, s. 366/. Litteä kalvoletku ohjataan mahdollisen esikäsittelyaseman ja reunaleikkurien kautta kelaukseen /3, s. 102/. Menetelmällä voidaan valmistaa PE-, PP-, PVC- ja vaahdotettavaa PS-kalvoa sekä monikerroskalvoja /7, s. 252; 9, s. 368/. Kalvon puhallus tapahtuu yleensä alhaalta ylöspäin /3, s. 102/. Alaspäin suuntautuvaa kalvon puhallusta voidaan käyttää pienten ja kevyiden kalvojen valmistukseen. Vaakasuorassa suunnassa valmistetaan ainoastaan PS-solumuovia. /9, s. 366./ Ohuiden kalvojen valmistus-

nopeus on 30–90 m/min, ja erikoistapauksissa se on pystytty nostamaan jopa arvoon 200 m/min. Paksumpia kalvoja valmistetaan alhaisemmilla nopeuksilla. /9, s. 368./



Kuva 19 Puhalluskalvon valmistuksessa käytettävä rengassuutin /3, s. 102/

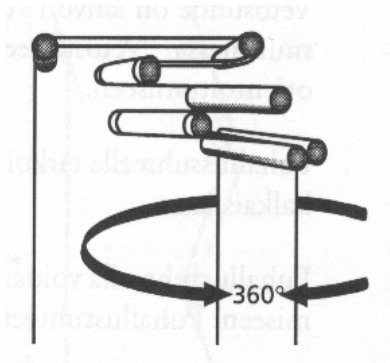
Kalvoletkua jäähdytetään, jotta saavutettaisiin suuri tuotantoteho ja hyvä kalvo /7, s. 253/. Jäähdytykseen käytetään huoneenlämpöistä tai jäähdytettyä ilmaa. Ilma puhalletaan rengassuuttimen päällä olevasta jäähdytysrenkaasta vinosti ylöspäin letkun pintaan. Monissa uusissa menetelmissä ilmaa puhalletaan myös letkun sisäpintaan. Tässä tapauksessa suuttimen sisäosan läpi kulkee myös ilman poistoputki. Tällainen kaksoisjäähdytys lisää varsinkin paksumpien kalvojen tuotantotehoa merkittävästi. Näiden menetelmien lisäksi on myös kokeiltu jäähdytystä kalvoletkun ulko- tai sisäpuolisilla metallirenkailla, joiden sisällä kulkee vettä. Tämä tapa ei kuitenkaan ole kovin yleinen. /9, s. 366./ Jos kalvon jäähdytys ei ole riittävä, kalvoletku voi tarttua yhteen vetovalsseilla. Lisäksi jäähtymisraja pääsee nousemaan kuplassa niin korkealle, että siitä tulee tasapainoton. /7, s. 253./

Valssiparilla, joka sijaitsee kalvokuplan toisessa päässä, on kaksi tehtävää: se litistää kalvokuplan ja venyttää sitä oikean paksuisen kalvon aikaansaamiseksi. Toinen valsseista on teräksinen ja toinen on päällystetty elastisella kumilla, jolloin valsseista ei pääse ilma läpi. Näin ollen kalvoletkun leveys pysyy tasaisena. Taitteiden syntymistä valsseilla vähennetään käyttämällä keskenään kulmaan asetettuja taittolevyjä. /7, s. 254./

Painettavaksi tarkoitettu kalvo on käsiteltävä koronalla, jos se on valmistettu polttomista materiaaleista. Korona on korkeajännitteistä ja korkeataajuisista sähkövirtaa. Korona hapettaa kalvon pinnan, jolloin painoväri pysyy siinä kiinni. /3, s. 104./

Puhalluskalvo on letkua, mutta siitä saadaan myös yksinkertaista leikkaamalla kalvoletku halki kumpaakin sivutaitetta myöten. Kalvon voi myös avata, jolloin leikataan vain toinen sivu auki. Näin saadaan kalvolle kaksinkertainen leveys verrattuna kalvoletkuun. /7, s. 254./ Suurimmat aukileikatut kalvot ovat 20 m leveitä, ja niitä käytetään yleensä rakennustarkoituksiin /9, s. 368/. Kalvo kelataan joko valssia vasten tapahtuvana tai keskiökelauksena. /7, s. 255./

Puhalluskalvon valmistuksen vaikein tehtävä on saada kalvo tasapaksuksi /9, s. 368/. Mahdolliset paksuuserot eli ns. profiiliheitot aiheuttavat kalvorullassa kertaantuessaan kalvon venymistä ja rullan huonon profiilin. Tämä voidaan estää pyörittämällä suutinta tai nippä 360° välillä suuntaa vaihtaen suuttimen keskipisteen ympäri. Tähän tarkoitukseen on kehitetty oskilloiva nippi, jonka käyttö on yleistymässä. Oskilloivan nipin toimintaperiaate on esitetty kuvassa 20. /3, s. 104./ Toinen tehokas menetelmä suuttimen ja jäähdytyksen virheiden eliminoimiseksi on edestakaista pyörivää liikettä tekevä suulakepuristin. Menetelmä soveltuu pystysuoralle suulakepuristintyypille. /9, s. 368./



Kuva 20 Oskilloivan nipin toimintaperiaate /3, s. 104/

Valmistettavan kalvon ominaisuuksiin voidaan vaikuttaa raaka-ainevalintojen lisäksi myös itse prosessiin liittyvillä keinoilla. Massan homogeenisuuteen vaikuttaa ekstruuderin pyörimisnopeus. Sulan muovin ulosvirtausnopeuden kasvattaminen aiheuttaa jähmettymisrajan nousemisen ja samalla kiteisyysaste kasvaa. Tällöin kalvon optiset ominaisuudet huononevat. Kalvon paksuutta säädetään muuttamalla kelausnopeutta, ekstruuderin ruuvien kierrosnopeutta tai kuplan sisälle puhallettavaa ilmamäärää. Näistä kalvon kelausnopeus on merkittävin, ja se on säädettävissä portaattomasti 0–100 m/min. Kalvon leveyteen voidaan vaikuttaa muuttamalla kuplan sisällä olevan ilman määrää. Orientoitumista säädetään kalvon veto- tai puhallussuhdetta muuttamalla. /3, s. 103./

Puhalluskalvon valmistuksen tärkeimmät prosessiparametrit ovat puhallussuhde BUR (blow up ratio), vetosuhde DDR (draw down ratio) ja jäähtymisraja FLH (frost line high) /18, s. 15/. Puhallussuhteella vaikutetaan kalvon poikkisuuntaiseen orientoitumiseen /3, s. 103/. Puhallussuhde ilmoittaa kalvokuplan halkaisijan R_b (bubble radius) suhteen suuttimen halkaisijaan R_d (die radius), ja se voidaan laskea yhtälön 1 mukaisesti. /18, s. 15./ Puhallussuhteen arvo vaihtelee 1–6 /3, s. 103/.

$$BUR = \frac{R_b}{R_d} \quad (1)$$

Vetosuhteella vaikutetaan kalvon pituussuuntaiseen orientoitumiseen. Vetosuhteella tarkoitetaan kalvon vetonopeuden suhdetta sulan muovimassan nopeuteen suuttimessa. /3, s. 103./ Vetosuhde arvioidaan yleensä suutinraon d (die gap), kalvon paksuuden t (thickness) ja puhallussuhteen BUR avulla yhtälön 2 mukaan /18, s. 15/.

$$DDR = \frac{d}{t \cdot BUR} \quad (2)$$

Jäähtymisrajalla sulan muovin lämpötila laskee alle sen pehmenemislämpötilan ja muovi alkaa kiteytyä. Jäähtymisraja on kuplan siinä kohdassa, missä sen halkaisija ei enää muutu. /24; 28./

Halutunlaisen kalvon aikaansaamiseksi koko prosessia on tarkkailtava ja säädettävä. Kalvolaitteistot varustetaan nykyään prosessitietokoneilla, jotka valvovat koko kalvonvalmistustapahtumaa. Ennen ajon alkua prosessitietokoneelle syötetään asetusarvot tärkeimmistä muuttujista. Eri puolilla prosessia on mitta-antureita, jotka välittävät tietoa ajon kulusta tietokoneelle. Tietokone tekee tarvittavat korjaukset prosessiin, jos mittausarvot poikkeavat asetusarvoista. Prosessin automatisoinnin tavoitteena on parantaa tuottavuutta, prosessin hallittavuutta ja laatua ja tukea tuotannon ohjausta. /3, s. 105–106./

6 PISTOLUJUUDEN MÄÄRITYS MONIKERROSKALVOISTA

Elintarvikkeiden pakkauskalvot joutuvat kestämaan erilaisia mekaanisia ja kemiallisia rasituksia. Kalvojen kestävyyttä mitataan laboratoriotesteillä. Pistolajuuden määrittäminen on mekaaninen testi, jossa kalvon pintaan kohdistetaan pistemäinen voima. Pistolajuus on kalvon rikkoutumiseen tarvittava voima. /19./

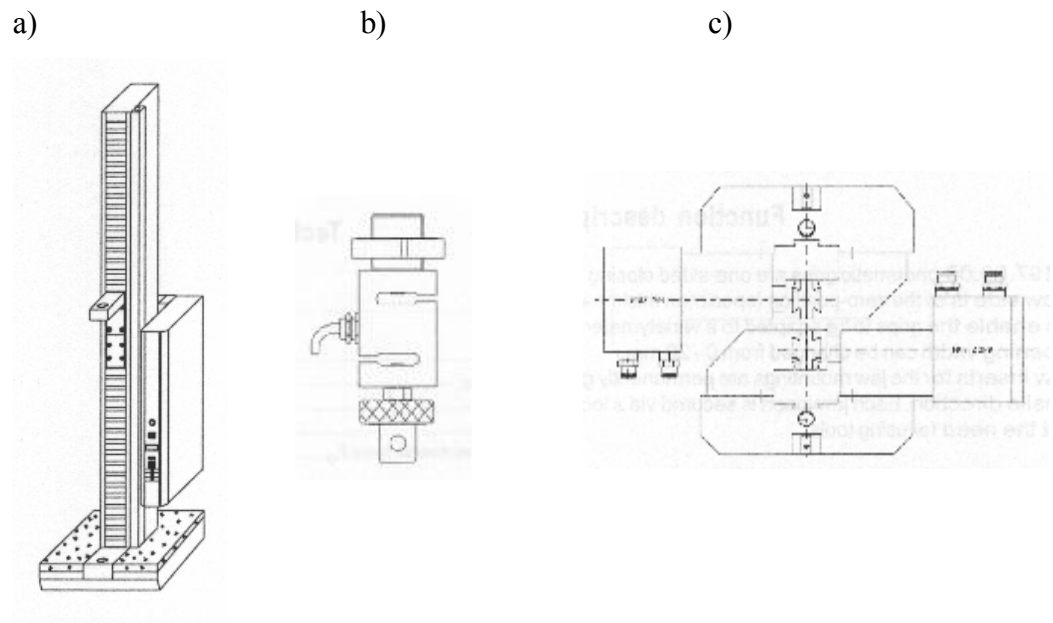
6.1 Laite

Pistolajuuden määrittämiseen käytettävä laite on sama sekä nykyisessä että uudessa eli testaukseen valitussa menetelmässä. Laitteen valmistaja on saksalainen Zwick GmbH & Co ja maahantuoja Teräskonttori Oy /15/. Teräskonttori Oy on teknisen tukkukaupan asiantuntija, joka toimittaa laajan valikoiman korkealuokkaisia tuotteita suomalaisen teollisuuden tarpeisiin. Teräskonttori Oy:n toimipisteet Suomessa sijaitsevat Helsingissä ja Tampereella ja alue-edustajia on koko maassa. /26./

