

TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU  
Kemiantekniikan koulutusohjelma  
Kemiantekniikka

Tutkintotyö

Riikka Arjoranta

**BIMODAALISEN POLYETEENIPULVERIN NÄYTTEENOTON EDUSTAVUUS JA  
HOMOGENOINTI**

Työn ohjaaja FM Raija Hanhi  
Työn teettäjä Borealis Polymers Oy, valvojana DI Jyrki Salminen  
Tampere 2006

## TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU

### Kemiantekniikan koulutusohjelma

Arjoranta, Riikka	Bimodaalisen polyeteenipulverin näytteenoton edustavuus ja homogenointi
Tutkintotyö	65 sivua + 17 liitettä
Työn valvoja	FM Raija Hanhi
Työn teettäjä	Borealis Polymers Oy, ohjaaja DI Jyrki Salminen
Maaliskuu 2006	
Hakusanat	bimodaalinen, polyeteeni, 2-ruuviekstruuderi

## TIIVISTELMÄ

Aiemmin on ollut vaikeaa valmistaa unimodaalista polyeteeniä, joka täyttäisi kaikki muovilta halutut ominaisuudet. Molekyylimassan tai molekyylimassajakautuman muodon avulla voidaan parantaa yhtä ominaisuutta, mutta samalla se saattaa heikentää toista ominaisuutta. Yksi ratkaisu tähän on polyeteeni, jolla on bimodaalinen molekyylimassajakauma. Borealoksen Borstar®-teknologialla voidaan valmistaa bimodaalista polyeteeniä, jonka ominaisuudet ovat huomattavasti paremmat kuin perinteisen unimodaalisen polyeteenin ominaisuudet. Tällaisessa materiaalissa on mahdollista yhdistää korkea molekyylipaino ja hyvä työstettävyys. Haarautunut, korkea moolimassa lisää materiaalin vahvuutta ja lineaarinen, pieni moolimassa helpottaa työstöä. Näin yhdessä polyeteenilaadussa yhdistyvät monet tarvittavat ominaisuudet.

Tutkintotyön aiheena on ollut tutkia kaasufaasireaktorista saatavan bimodaalisen polyeteenipulverin edustavuutta tulevia laboratoriomittauksia ajatellen. Näytteen edustavuutta on tutkittu polyeteenipulverin segregoitumisen ja hapettumisen avulla. Bimodaalisen polyeteenipulverin käsittelyssä on ollut myös vaikeuksia mm. homogenoinnin suhteen. Toisena tarkoituksena tutkintotyössä on ollut tutkia, korvaisiko uusi 2-ruuviekstruuderi nykyisin laboratorion laadunvalvonnan käyttämän 1-ruuviekstruuderin. Työssä on esitetty näytteen edustavuutta tutkittaessa käytettyjä menetelmiä. Kyseiset menetelmät ovat olleet tiheyden ja sulamassavirran määrittäjiä. Suulakepuristimia vertailtaessa on käytetty samoja mittaamenetelmiä.

Tehtyjen mittausten perusteella on huomattu, että tuotannosta saatavat näytteet ovat olleet edustavia. Näytteenottoon tulee kuitenkin kiinnittää huomiota, sillä jos se on tehty väärin, eivät tuloksetkaan voi olla luotettavia. Tehtyjen menetelmien mukaan saaduista tuloksista on huomattu myös, että nykyisin käytössä oleva suulakepuristin voidaan korvata uudella. Tämä tulee säästämään paljon aikaa mm. tiheyttä määritettäessä. Täten tulokset laboratoriosta voidaan ilmoittaa nopeammin tuotantoon ja tuotannonohjaus parantuu.

TAMPERE POLYTECHNIC

Chemical Engineering

Arjoranta, Riikka

Engineering thesis

Thesis Supervisor

Commissioning company

March 2006

Keywords

A representativeness and homogenization of bimodal polyethylene

65 pages, 17 appendices

FM Raija Hanhi

Borealis Polymers Oy, supervisor Msc Jyrki Salminen

bimodal, polyethylene, 2-screwextruder

## ABSTRACT

Earlier it has been difficult to produce unimodal polyethylene, which would include all the required properties. One property can be improved with molecular weight and molecular weight distribution, but at the same time it may impair the other. One solution for this is bimodal polyethylene, which has bimodal molecular weight. Borealis Borstar® -technology enables the polymerization of bimodal polyethylenes, which has enhanced tailor-made properties. In bimodal polymers good processability can be combined with good mechanical properties.

The subject of this engineering thesis has been to investigate the representativeness of bimodal polyethylene powder, which is produced in gas phase reactor. The representativeness of polyethylene powder has been investigated by segregation and oxidation of polyethylene. There has also been some difficulties with the processing of bimodal polyethylene powder. Because of that the other subject of this engineering thesis has been to investigate if the new extruder would compensate the current one.

In this engineering thesis are presented the methods, which have been used to investigate the representativeness of polyethylene powder. The methods, which have been used, are density and melt flow rate measurements. When the two different kinds of extruders are compared, the same methods have been used.

The results shows, that the polyethylene powder from gas phase reactor is representative. The sampling must still be observed, because if the samples are taken in the wrong way, the results can not be reliable. From the results it can be seen, that the current 1-screwextruder can be replaced with the new 2-screwextruder. This will save a lot of time, especially in density measurements. Because of that, the results can be reported more efficiently to the production.

## ALKUSANAT

Tämä tutkintotyö on tehty Borealis Polymers Oy:n laboratoriopalveluihin 1.10.2005 – 30.4.2006 välisenä aikana. Tutkintotyöhön liittyvät laboratoriomittaukset tein Borealis Polymers Oy:ssä Porvoossa syksyn 2005 aikana ja kirjoittamisen suoritin loppuun Tampereella kevään 2006 aikana.

Tutkintotyön ohjaajana Tampereen ammattikorkeakoulusta toimi FM Raija Hanhi ja valvojana Borealis Polymers Oy:stä DI Jyrki Salminen.

Työni toteutuksesta sekä asiantuntevista neuvoista haluan kiittää DI Jyrki Salmista. Borealis Polymers Oy:n laboratoriopalveluiden henkilökuntaa haluan kiittää saamastani tuesta sekä hyvistä neuvoista. Erityiset kiitokset haluan osoittaa testaus- ja työstöryhmän työntekijöille, jotka ystävällisesti auttoivat minua laboratoriotöitä tehdessäni.

Haluan kiittää FM Raija Hanhea saamastani tuesta sekä neuvoista työni aikana. Kiitän myös kaikkia muita työni valmistumisessa auttaneita henkilöitä.

Tampereella 30. huhtikuuta 2006

Riikka Arjoranta

**TIIVISTELMÄ**

**ABSTRACT**

**ALKUSANAT**

**SISÄLLYSLUETTELO**

<b>KÄYTETYT LYHENTEET JA TERMIT .....</b>	<b>7</b>
<b>1 JOHDANTO .....</b>	<b>8</b>
<b>2 POLYETEENI .....</b>	<b>9</b>
2.1 Yleistä .....	9
2.2 Ominaisuudet .....	9
2.3 Jako tiheyden perusteella.....	10
2.4 Lyhytketjuhaarautuneisuus ja kiteisyys.....	11
2.5 Bimodaalisen polyeteenin moolimassajakauma ja ominaisuudet.....	13
2.6 Bimodaalisen polyeteenin sovellukset.....	14
<b>3 POLYETEENIN POLYMEROINTIPROSESSI .....</b>	<b>16</b>
3.1 Borstar®-prosessi .....	16
3.2 Valmistuksessa käytettävät katalyytit .....	17
3.3 Valmistuksen vaikutus ominaisuuksiin .....	20
<b>4 POLYMEERIPULVERIN KÄSITTELY .....</b>	<b>21</b>
4.1 Jauheen ominaisuudet ja hiukkasten muoto.....	21
4.2 Segregoituminen .....	22
4.3 Näytteenotto ja näytteenottovirheet.....	22
4.4 Polymeeripulverin näytteenotto tuotannosta.....	23
4.5 Hapettuminen ja antioksidantit .....	24
<b>5 KESKEISIMMÄT POLYETEENIPULVERILLE TEHTÄVÄT MITTAUKSET .....</b>	<b>25</b>
5.1 Pulverin sekoitus ja homogenointi .....	26
5.2 Sulamassavirran mittausta (MFR).....	26
5.4 Tiheyden määrittäminen vaakamenetelmällä .....	27
5.5 Partikkelikokojakauman määrittäminen.....	28
<b>6 KÄYTÖSSÄ OLEVIA 1- JA 2-RUUVIEKSTRUUDERIN VERTAILUA .....</b>	<b>29</b>
<b>7 2-RUUVIEKSTRUUDERI .....</b>	<b>33</b>
7.1 Yleistä .....	33
7.2 Collin ZK 25 T SCD 15 .....	35
<b>8 TEHDYT MITTAUKSET EDUSTAVAN NÄYTTEEN TUTKIMISEKSI.....</b>	<b>36</b>
8.1 Segregoitumisen tutkiminen .....	36
8.2 Hapettumisen tutkiminen .....	37
<b>9 UUDEN 2-RUUVIEKSTRUUDERIN SISÄÄNAJO.....</b>	<b>37</b>
9.1 Käytetyt näytteet .....	38
9.2 Ajoparametrien valinta.....	39
9.3 Mittaukset granulaateista .....	40
9.4 Mittaukset valmiista nauhasta .....	41
9.5 Collinin muutettu ruuvirakenne .....	41