Laite on Z2.5/TN1S-merkkinen, missä Z = Zwick materiaalin testauslaite, 2.5 = maksimi testikuormitus 2,5 kN, T = pöytämallinen testilaite, N = tavallinen kuormituskehysrakenne, 1 = 90 W:n tasavirtajärjestelmä ja S = standardin mukainen mittaus- ja hallintaelektroniikka. Laite on 2,500 m korkea, 0,320 m leveä ja 0,414 m syvä ja tyypillisten lisävarusteiden kanssa se painaa 53 kg. Laite on suunniteltu veto-, puristus- ja taivutustesteihin laajalle materiaalivalikoimalle. /15./

Laitteen perusrakenteen muodostavat kuormituskehikko ja elektroninen mittauksen ja hallinnan ohjauspääte (kuva 21 a). Kuormituskehikko koostuu kevytmetallisesta tukiprofilista, alemmasta liikkumattomasta kiinnityspäähän ja ylemmästä liikkuvasta kiinnityspäähän. Laitteessa on lisävarusteena mm. voima-anturi ja tartuntaleuat näytteelle. Voima-anturi (kuva 21 b) muuntaa voiman fysikaalisen suureen elektroniseksi mitattavissa olevaksi sähkövirraksi. Voima-anturi asennetaan ylempään liikkuvaan kiinnityspäähän. Tartuntaleuat (kuva 21 c) toimivat paineilmalla. Leuat voidaan säätää avautumaan 0–20 mm:iin. Leukojen maksimikuormitus on 1 kN ja suurin tartuntavoima 600 kPa:in toimintapaineessa 1690 N. Paineilmalla toimiva jalkakytkin ohjaa leukojen avautumista ja sulkeutumista (kuva 24). /15./ Laite on kytketty tietokoneeseen, jonka kautta sitä ohjelmoidaan ja käytetään. Kuvassa 22

on esitetty laite kokonaisuudessaan, ja kuvasta 23 näkee tartuntaleukojen ja voima-anturin sijainnin laitteessa.



Kuva 21 Zwick- materiaalin testauslaitteen a) perusrakenne, b) voima-anturi ja c) pneumaattiset tartuntaleuat /15/



Kuva 22 Zwick- materiaalin testauslaite kytkettynä tietokoneeseen



Kuva 23 Zwick- materiaalin testauslaitteen tartuntaleuat ja voima-anturi



Kuva 24 Paineilmalla toimiva jalkakytin

6.2 Pistolujuuden testausmenetelmät

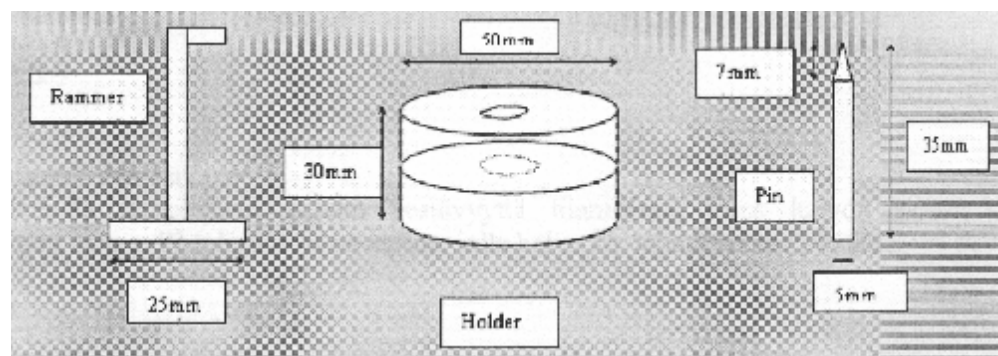
6.2.1 Nykyinen ja uusi menetelmä

Pistolujuutta elintarvikekalvoista mitataan Bemis Valkeakoski Oy:ssä itse kehitetyn menetelmän avulla. Nykyinen menetelmä halutaan vaihtaa standardiin perustuvaksi ja testaukseen valittiin DIN EN -standardin mukainen menetelmä. Seuraavassa on

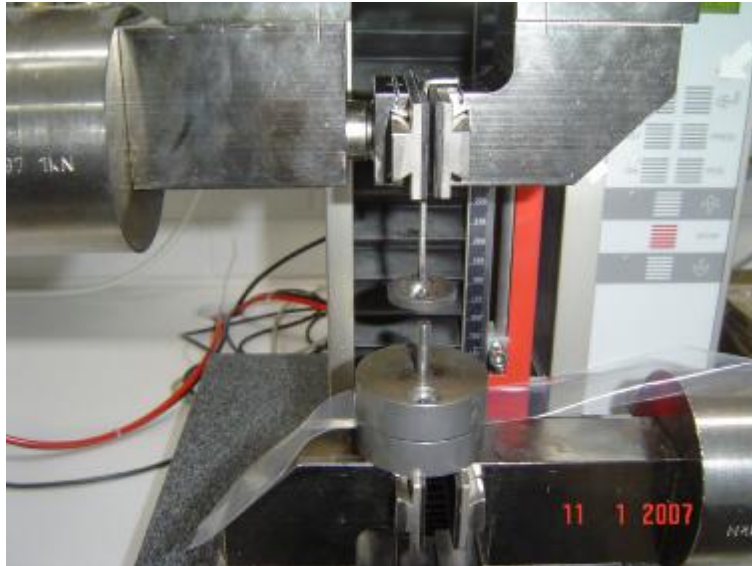
kuvailtu molempien menetelmien mittausperiaatteet ja vertailtu menetelmiä toisiinsa.

Nykyinen menetelmä

Menetelmässä käytetyt välineet ovat Zwick-vetolujuuslaite, näytteen kiinnityskappale, pistotappi, jonka kärjen pyöristyssäde on 0,3 mm ja työntötappi (kuva 25). Kalvonäytettä ilmastoidaan vähintään 40 h huoneessa, jossa lämpötila on 23 °C ja suhteellinen kosteus 50 %. Ilmastoinnin jälkeen kalvosta leikataan kaksi 2 x 15 cm:n kokoista näytettä, koska mittaukset tehdään kalvon molemmilta puolilta. Näyteliуска asetetaan avatun kiinnityskappaleen väliin. Kappale suljetaan ruuveilla, jonka jälkeen se laitetaan vetolujuuslaitteen alaleuan päälle pienempi reikä ylöspäin. Pistotapin pää kastetaan öljyyn (Immersionsöl Art 4699/Merch) ja asetetaan kiinnityskappaleen reikään. Työntötappi kiinnitetään yläleukaan. Kuva 26 havainnollistaa menetelmän koeasetelman. Tietokoneelta valitaan pistolujuuden testiohjelma ja käynnistetään mittaukset. Työntötappi painaa vakionopeudella 100 mm/min pistotappia kalvoon. /19./ Kun kalvo on puhjennut, liuskaa siirretään ja jatketaan mittauksia ehjältä kohdalta. Liuskasta tehdään viisi mittausta, jonka jälkeen mittausarvot tulostetaan. Sen jälkeen vaihdetaan toinen liuska pitimeen ja tehdään samat mittaukset, mutta kalvon toisen pinnan ollessa nyt ylöspäin. Pistolujuuden arvoksi tietylle kalvolle ilmoitetaan keskiarvo kalvon sisä- ja ulkopuolen pistolujuuksista.



Kuva 25 Pistolujuusmenetelmän välineet vasemmalta oikealle: työntötappi, näytteen kiinnityskappale ja pistotappi /19/

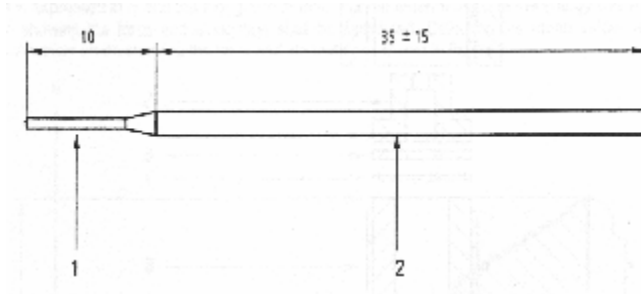


Kuva 26 Nykyisen pistolujuusmenetelmän koeasetelma

Testaukseen valittu menetelmä

Testattavaksi valittu menetelmä on DIN EN 14477 -standardin mukainen (DIN Deutsches Institut für Normung, EN European Standard). Kyseinen menetelmä soveltuu monikerroksisten joustavien pakkausmateriaalien pistolujuuden määrittämiseen. Menetelmässä näyte kiinnitetään kiinnityskappaleeseen, pistin läpäisee näytteen vakionopeudella ja läpäisyyn tarvittava voima ja kalvon venymä eli pistimen kulkema matka määritetään. /13, s. 2./

Käytettävä pistin (kuva 27) on valmistettu karkaistusta teräksestä. Pistimen kärjen halkaisija on 0,8 mm, jonka pyöristetyn pään säde on 0,4 mm. Kokonaisuudessaan pistimen pituus on 45 mm. Pistin kalibroidaan ennen mittausten aloittamista ja viimeistään 1000 mittaustapahtuman jälkeen biaksiaalisesti orientoidulla PET-kalvolla, jonka paksuus on 12 μm . Samalla pistimen kärki kuvataan mikroskoopilla, jotta havaitaan mahdollinen kuluminen tai vauriot. Myös kiinnityskappaleessa näytettä paikallaan pitävä kitkakumi on vaihdettava säännöllisin väliajoin tai jos siinä havaitaan kulumista. /13, s. 3, 5./



Kuva 27 Pistolujuuden testausmenetelmässä (DIN EN 14477) käytettävä pistin; 1: pistimen kärki, $\varnothing 0,8 \text{ mm} \pm 0,005 \text{ mm}$; 2: pistimen kanta, $\varnothing 2,0 \text{ mm} \pm 0,010 \text{ mm}$; kaikki kuvassa ilmoitetut mitat ovat millimetreinä /13, s. 3/

Näytteitä ilmastoidaan vähintään 48 h ennen testausta olosuhteissa $23 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ja suhteellisessa kosteudessa $50 \pm 5 \%$. Ennen varsinaisia mittauksia on valittava nopeus, jolla pistin tunkeutuu kalvoon. Nopeuden voi valita arvoista 1, 5, 10, 50 tai 100 mm/min soveltuvuuden mukaan. Valittua nopeutta käytetään jatkossa kaikissa mittauksissa. /13, s. 5./ Ilmastoidusta näytteestä leikataan $2 \times 15 \text{ cm}$:n kokoinen liuska, joka työnnetään näytepitimen väliin. Pidin kiristetään pyörittämällä kierteillä olevaa yläosaa myötäpäivään, jolloin pitimessä oleva kumiosa tiivistyy kalvon pintaa vasten. Tietokoneelta valitaan menetelmälle laadittu mittausohjelma ja aloitetaan mittaus. Kuva 28 (a ja b) havainnollistavat menetelmän koeasettelun. Aluksi pistin liikkuu kohtaan, jossa laite havaitsee voimassa muutoksen. Tässä kohdassa pistin on aivan kalvon pinnassa ja eteneminen pysähtyy. Siitä pistin jatkaa liikettään tunkeutuen kalvoon, ja nämä mittausarvot kirjautuvat ohjelmaan kalvon puhkeamiseen saakka. Näytepidin löysätään avaamalla kierrettä ja liikutetaan näyteliuskaa eteenpäin kohtaan, joka on ehjä, ja jatketaan mittauksia. Yhdestä liuskasta tehdään viisi mittausta ja mittaukset tehdään molemmilta puolilta kalvoa. Mittaus tuloksissa ilmoitetaan mm. pistoon vaadittava voima [N], kalvon venymä [mm] ja kalvon läpäisyyn vaadittava energia [Nmm]. Kuvassa 29 on esitetty tyypillinen kuvaaja pistolujuusmittauksesta, jossa esiintyvät suureet voima ja venymä. /13, s. 5./ Kuvassa viivoitettu eli kuvaajan ja x-akselin väliin jäävä alue kuvaa käytettyä energiaa.