<b>10 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU .....</b>	<b>42</b>
<b>10.1 Segregoituminen .....</b>	<b>42</b>
<b>10.2 Hapettuminen .....</b>	<b>48</b>
<b>10.3 Collinin alkuperäinen ruuvirakenne .....</b>	<b>50</b>
<b>10.4 Collinin muutettu ruuvirakenne .....</b>	<b>55</b>
<b>11 YHTEENVETO .....</b>	<b>59</b>
<b>12 JATKOTUTKIMUSEHDOTUKSIA .....</b>	<b>61</b>
<b>LÄHDELUETTELO .....</b>	<b>62</b>
<b>LIITELUETTELO .....</b>	<b>65</b>

**LIITTEET**

## **KÄYTETYT LYHENTEET JA TERMIT**

### **Bimodaalinen moolimassajakauma**

Kaksihuippuinen moolimassajakauma.

### **Komonomeeri**

Kaksi tai useampia monomeerejä yhdessä. Lisää lyhyiden ketjuhaarautumien määrää polymeerissä.

### **Kopolymeeri**

Polymeeri, jonka molekyylin rakennetyksikköinä on kahden- tai useammanlaisia meerejä.

### **Loop-reaktori**

Silmukkareaktori. Bimodaalisen polyeteenin valmistuksessa tarvittava toinen reaktori.

### **Meeri**

Yhdestä monomeerimolekyylistä muodostunut polymeerimolekyylin osa.

### **Moolimassajakauma**

Erisuuruisten polymeerien molekyylimäärä suhteessa molekyyliketjujen pituuteen.

### **Monomeeri**

Polymeerin lähtöaine, perusyksikkö, joka reagoimalla toisten molekyylien kanssa pystyy muodostamaan molekyyliketjun tai polymeerin.

### **Polyolefiini**

Yhteisnimitys polyeteeni- ja polypropeenimuoveille.

### **Ristisilloitus**

Pitkien muovimolekyylien järjestäytyminen verkoksi.

### **Sulamassavirta (melt flow rate) [g/10 min]**

Spesifisestä suulakkeesta 10 min aikana ulos puristuva muovin massa grammoina.

### **Termoelasti**

Elasti, jonka kimmoisuus perustuu aineen sisäisiin fysikaalisiin voimiin, jotka voidaan purkaa lämmittämällä tai sulattamalla.

### **Unimodaalinen moolimassajakauma**

Yksihuippuinen moolimassajakauma.