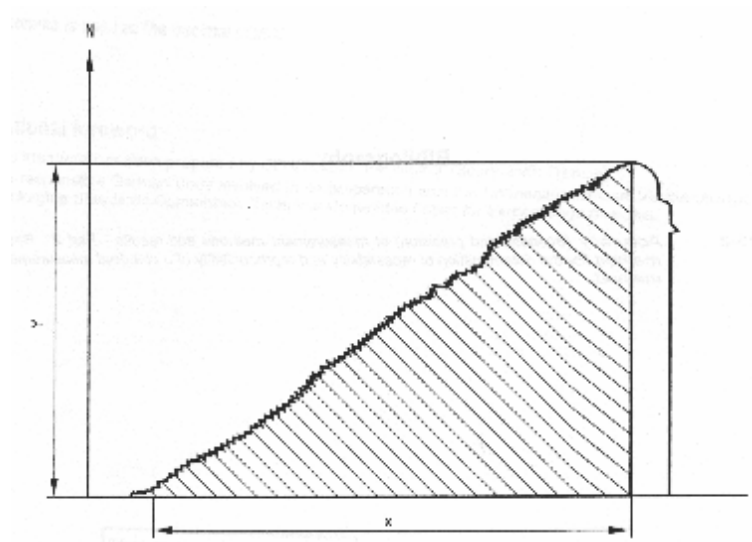
a)



b)



Kuva 28 (a ja b) Standardin DIN EN 14477 mukainen koeasettelu pistolujuuden mittaamiseen



Kuva 29 Pistolujuus [N] venymän [mm] funktiona /13, s. 5/

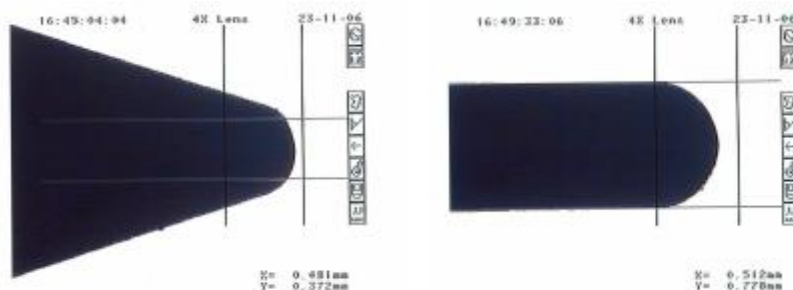
Menetelmien vertailua

Menetelmät ovat mittausperiaatteiltaan samanlaiset. Merkittävimmät erot ovat käytettävissä pistimissä ja näytteen kiinnityksessä. Nykyisen menetelmän pistimen kärki on kartion muotoinen. Uuden menetelmän pistin puolestaan kapenee aikaisemmin ja kärkiosa on tasavahva. Kun kartion muotoinen pistin tunkeutuu kalvoon, niin kalvon pinta on venyessään kosketuksessa pistimen levenevään osaan. Se saattaa vaikuttaa pistolujuus- ja venymäarvoihin. Kärkien pyöristyssäteissä ei ole suur-

ta eroa. Kuvassa 30 on mikroskoopilla otetut valokuvat nykyisen ja standardin mukaisen pistimen kärjistä. Kuvasta huomaa selkeän eron pistimien muotoilussa. Näyteliуска kiinnitetään nykyisessä menetelmässä kahden metallikiekon väliin, joiden keskikohdissa on reiät pistintä varten. Kiekot kiristetään kalvoa vasten kahdella mutterilla. Uudessa näytteenpidikkeessä yläosa on kiinni kierteellä alempaan kappaleeseen, joiden väliin näyteliуска pujotetaan. Pidikkeen yläosassa on kuminen tiivistelevy reiän ympärillä, joka kiristettäessä tulee kalvon pintaa vasten. Pidikkeen saa hyvin kiristettyä, koska alaosa on tukevasti kiinni laitteessa ja kumi edesauttaa näytteen pysymistä paikallaan.

Mittaustapahtumassa on muutama ero menetelmien välillä. Nykyisessä menetelmässä pistimen kärki kastetaan öljyyn ennen ensimmäistä mittauksista viiden mittauksen välein. Öljyllä poistetaan pistimen ja kalvon välistä kitkaa. Epäkohtana menetelyssä on se, että kärkeä ei kasteta öljyyn joka mittauksella eli öljymäärä vaihtelee. Pistimen ja näytteenpidikkeen on myös huomattu likaantuvan öljyn käytöstä, jolloin pistin ei olekaan päässyt liikkumaan vapaasti pidikkeen aukossa. Tällöin mittauksissa voiman arvot ovat mahdollisesti olleet hieman suurempia, mutta lopputulosta ajatellen tuskin kovin merkittäviä. Nykyisessä menetelmässä pistin asetetaan valmiiksi kalvon pintaan. Työntötappi lähestyy pistintä ja lähtee lopulta työntämään sitä kalvon läpi. Uudessa menetelmässä pistin liikkuu irrallisena osana kalvosta ja pidikkeestä ylempään tartuntapäähän kiinnitettynä. Kun pistin ei ole kosketuksessa kalvon pintaan ennen mittauksia, ei ole vaaraa, että kalvo olisi jo ehtinyt vaurioitua. Toisaalta nykyisen pistimen kärki ei ole neulanterävä (pyörityssäde 0,3 mm), joten pistimen varovainen asettaminen tuskin vaurioittaa kalvon pintaa. Uudessa menetelmässä kalvon ennenaikaisen vaurioitumisen mahdollisuutta ei ole.

Huomioitava ero menetelmien välillä liittyy kalibrointiin. Nykyiselle menetelmälle ei ole virallista kalibrointia. Menetelmän tarkkailu perustuu silmämääräiseen havainnointiin ja tulosten oikeellisuuden puntarointiin kokemukseen perustuen. Uudelle menetelmälle on standardissa määritelty kalibrointiohjeet. Taulukkoon 4 on koottu vertailua nykyisen ja uuden menetelmän välillä.



Kuva 30 Mikroskooppivalokuvat nykyisen (vasen) ja standardin DIN EN 14477 mukaisen pistimen kärjistä

Taulukko 4 Nykyisen ja uuden pistolujuusmenetelmän vertailua

Kohde	Tarkasteltava ominaisuus/asia	Nykyinen	Uusi
Laite	merkki	Z2.5/TN1S	Z2.5/TN1S
Pistin	kokonaispituus [mm]	35	45
	kärkiosan pituus [mm]	7	10
	halkaisija kärkiosan alkaessa [mm]	5	0,8
	kärjen pyöristyssäde [mm]	0,3	0,4
	kalibrointi	ei	kyllä
Näytteen pidike	tiivistävä materiaali	metalli	kumi
	kiristys	kaksi ruuvia	kierremekanismi
Näytteen ilmastointi	minimiaiika [h]	40	48
	lämpötila [°C]	23	23
	suhteellinen kosteus [%]	50	50
Näyte	koko [cm]	2 x 15	2 x 15
Mittaus	pistimen kärki kastetaan öljyyn	kyllä	ei
	pistin on kosketuksessa kalvon pintaan ennen mittausta	kyllä	ei
	mittausnopeus [mm/min]	100	100
	pistojen lkm/näyte/puoli	5	5

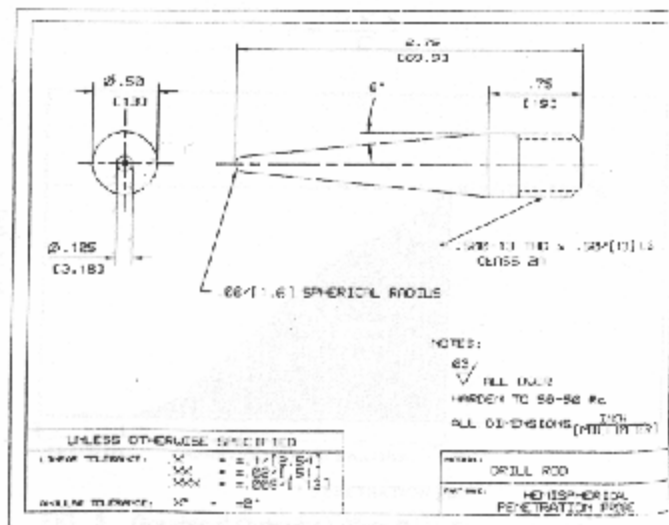
6.2.2 Muita menetelmiä

Muita standardin mukaisia menetelmiä pistolujuuden mittaamiseen muovikalvoista ovat ASTM (American Society for Testing and Materials) -standardeista F 1306–90 (1994) ja D 5748–95 (2001). Menetelmät ovat hyvin toistensa kaltaiset. Suurin eroavaisuus on menetelmissä käytettävien pistimien välillä. /12./

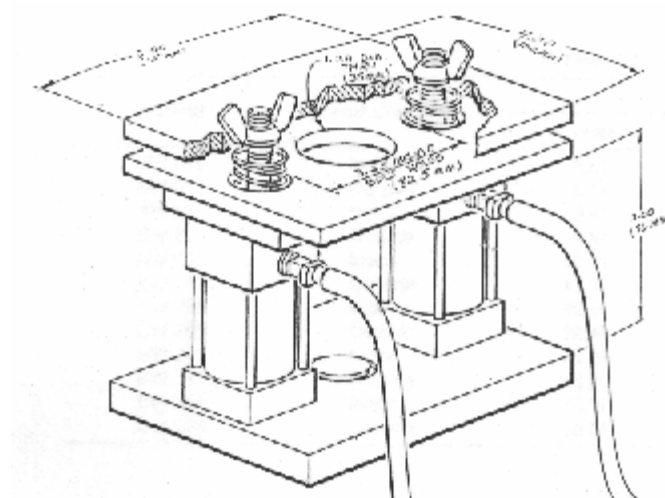
ASTM F 1306–90 (uudelleen hyväksytty 1994)

Menetelmä F 1306–90 (1994) soveltuu käytettäväksi joustaville barrier-kalvoille ja laminaateille. Laitteena voidaan käyttää yleistestilaitetta (esim. Zwick- materiaalin testauslaite) ja lisävälineinä ovat pistin (kuva 31) ja näytteen kiinnityskappale (kuva 32). Pistimen kärki on puolipyöreä, ja sen halkaisija on 3,2 mm. Pistimen pituus on 69,9 mm. Sen alkupään halkaisija on 13 mm 19 mm:n matkalta, jonka jälkeen

pistin kapenee 6°:een kulmassa kohti kärkeä. Kiinnityskappaleessa olevan näyteaukon halkaisija on 34,9 mm, joten näytteestä on leikattava pala, jonka koko on 76 x 76 mm. Näytettä on ilmastoitava vähintään 40 h olosuhteissa $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ja $50 \pm 5\%$ RH ennen mittausta. Kustakin näytteestä tehdään vähintään viisi mittausta. Pistimen nopeudeksi säädetään 25 mm/min. Näyte laitetaan kiinnityskappaleeseen, joka asetetaan mittalaitteeseen pistimen alapuolelle. Pistin lasketaan mahdollisimman lähelle kalvonäytettä ilman, että se koskettaa kalvoa. Mittaus käynnistetään ja lopetetaan, kun kalvossa on silminnähtävästi reikä tai voima on pudonnut lähelle nollaa. Laitteen nauhoittamasta mittausaineistosta tietokone piirtää kuvaajan ja ilmoittaa käytetyn voiman (pistolujuus) ja energian sekä venymän. /12./



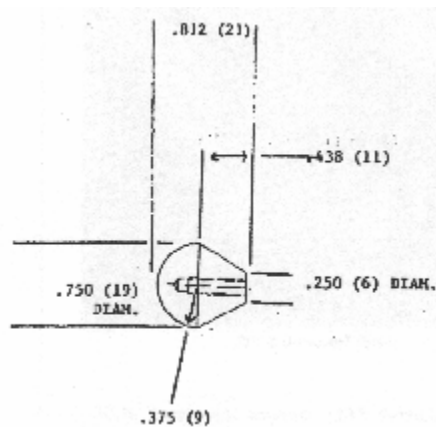
Kuva 31 ASTM-standardissa F 1306–90 (1994) määritelty pistin; kuvan mitat ovat yksikössä tuuma ja (millimetri) /12/



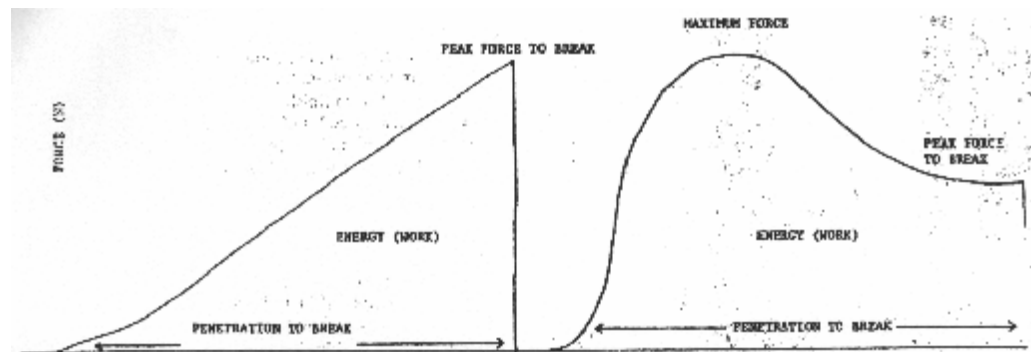
Kuva 32 ASTM-standardissa F 1306–90 (1994) esitetty malli näytteen kiinnityskappaleesta; kuvan mitat ovat yksikössä tuuma ja (millimetri) /12/

ASTM D 5748–95 (uudelleen hyväksytty 2001)

Menetelmää D 5748–95 (2001) käytetään joustavien käärekalvojen pistolujuuden määrittämiseen. Kyseisessä menetelmässä on edellä kuvattuun menetelmään verrattuna muutamia eroja. Pistimen kärki (kuva 33) on tässä menetelmässä päärynän muotoinen, teflon-päällysteinen, ja sen halkaisija on 19 mm. Kiinnityskappaleen näyteaukon halkaisija on 102 mm ja näytteestä leikataan 150 x 150 mm:n kokoinen kappale. Näytteen ilmastointiolosuhteet ovat samat kuin edellä kuvatussa menetelmässä ja määrittämiä tehdään vähintään viisi kappaletta. Pistimen nopeudeksi säädetään 250 mm/min. Mittaus lopetetaan vasta, kun pistin on läpäissyt kokonaan kalvon. Mittauksesta voidaan määrittää käytetty maksimivoima (ei ole välttämättä kalvon läpäisyyn tarvittava voima), voimassa esiintyvä piikki rikkoutumisen yhteydessä, kalvon läpäisyyn vaadittava pistimen etäisyys ja energia (kuva 34). /11/



Kuva 33 ASTM-standardin D 5748–95 (2001) mukainen pistin; kuvan mitat ovat yksikössä tuuma ja (millimetri) /11/



Kuva 34 Esimerkkejä pistolujuustestausten (ASTM D 5748–95 (2001)) tuloksena saaduista kuvaajista /11/

7 PISTOLUJUUSMITTAUSTEN TULOKSET JA NIIDEN KÄSITTELY

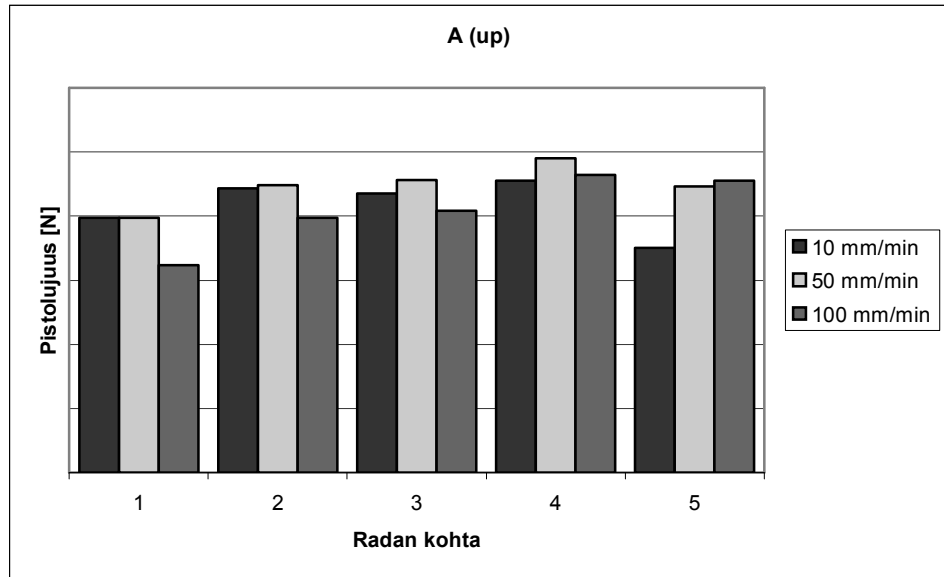
7.1 Nopeuden valinta

Uuden menetelmän alkutesteihin valittiin kolme erilaista tuotetta. Alkutestien tarkoituksena oli selvittää mahdollisia eroja eri mittaussnopeuksien (10, 50, 100 mm/min) välillä ja antaa alustavia tietoja menetelmällä saatavista tuloksista. Näiden mittausten perusteella valittiin testinopeus varsinaisiin mittauksiin.

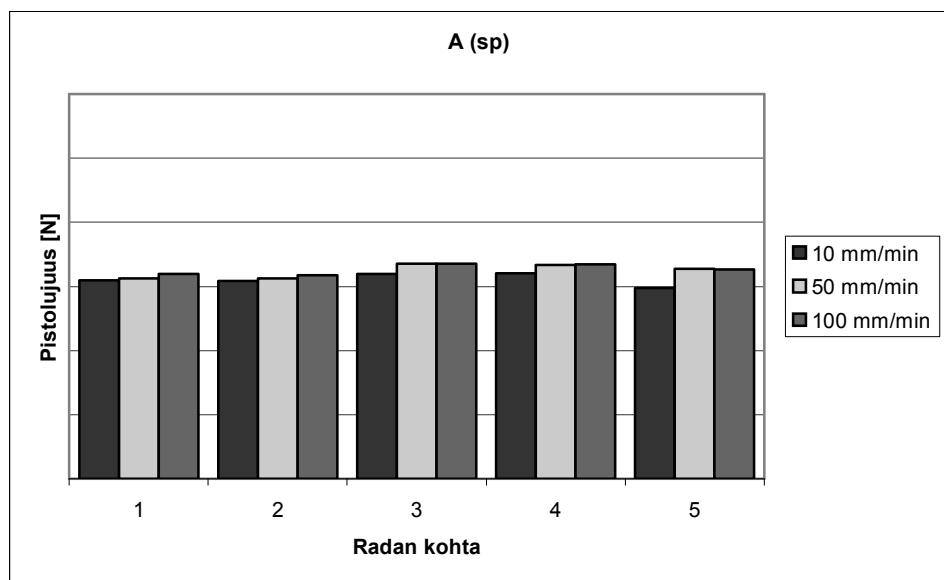
Kirjaimin A, K ja V merkityistä tuotteista otettiin näytepalat, jotka olivat tuotantolinjojen eli ratojen levyiset. Kunkin tuotteen ratalevyisistä paloista leikattiin radan poikki tasaisin välein viidestä eri kohtaa kuusi 2 x 15 cm:n näyteliuskaa konesuuntaan. Pistolujuus mitattiin kolmella eri nopeudella ja jokaisella nopeudella vielä sisä- ja ulkopuoli erikseen. Kustakin liuskasta tehtiin viisi pistolujuusmittausta, koska haluttiin noudattaa samaa mittaussnopeutta kuin käytössä olevalla menetelmällä.

Kuvat 35–43 havainnollistavat pistolujuuden suuruutta eri nopeuksilla kolmella eri näytteellä. Pistolujuuden arvoissa on pientä vaihtelua kalvonäytteen eri kohdissa leveyssuunnassa. A- ja K-laaduilla ulkopuolen (up) ja sisäpuolen (sp) pistolujuuksissa on huomattavaakin eroa (kuvat 35–38). V-laadulla puolestaan sisä- ja ulkopuolen arvoissa ei ole yhtä suurta eroa kuin A- ja K-laaduilla (kuvat 39 ja 40). Eroja pistolujuuden sisä- ja ulkopuolen arvoissa on havaittu jo käytössä olevalla menetelmälläkin. Arvojen vaihtelut johtuvat kalvojen rakenteesta. Kun tarkastellaan kuvia 41–43, niin havaitaan, että pistolujuuksissa eri nopeuksien välillä ei ole suuria eroja. Kuvat on piirretty käyttämällä tulosten keskiarvoja.

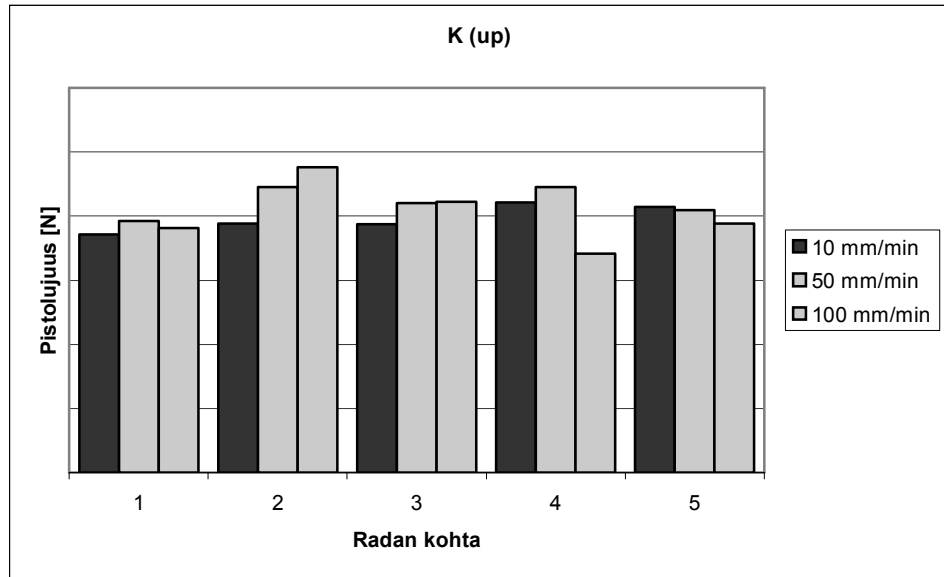
Varsinaisiin mittauksiin valittiin nopeudeksi 100 mm/min. Kyseisen nopeuden ajateltiin kuvaavan parhaiten todellista tilannetta, jossa tuotteet toimivat pakkausmateriaalina ja joutuvat kestävästi kuljetuksessa ym. tapahtumissa aiheutuvia äkkinäisiä ja voimakkaitakin iskuja. Päätöksen tekemistä helpotti myös se, että pistolujuusarvoilla ei ole juurikaan eroa eri nopeuksien välillä. Nykyisen menetelmän nopeus on myös 100 mm/min, joten myöhemmin tuloksia vertailtaessa, ei tarvitse ottaa huomioon erilaisten nopeuksien mahdollisia vaikutuksia tulosten vertailtavuuteen.