## 1 JOHDANTO

Aikaisemmin on ollut vaikea valmistaa unimodaalista polymeeriä, joka täyttäisi kaikki halutut ominaisuudet. Unimodaalisessa polyeteenissä moolimassan tai moolimassajakauman muodon avulla voidaan parantaa yhtä ominaisuutta, mutta samalla se saattaa heikentää jotain toista ominaisuutta. Yksi ratkaisu tähän ongelmaan on polyeteeni, jolla on bimodaalinen moolimassajakauma. Borealiksen Borstar®-teknologialla voidaan valmistaa bimodaalista polyeteeniä, jonka ominaisuudet ovat huomattavasti paremmat kuin perinteisen unimodaalisen polyeteenin ominaisuudet. Tällaisessa materiaalissa on mahdollista yhdistää korkea molekyyliaino sekä hyvä työstettävyys. Haaraunut, korkea moolimassa lisää materiaalin vahvuutta ja lineaarinen, pieni moolimassa helpottaa työstöä.

Tämän tutkintotyön tarkoituksena on selvittää, ovatko tuotannosta tulevat näytteet edustavia tulevia laboratoriomittauksia ajatellen. Näytteen edustavuutta tutkittiin polyeteenin segregoitumisen ja hapettumisen avulla. Näitä tutkittaessa käytettiin apuna tiheyden ja sulamassavirran mittaussuunnitelmia. Työn toisena tarkoituksena on tutkia kaasufaasireaktorista saatavaa bimodaalista polyeteenipulveria, sillä sen sulatyöstö on aiheuttanut ongelmia laboratoriossa. Tarkoituksena on korvata nykyisin laadunvalvonnan käytössä oleva 1-ruuviekstruuderit uudella 2-ruuviekstruuderilla. Myös ekstruudereita vertailtaessa käytettiin apuna tiheyden ja sulamassavirran määrittämissuunnitelmia. Jos nykyinen ekstruuderit voitaisiin korvata uudella, tulisi se säästämään aikaa mm. tiheyttä määritettäessä. Tällöin laboratorio saisi ilmoitettua tulokset nopeammin tuotantoon, ja tuotannonohjaus nopeutuisi.



## 2 POLYETEENI

### 2.1 Yleistä

Polyeteeni kuuluu kestumuoveihin ja on polypropeenin ohella niistä kaupallisesti tärkein. Kestumuoveja voidaan sulattaa ja kiteyttää useita kertoja. /22, s. 2./ Kestumuovien ketjujen välissä olevat sidokset ovat heikkoja ja ne katkeavat kuumentettaessa, jolloin ne voivat kiertyä erilaisiin muotoihin. Jäähdytymisen aikana heikot sidokset syntyvät uudestaan, jolloin termoplastinen materiaali säilyttää muotonsa. /20; 12, s. 13./

### 2.2 Ominaisuudet

Polyeteenin sulamispiste on matala (100 – 120 °C), ja se palaa helposti. Polyeteeni ei sisällä aktiivisia ryhmiä, joten se on kemiallisesti kestävä. Se kestää myös vanhennusta, ja jos suoja-aineita ei käytetä, pitkäaikainen ultraviolettivalo hapen läsnäollessa tekee sen hauraaksi. Polyeteeniin ei tarvitse lisätä pehmittimiä, sillä se on luonteeltaan taipuisaa. /2, s. 103-104./

Vesi ja hiilivetyihin sekoittumattomat liuottimet eivät vaikuta polyeteeniin, mutta kaasut kuitenkin läpäisevät sen /2, s. 103/. Polyeteenin kemiallinen kestävyys on erinomainen, ja se lisääntyy kiteisyyden kasvaessa. Polyeteeni sietää jopa mineraalihappoja, ja se kestää hyvin myös alkaaleja ja suolaliuoksia. Voimakkaasti hapettavat liuokset tekevät polyeteenin vähitellen hauraaksi. Korkeatiheyksinen polyeteeni kestää paremmin hapetusta kuin pienitiheyksinen polyeteeni, sillä se on molekyyliarakenteeltaan miltei haarautumaton. Puhtaat ja klooratut hiilivedyt aiheuttavat ajan kuluessa polyeteeniin halkeamia ja turpoamista. /2, s. 103, 110-112; 14, s. 17./

### 2.3 Jako tiheyden perusteella

Polyeteeniä voidaan valmistaa korkeapaine- tai pienpainemenetelmällä. Pienitiheyksinen polyeteeni (PE-LD) polymeroidaan korkean paineen alaisena radikaalipolymerointina. Lineaarinen pienitiheyksinen polyeteeni (PE-LLD), hyvin pienitiheyksinen polyeteeni (PE-VLD) ja korkeatiheyksinen polyeteeni (PE-HD) polymeroidaan Ziegler-Natta-, kromi- tai metalloseenikatalyytin avulla pienen paineen alaisena. /13, s. 12; 24, s. 2./