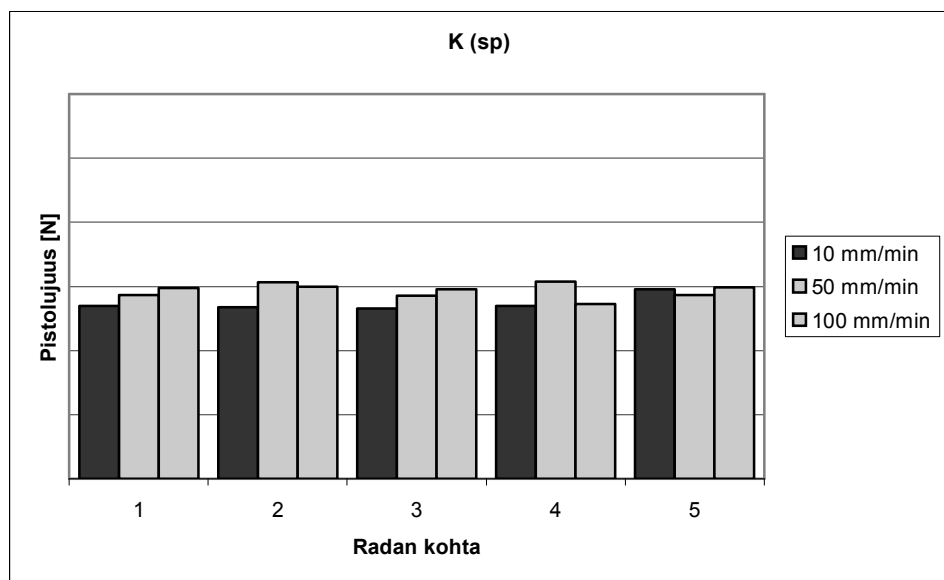
Kuva 35 Pistolujuus mitattuna eri nopeuksilla radan eri kohdissa A-näytteen ulko-
puolelta



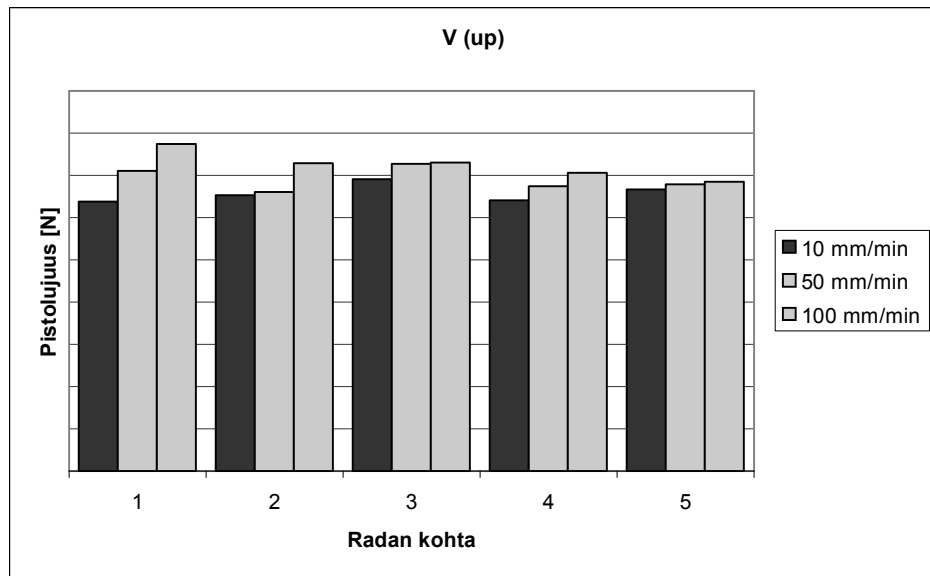
Kuva 36 Pistolujuus mitattuna eri nopeuksilla radan eri kohdissa A-näytteen sisä-
puolelta



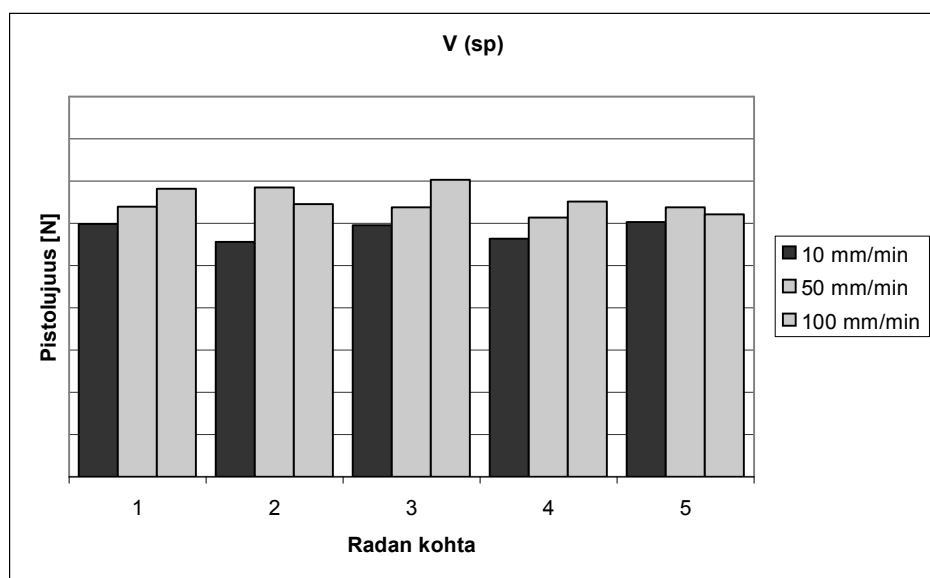
Kuva 37 Pistolujuus mitattuna eri nopeuksilla radan eri kohdissa K-näytteen ulko-
puolelta



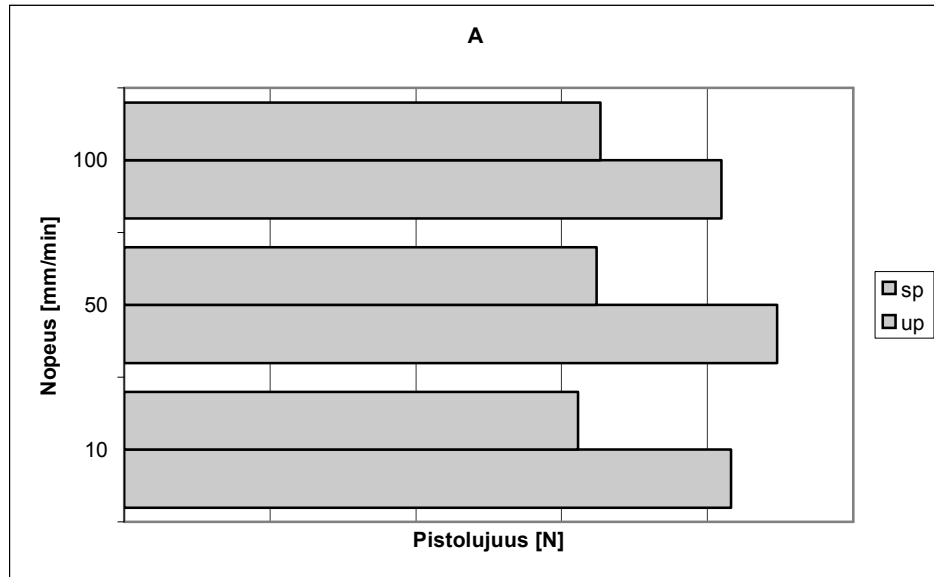
Kuva 38 Pistolujuus mitattuna eri nopeuksilla radan eri kohdissa K-näytteen sisä-
puolelta



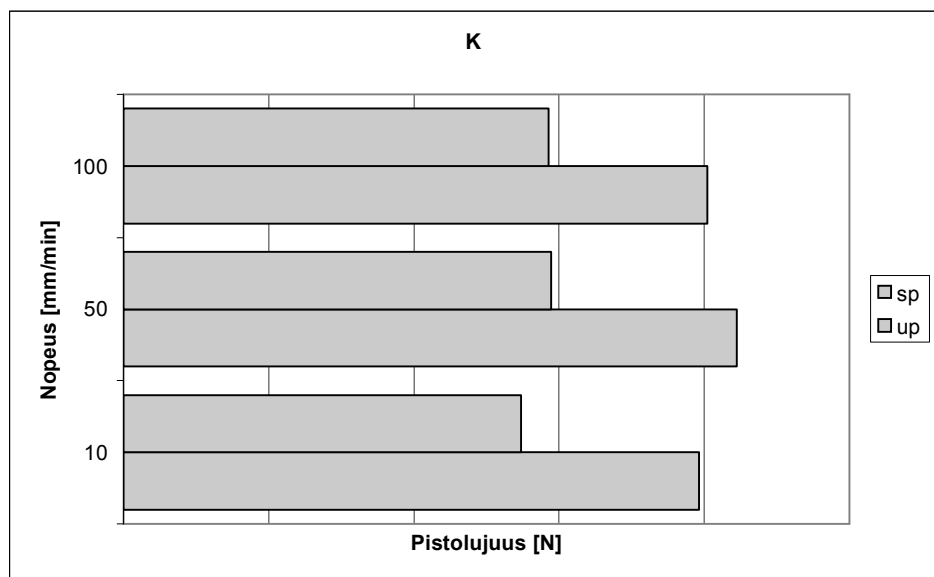
Kuva 39 Pistolujuus mitattuna eri nopeuksilla radan eri kohdissa V-näytteen ulkopuolelta



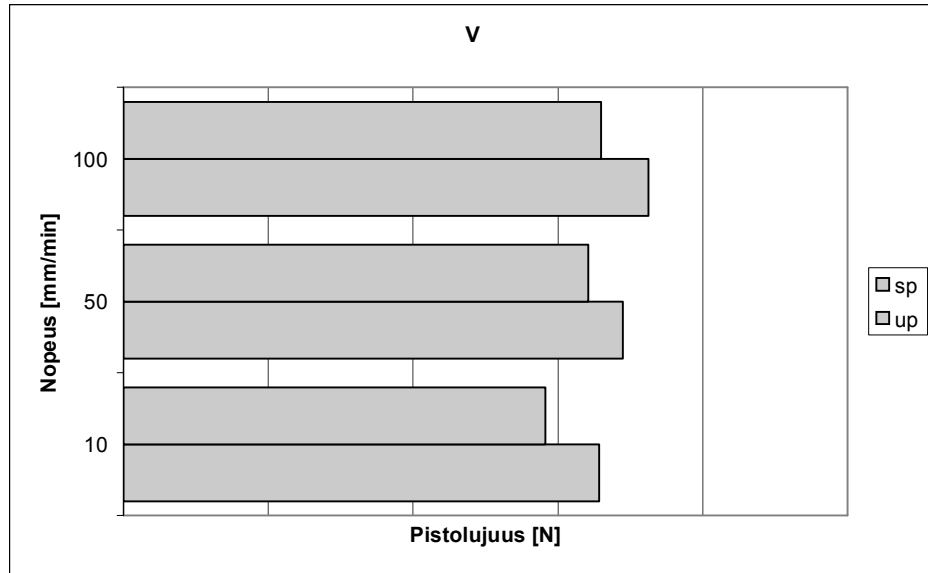
Kuva 40 Pistolujuus mitattuna eri nopeuksilla radan eri kohdissa V-näytteen sisäpuolelta



Kuva 41 Näytteen A pistolujuudet eri nopeuksilla sisä- ja ulkopuolelta mitattuna



Kuva 42 Näytteen K pistolujuudet eri nopeuksilla sisä- ja ulkopuolelta mitattuna



Kuva 43 Näytteen V pistolujuudet eri nopeuksilla sisä- ja ulkopuolelta mitattuna

7.2 Varsinaiset mittaukset

Varsinaisten mittausten näytteiksi valittiin edustava joukko Bemis Valkeakoski Oy:n valmistamista tuotteista. Kyseisissä tuotteissa vaihtelivat mm. muovilaadut, paksuudet ja kerrosten lukumäärät. Mittausten tarkoituksena oli kerätä mittaustietoa eri tuotteiden pistolujuuksista. Tuloksia on tarkoitus hyödyntää, kun menetelmä mahdollisesti otetaan käyttöön ja vanhat pistolujuustulokset muutetaan vastaamaan uutta menetelmää. Näytteitä mittauksiin valittiin 31, joista lähes jokaisesta oli lisäksi kolme rinnakkaista näytettä. Ilmastoiduista A4-kokoisista näytteenäytteistä leikattiin kustakin kaksi 2 x 15 cm:n kokoista näyteliuskaa (sisä- ja ulkopuolelta). Pistolujuusmittaukset tehtiin uudella menetelmällä käyttäen nopeutta 100 mm/min.

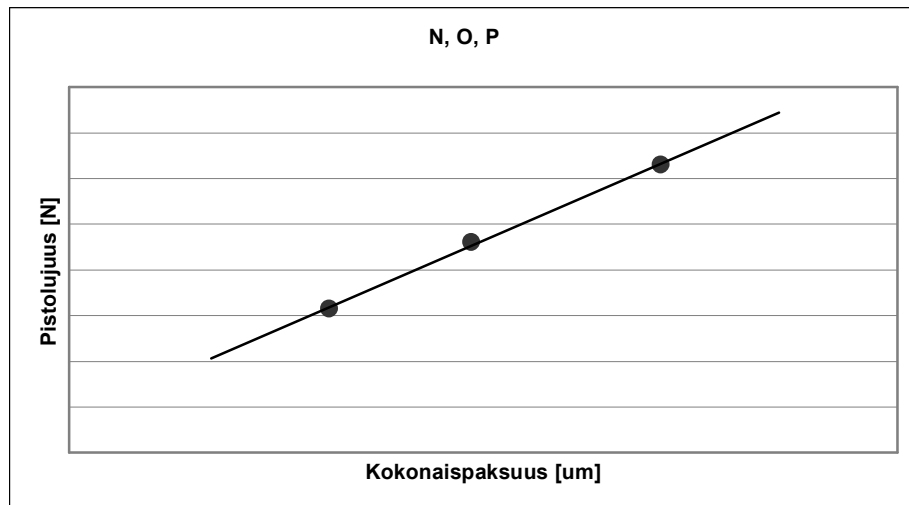
Mittalaitteen (Zwick) antaman tiedon perusteella mittaushjelmaan tietokoneelle piirtyy kuvaaja jokaisesta mittaustapahtumasta. Kuvaajan suureina ovat voima [N] ja venymä [mm]. Tietokone ilmoittaa viidestä mittauksesta keskiarvon ja keskihajonnan pistolujuudelle, venymälle ja energialle. Ohjelma ilmoittaa kaksi voiman arvoa, jotka ovat maksimivoima ($F_{\max}$) ja voima juuri ennen kalvon puhkeamista (F_{break}). Venymälle ilmoitetaan myös vastaavat arvot. Arvo $F_{\max}$ on yleensä yhtä suuri kuin arvo F_{break} . Joskus F_{break} saattaa olla pienempi kuin $F_{\max}$. F_{break} on pienempi kuin $F_{\max}$, kun monikerroskalvosta rikkoutuu jokin vahva kerros, ennen kuin pistin läpäisee kalvon kokonaan. Käyrässä näkyy ensin voiman kasvu pisteeseen,

jossa pistin läpäisee vahvan kerroksen. Voiman arvo laskee kerroksen rikkoutuessa, ja venymistä jatkuu vielä hetken arvoon F_{break} , jolloin pistin läpäisee kalvon kokonaan. Pistolujuudeksi ilmoitetaan voiman maksimiarvo, koska sen voiman kalvo kestää ilman rikkoutumista.

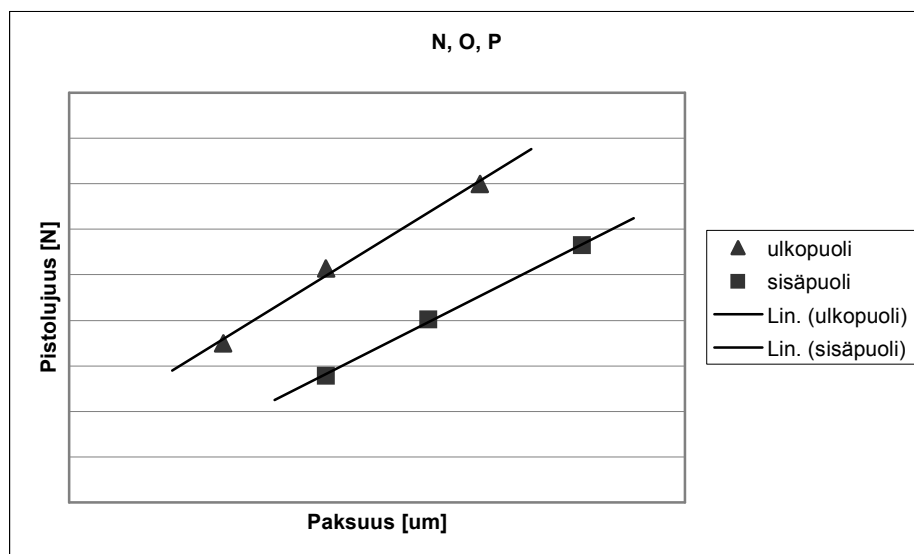
Mittaustulokset kerättiin taulukoihin ja niistä laskettiin keskiarvoja rinnakkaisten näytteiden avulla. Tuloksia havainnollistettiin piirtämällä erilaisia kuvaajia ja diagrammeja, joita tarkastellaan seuraavissa kappaleissa.

7.2.1 Paksuuden ja pistolujuuden välinen yhteys

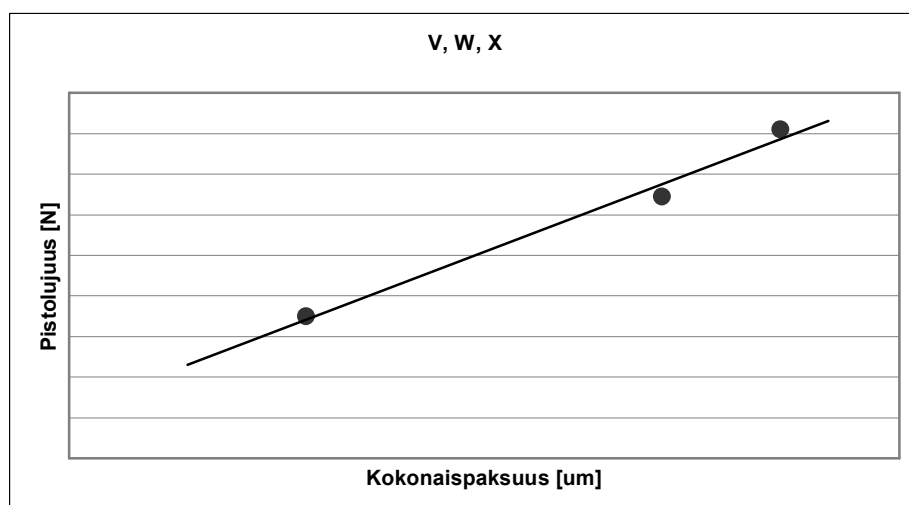
Pistolujuuden ja kalvon paksuuden välillä on lineaarinen riippuvuus eli pistolujuuden arvo kasvaa kalvon paksuuden kasvaessa. Mittaustulosten perusteella piirrettiin kuvaajia, joissa samaa tuoteryhmää olevat, mutta eri paksuiset kalvot laitettiin samaan kuvaan ja piirrettiin kuvaajat pistolujuus kokonaispaksuuden funktiona (kuvat 44 ja 46). Suurimmasta osasta samaan tuoteryhmään kuuluvista näytteistä oli vähintään kolmea eri paksuutta. Siten kuvaajaan saatiin kolme pistettä joiden kautta suoran pystyi piirtämään. Haluttiin myös tarkastella, kuinka suorat kulkisivat, kun sisä- ja ulkopuolen mittausravot laitettaisiin kuvaajaan erikseen (kuvat 45 ja 47). Kuvaajat piirrettiin käyttäen sisä- ja ulkopuolen muovilaatujen paksuuksia. Suorien yhtälöiden avulla voidaan laskea pistolujuusravot myös sellaisille tuotepaksuuksille, joita ei tässä yhteydessä mitattu. Yhtälöt helpottavat tuotteiden pistolujuusravojen päivityksessä uuttaa menetelmää vastaavaksi ilman, että jokaisesta tuotteesta erikseen mitattaisiin pistolujuus. Kuvat 44–47 on poimittu esimerkiksi piirrettyjen kuvaajien joukosta.



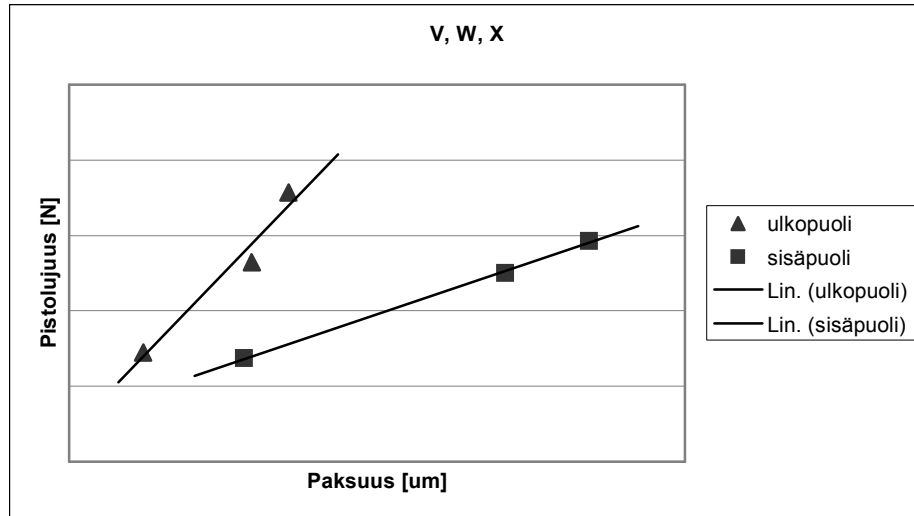
Kuva 44 Näytteiden N, O ja P pistolujuus [N] kokonaispaksuuden [μm] funktiona



Kuva 45 Näytteiden N, O ja P pistolujuus [N] sisä- ja ulkopuolen paksuuden [μm] funktiona