Pienitiheyksinen polyeteeni on käytetyin laatu sen hyvien mekaanisten ja optisten ominaisuuksien vuoksi. Näiden lisäksi sitä on helppo työstää, koska sillä on suhteellisen pieni moolimassa, laaja moolimassajakauma ja sen ketjut ovat pitkiä ja haarautuneita. Sitä ei kuitenkaan voida käyttää sovelluksissa, joissa vaaditaan hyvää lämmönkestoa, veto-ominaisuutta ja jäykkyyttä. /13, s. 2; 24, s. 2./

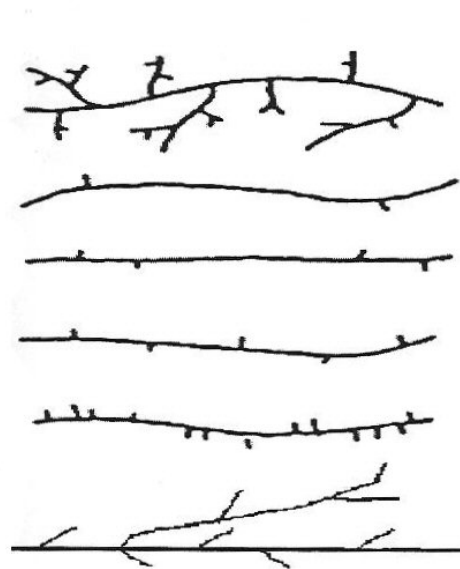
Korkeatiheyksinen polyeteeni on rakenteeltaan lineaarinen. Sen tiheys on 945–970 g/dm<sup>3</sup>. Korkean tiheydensä vuoksi se on jäykempää kuin PE-LLD ja PE-LD. Se kestää myös hyvin kosteutta, on kemiallisesti lähes inertti ja sillä on hyvä lämpö- ja pölypysyvyys. Toisaalta kaasut läpäisevät sen helposti ja jotkin kemikaalit vaikuttavat sen mekaanisiin ominaisuuksiin. Korkea lämpö aiheuttaa vanhenemista, jos polymeeriin ei ole lisätty riittävästi antioksidantteja. /13, s. 12; 24, s. 2./

Lineaarinen pienitiheyksinen polyeteeni on eteenin ja  $\alpha$ -olefiinin, kuten buteenin, heksenin ja okteenin kopolymeeri. Komonomeeri lisää lyhyitä ketjuhaarautumia polyeteenin rakenteeseen ja näin sen tiheys saadaan pienemmäksi. PE-LLD:n tiheys on 910–930 g/dm<sup>3</sup>, mutta korkean komonomeeripitoisuuden avulla tiheys voi olla jopa alle 900 g/dm<sup>3</sup>. Hyvin pienitiheyksisen polyeteenin (PE-VLD) tiheys on alle 910 g/dm<sup>3</sup>. /24, s. 2./

Polyolefiinimuovit (Polyolefin plastomers, POP) ovat polymeerejä, joiden tiheys voi olla niinkin alhainen kuin 860 g/dm<sup>3</sup>. Ne polymeroidaan single site - katalyyttiteknologian avulla. Näillä katalyyteillä tehdään mahdolliseksi hallita moolimassajakaumaa, moolimassaa ja lyhytketjuhaarautumien ja komonomeerin

jakaumaa. Näin voidaan parantaa mm. jäykkyyttä ja läpinäkyvyyttä. Polyeteenin erilaiset rakenteet ja jako tiheyden perusteella on esitetty kuvassa 1. /24, s. 2-3./

Polyethylene	Density [g/dm <sup>3</sup> ]
PE-LD	910-935
PE-HD	945-970
PE-MD	930-945
PE-LLD	910-930
PE-VLD	860-910
POP/POE	860-960