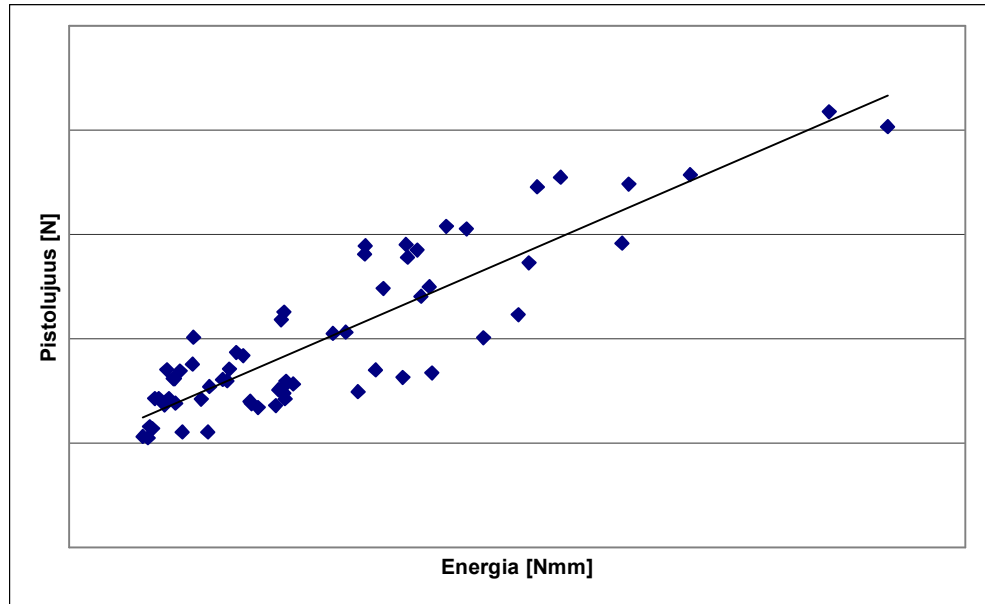
Kuva 46 Näytteiden V, W ja X pistolujuus [N] kokonaispaksuuden [μm] funktiona



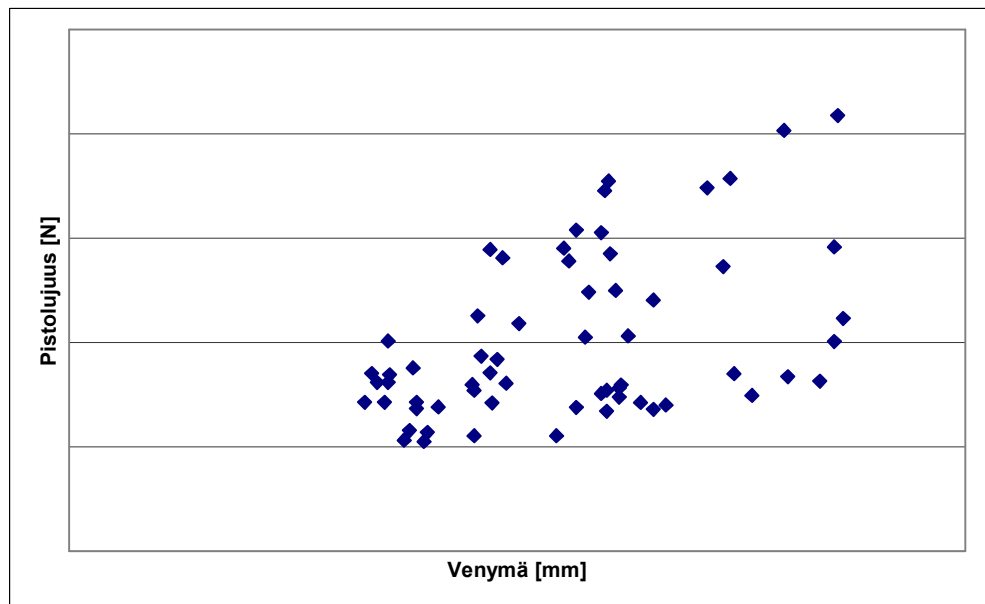
Kuva 47 Näytteiden V, W ja X pistolujuus [N] sisä- ja ulkopuolen paksuuden [µm] funktiona

7.2.2 Energian ja pistolujuuden välinen yhteys

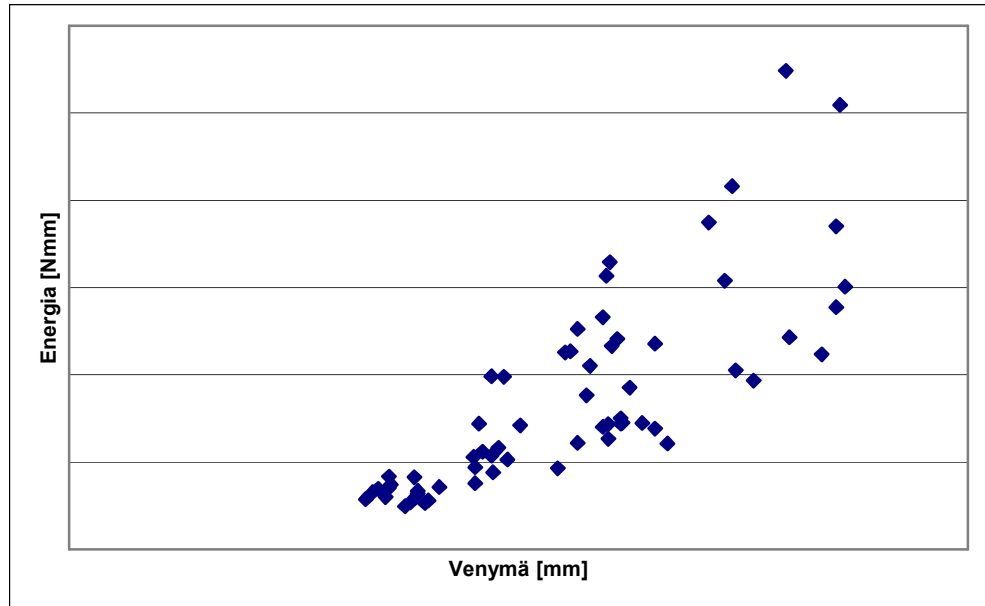
Mittaustuloksien suureista pistolujuus, energia ja venymä, tehtiin riippuvuustarkastelut pisteparven avulla. Kuvat 48–50 on piirretty kaikkien laatujen sisä- ja ulkopuolen arvojen kanssa, jotka ovat keskiarvoja kolmesta rinnakkaisesta mittaussarjasta. Kuvan 48 perusteella pistolujuuden ja energian välillä on lineaarista riippuvuutta eli pistolujuuden kasvaessa myös energian tarve kasvaa. Pistolujuuden ja venymän välillä puolestaan ei löydy riippuvuutta (kuva 49). Myöskään energian ja venymän välillä ei ole kovin selkeää riippuvuutta, ainakaan lineaarista (kuva 50).



Kuva 48 Pistolujuus [N] energian funktiona [Nmm]

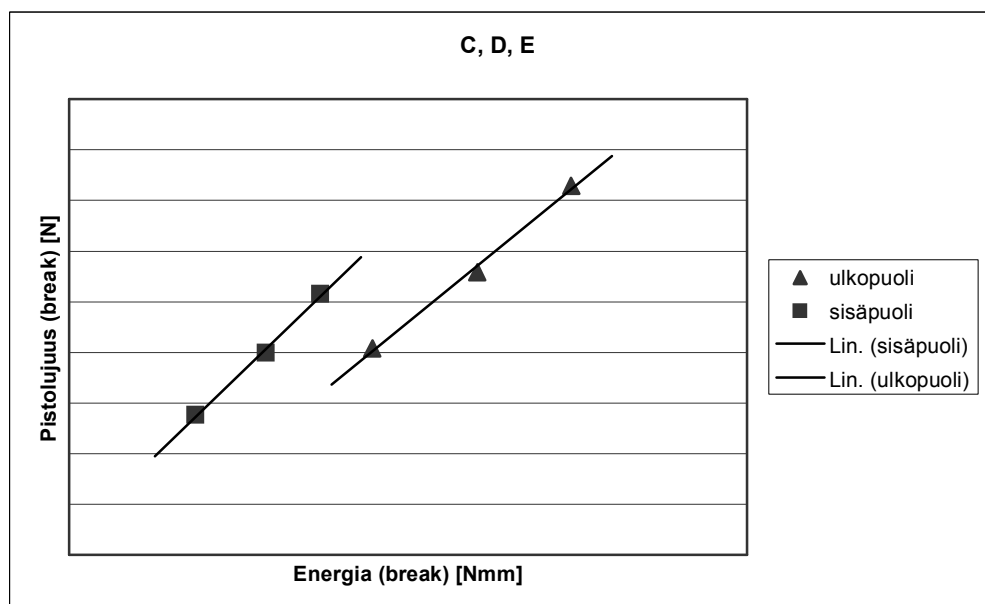


Kuva 49 Pistolujuus [N] venymän [mm] funktiona

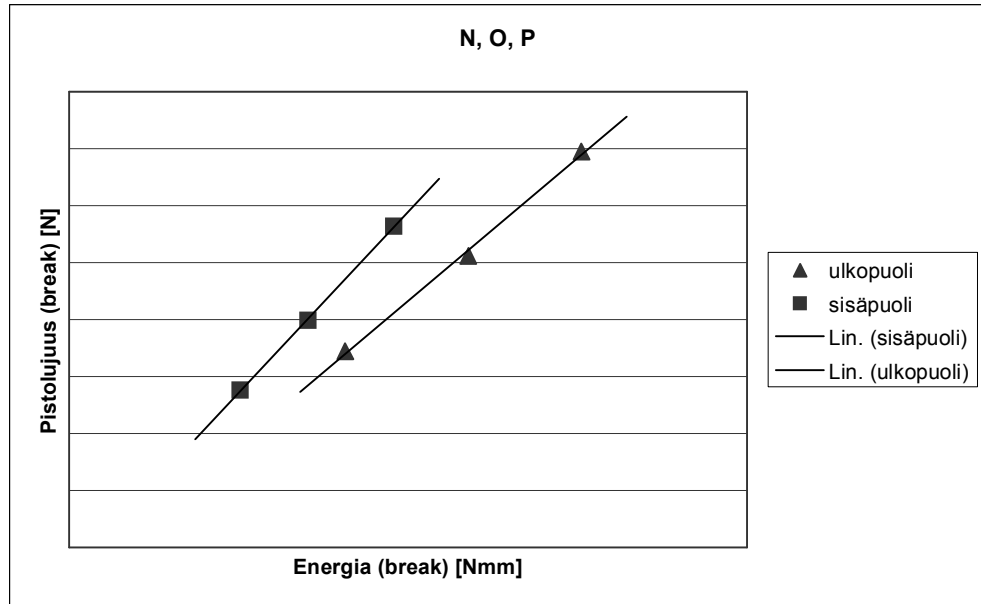


Kuva 50 Energia [Nmm] venymän [mm] funktiona

Riippuvuustarkastelun perusteella piirrettiin kuvaajat pistolujuus energian funktiona kullekin testatulle tuoteryhmälle. Kuvat 51 ja 52 ovat esimerkkinä pistolujuus-energia-kuvaajista. Kaikissa kuvissa sisä- ja ulkopuoli on piirretty erikseen. Pistolujuutena on käytetty arvoa F_{break} , koska mittausohjelma laskee energian arvon kohtaan F_{break} , ϵ_{break} (venymä). Verrattaessa sisä- ja ulkopuolen suorita toisiinsa kullakin tuoteryhmällä havaitaan, että sisäpuolen suorilla kulmakerto on hieman suurempi kuin ulkopuolen suorilla. Erot kulmakertoimissa tarkoittavat sitä, että kalvon ulkopuolelta pistettäessä energiaa kuluu enemmän kuin sisäpuolelta pistettäessä.