Kuva 1 Polyeteenin rakenteet ja tiheydet /24, s. 3./

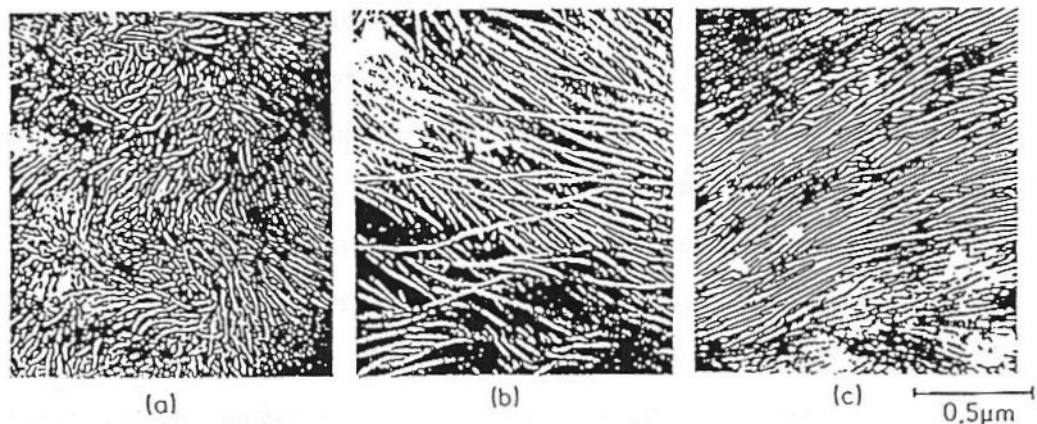
Näiden yleisimpien polyeteenilaatujen lisäksi ovat seuraavat erikoislaadut:

1. korkean molekyylipainon polyeteeni (High molecular weight polyethylene, PE-HMW)
2. erittäin korkean molekyylipainon polyeteeni (Ultra high molecular weight polyethylene, PE-UHMW). /14, s. 6./

## 2.4 Lyhytketjuhaarauneisuus ja kiteisyys

Haarauneesta polymeeristä puhutaan lineaarisen polymeerin sijaan silloin, kun yhteen molekyyliin on sitoutunut yksi tai useampi monomeeri, jolla on enemmän kuin kaksi toiminnallista ryhmää /6, s.101/. Aiemmin lyhytketjuhaarat olivat etyylihaaroja, mutta nykyään myös butyyli-, isobutyli- ja heksyylihaarat ovat tavallisia. Lyhytketjuhaarauneiden lukumäärä (komonomeeripitoisuus) vaikuttaa polyeteenin tiheyteen, kiteisyyteen, kiteytymis- ja sulamislämpötilaan, kemikaalien kestoon sekä mekaanisiin ominaisuuksiin, kuten esimerkiksi jäykkyyteen. Haarauneen pituus ja lukumäärä määräytyvät käytettävän komonomeerityypin, polymerointilämpötilan, paineen ja katalyytin mukaan. /22, s. 2-3; 24, s. 9-10; 30, s. 4-5./ PE-LD ei si-

sällä komonomeeria, mutta sen molekyylit sisältävät runsaasti sekä pitkiä että lyhyitä haarautumia. PE-LLD ja PE-VLD sisältävät yleensä vain komonomeerista syntyviä lyhytketjuhaarautumia, kun PE-HD taas sisältää vain vähän lyhytketjuhaarautumia. Komonomeerityyppi vaikuttaa polymeerin lyhytketjuhaarautuneisuusjakamaan vain vähän, kun prosessiolosuhteet ja katalyytti vaikuttavat siihen paljonkin. Kuvassa 2 on esitetty erilaisten haarautumisasteen omaavien polyeteeniketjujen elektronimikroskooppikuvia. /22, s. 2-3; 24, s. 9-10./