Kuva 51 Näytteiden C, D ja E pistolujuus [N] energian [Nmm] funktiona

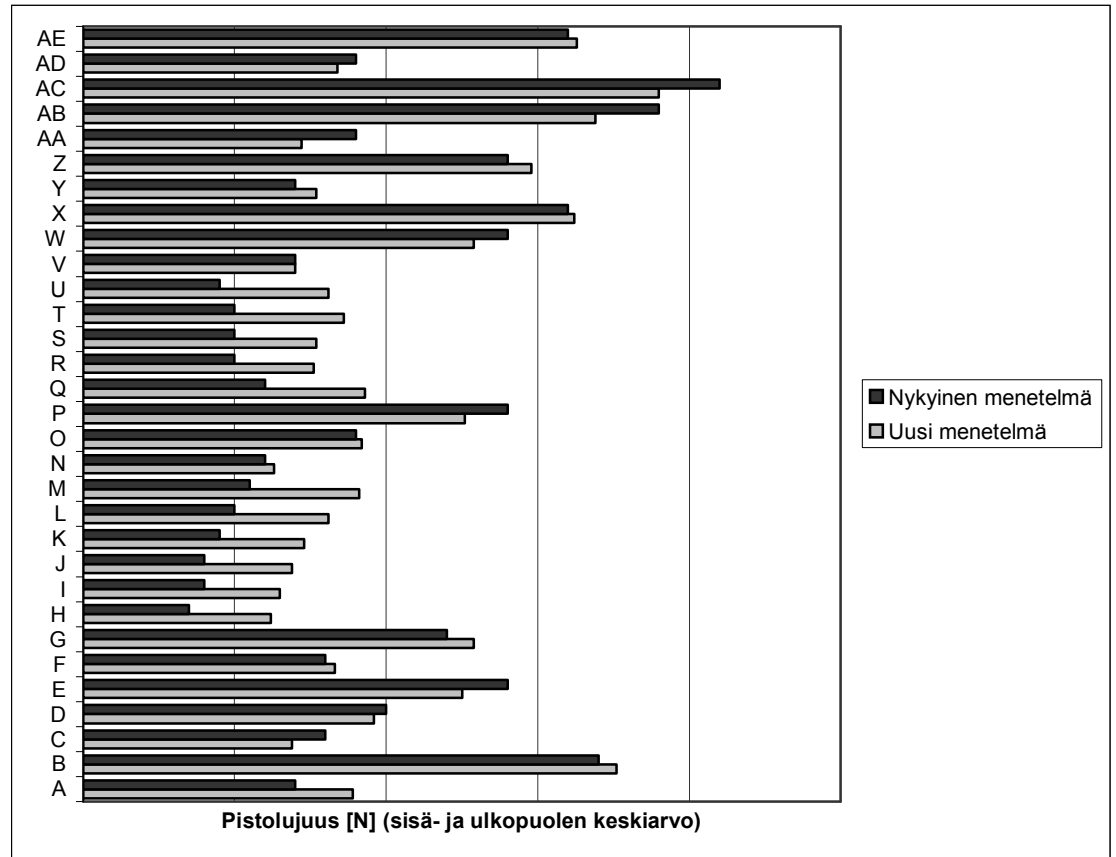


Kuva 52 Näytteiden N, O ja P pistolujuus [N] energian [Nmm] funktiona

Yhteenvedoksi ja eri tuotteiden keskinäiseksi vertailuksi piirrettiin vielä palkkidia-grammit, joissa on kaikkien tuotteiden pistolujuudet (liite 1), venymät (liite 2) ja energiat (liite 3) sisä- ja ulkopuolelta erikseen.

7.2.3 Nykyisen ja uuden menetelmän tulosten vertaaminen toisiinsa

Nykyisellä menetelmällä näytteen sisä- ja ulkopuolen pistolujuusarvoista ($F_{\max}$) on laskettu keskiarvo. Keskiarvo on ilmoitettu näytteen pistolujuudeksi. Jokaiselle tuotteelle on määritelty pistolujuusarvo, joka on tuotteen data sheet -tiedoissa. Data sheet sisältää tietoa tuotteen ominaisuuksista kuten esim. paksuudesta ja lujuusarvoista. Data sheet -tiedoista poimittiin tuotteille A–AE pistolujuusarvot, jotta päästiin vertaamaan niitä uudella menetelmällä saatuihin. Myös uudella menetelmällä mitatuille pistolujuuksille laskettiin sisä- ja ulkopuolen keskiarvot, jotta vertailua voisi tehdä. Pistolujuusarvoja havainnollistamaan piirrettiin palkkidiagrammi (kuva 53). Arvoja vertailtaessa huomattiin, että kahdella tuoteryhmällä oli pistolujuuksissa huomattavaa eroa (ero > 50 %). Tuoteryhmät muodostuvat seuraavista näytteistä: H, I, J, K, L, M, U ja R, S, T. Myös tuotteella Q ero uuden ja nykyisen arvon välillä on yli 50 %. Uusi menetelmä antaa kuitenkin paremmat pistolujuusarvot kyseisille tuotteille kuin nykyinen menetelmä. Muilla tuotteilla erot näiden mittausten perusteella olivat pieniä.



Kuva 53 Nykyisen ja uuden menetelmän pistolujuusarvojen vertaaminen toisiinsa näytteillä A–AE

8 JOHTOPÄÄTÖKSET

Standardiin DIN EN 14477 perustuva pistolujuuden mittaamenetelmä soveltuu otettavaksi käyttöön Bemis Valkeakoski Oy:ssä. Yhtiön eri tuotteilla tehdyt pistolujuusmittaukset todistavat, että menetelmä antaa luotettavia tuloksia.

Mittaustulokset olivat loogisia: tuotteiden paksuuden kasvaessa myös pistolujuuden arvot kasvavat, ja pistolujuuden kasvaessa energian tarve kasvaa. Menetelmän luotettavuutta lisää mittausten hyvä toistettavuus. Jos viiden mittauksen sarjaan tulee muista poikkeava tulos, sen voi poistaa ja tehdä tilalle uuden mittauksen, ettei kokonaistulos vääristy. Suositeltavaa olisi, ettei poistoja viiden mittauksen sarjasta tehtäisi enempää kuin yksi, koska tarkoituksena on mitata vain viisi arvoa liuskasta. Tuotteen laatu ei välttämättä ole kohdallaan, jos tulokset eroavat huomattavasti toisistaan. Näyteliuskojen tulisikin olla mahdollisimman sileitä, etteivät taitokset ja rypyt vääristäisi mittaustulosta. Pistimen kuntoa seurataan standardin kalibrointiohjeen mukaisesti, mikä tuo varmuutta tulosten oikeellisuuteen.

Erot pistolajuudessa nykyiseen menetelmään verrattuna eivät olleet suuria, paitsi selkeästi kahdella tuoteryhmällä. Tuotteet, joilla ero pistolajuudessa on yli 50 %, ovat nyt uuden menetelmän mukaan yli 50 % kestävämpiä pistolajuuden suhteen. Syitä niin suureen eroon voisi paremminkin tutkia, kun tiedetään, että erot ovat loogisesti tietyillä tuoteryhmillä. Näin jäljet johtavat valmistustekniisiin/rakenteellisiin syihin.

LÄHTEET

Painetut lähteet

- 1 Briston J.H. – Katan, L.L., *Plastics Films*. Third edition. The Plastics and Rubber Institute. Singapore 1989. 434 s.
- 2 Järvinen, P., *Muovin suomalainen käsikirja*. Muovifakta Oy. Porvoo 2000. 173 s.
- 3 Kurri, V. – Malén, T. – Sandell, R. – Virtanen, M., *Muovitekniikan perusteet*. Opetushallitus. Helsinki 1999. 244 s.
- 4 Laitinen, R. – Toivonen, J., *Yleinen ja epäorgaaninen kemia*. 12. painos. Otatieto Oy. Jyväskylä 1998. 339 s.
- 5 Napari, P., *Orgaaninen kemia*. 2.-5. painos. Oy Edita Ab. Helsinki 2001. 330 s.
- 6 Nurmi, T. – Rekiaro, I. – Rekiaro, P. – Sorjanen, T., *Suuri sivistyssanakirja*. Gummerus Kustannus Oy. Jyväskylä 2001. 629 s.
- 7 Seppälä, J., *Polymeeritekniikan perusteet*. 4. painos. Otatieto Oy. Helsinki 2001. 275 s.
- 8 Strong, A. Brent, *Plastics: materials and processing*. 3rd edition. Pearson Education. Upper Saddle River, New Jersey 2006. 917 s.
- 9 Tammela, V., *Polymeeritiede ja muovitekniikka*, osa 3. Otakustantamo. Helsinki 1990. 431 s.
- 10 Tietojätti A–Ö. 2. painos. Gummerus. Jyväskylä 1994. 1207 s.

Painamattomat lähteet

- 11 ASTM D 5748. Standard test method for protrusion puncture resistance of stretch wrap film. The American Society for Testing and Materials 2001. 4s.
- 12 ASTM F 1306. Standard test method for slow rate penetration resistance of flexible barrier films and laminates. The American Society for Testing and Materials 1994. 4s.
- 13 DIN EN 14477. Flexible packaging material. Determination of puncture resistance – Test methods. European Committee for Standardization 2004. 7 s.
- 14 Hanhi, R., *Kumiraaka-aineet ja vahvikemateriaalit*. Luentomoniste TAMK.

- 15 Instruction manual: Z2.5/TN1S.
- 16 Käytännön muovitietoutta: Päivölä 7.-8.6.2001. Tampereen teknillinen korkeakoulu, muovi- ja elastomeeritekniikka, materiaaliopin laitos. Tampere 2001.
- 17 Susi, A., Bemis Valkeakoski Oy: elintarvikkeiden joustopakkauksia vientiin – Uudesta fleksopainosta huippulaatua. Muovi – Plast 4/2006, s. 8 – 9.
- 18 Tanttinen, U. – Lehtinen, A. – Järvelä, P., Film blowing of bimodal linear low density polyethylene. Raportti 09/02. Tampereen teknillinen korkeakoulu, muovi- ja elastomeeritekniikka, materiaaliopin laitos. Tampere 2002.
- 19 Töyrylä, M., Työohje: Pistolujuuden mittaus, vers. 4. Walki Films Finland. Valkeakoski 21.8.2002. 2s.

Sähköiset lähteet

- 20 Bemis Company, Inc. [www-sivu]. [viitattu 14.2.2007] Saatavissa: <http://bemis.com>
- 21 Bemis Europe. [www-sivu]. [viitattu 7.12.2006] Saatavissa: http://www.bemis-europe.com/lang/en/about/?page_id=4.6&title=Bemis%20Valkeakoski,%20Finlanda
- 22 Borealis Polymers Oy. [www-sivu]. [viitattu 22.11.2006] Saatavissa: <http://www.borealisgroup.com>
- 23 British Plastics Federation. [www-sivu]. [viitattu 21.11.2006] Saatavissa: http://www.bpf.co.uk/bpfindustry/Plastics_Additives.cfm
- 24 ExxonMobile Chemical. [www-sivu]. [viitattu 26.1.2007] Saatavissa: http://www.exxonmobilpe.com/Public_Files/Polyethylene/NorthAmerica/Technology_tip_2.pdf
- 25 Paper, Film & Foil Converters. [www-sivu]. [viitattu 7.12.2006] Saatavissa: http://pffc-online.com/mag/paper_barrier_properties_evoh/
- 26 Teräskonttori Oy. [www-sivu]. [viitattu 8.1.2007] Saatavissa: <http://www.teraskonttori.fi/index.php?mid=46>
- 27 Wikipedia (en). [www-sivu]. [viitattu 8.1.2007] Saatavissa: http://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene_terephthalate
- 28 Wikipedia (en). [viitattu 26.1.2007] Saatavissa: [http://en.wikipedia.org/wiki/Frost_line_\(polymers\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Frost_line_(polymers))