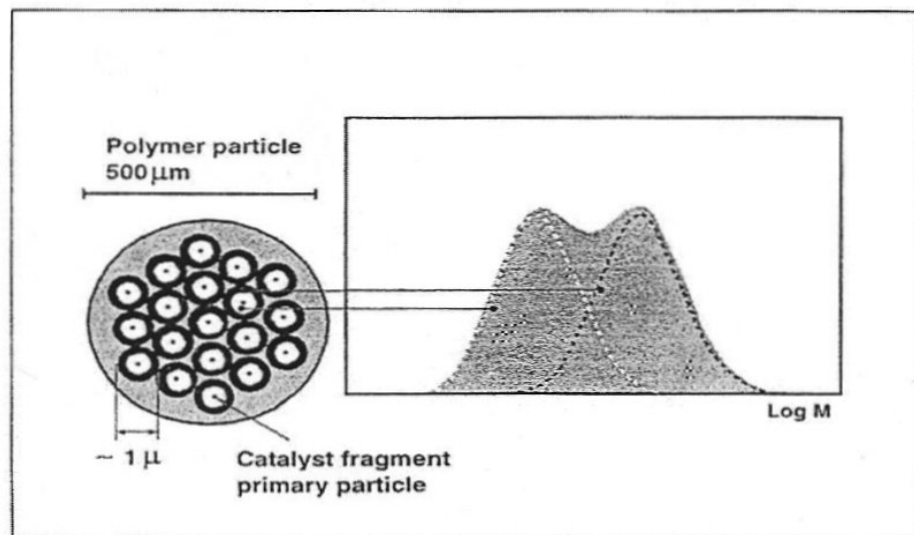
Kuva 2 Elektronimikroskooppikuvia polyeteeniketjujen rakenteesta /22, s. 3./

a) PE-LD    b) PE-LLD    c) PE-HD

Polyeteenin säännölliset ketjut kiteytyvät helposti ja nopeasti lämpötilan laskiessa, joten materiaalin osittaista kiteytymistä on vaikea välttää. Mitä pidemmälle kiteytyminen on ennättänyt, sitä jäykempää aine on. Korkeatiheysiset polyeteenit ovat kiteytyneet voimakkaammin kuin pienitiheysiset polyeteenit. Tämä johtuu siitä, että pienitiheysisen polyeteenin molekyylit ovat miltei täysin haarautumattomia, jolloin ne pääsevät järjestäytymään samansuuntaisiksi. Tällöin molekyylien välinen vetovoima on suurempi kuin järjestäytymättömissä molekyyliyhmissä ja aineella on myös paremmat mekaaniset ominaisuudet, kuten taivutus- ja vetolujuusarvot. /2, s. 104-107; 14, s. 14; 29; 30, s. 27./ Korkeampi moolimassa nostaa kiteisyysastetta, sillä moolimassan kasvaessa epäjärjestystä aiheuttavien pääteryhmien määrä vähenee. Toisaalta ketjun pituuden kasvaminen vaikeuttaa kiteytymistä, sillä ketjut sotkeutuvat toisiinsa. /30, s. 27./

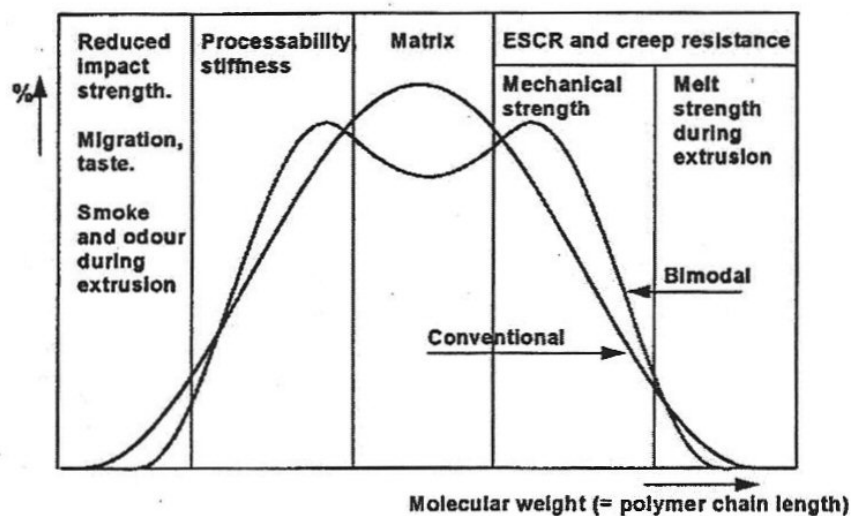
## 2.5 Bimodaalisen polyeteenin moolimassajakauma ja ominaisuudet

Bimodaalinen moolimassajakauma on leveä, ja se koostuu kahdesta täysin erilaisesta molekyylipainojakaumasta. Kumpaakin painojakaumaa voidaan muokata erikseen, jotta eri sovelluksille saataisiin erilaiset ominaisuudet. Bimodaalinen moolimassajakauma parantaa mekaanisia ominaisuuksia ja työstettävyyttä sekä vähentää samalla matriisimateriaalin määrää. Matriisimateriaali koostuu keskipitkistä polymeeriketjuista, jotka ovat unimodaalisen polyeteenin suurimmat moolimassajakeet. Bimodaalisissa tuotteissa keskimääräinen moolimassajae on vähennetty minimiin ja lyhyiden ja pitkien ketjupituuksien määrää on lisätty. Kaksi eri jaetta antaa materiaalille eri ominaisuuksia; matalan moolimassan jae antaa hyvän työstettävyyden ja korkean moolimassan jae antaa mm. mekaanisen lujuuden. Bimodaalisessa prosessissa voidaan vaikuttaa komonomeerijakaumaan, joka säätelee moolimassaa. Suuri komonomeerin määrä pitkässä polymeeriketjussa parantaa bimodaalisen polyeteenin mekaanisia ominaisuuksia entisestään verrattuna komonomeerin määrään lyhyessä polymeeriketjussa. Bimodaalisissa polymeereissä korkean ja matalan molekyylipainon jakeet ovat sekoittuneet tasaisesti toisiinsa. Tämä moolimassajakauma on esitetty kuvassa 3. /24, s. 6./



Kuva 3 Bimodaalisen polymeerin rakenne /24, s. 6./

Bimodaalisen polyeteenin muokkaaminen on paljon yksinkertaisempaa kuin unimodaalisen polyeteenin muokkaaminen. Yhden ominaisuuden muuttaminen unimodaalisessa polyeteenissä muuttaa muitakin ominaisuuksia, ja tällöin on tehtävä kompromisseja. Bimodaalisissa materiaaleissa kahden eri moolimassajakeen ominaisuuksia voidaan muokata joka reaktorissa moolimassan kontrolloimisella, komonomeeripitoisuudella ja moolimassajakaumalla. Kuvassa 4 on esitetty bimodaalisen ja unimodaalisen polyeteenin moolimassajakaumat. /24, s. 8-10./

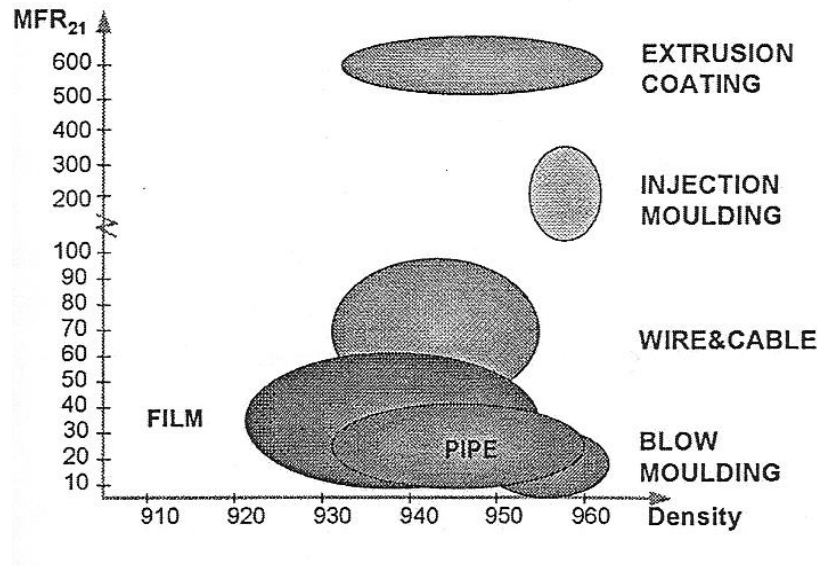


Kuva 4 Unimodaalinen ja bimodaalinen moolimassajakauma ja eri moolimassajakeiden vaikutus materiaalin ominaisuuksiin /24, s. 9./

## 2.6 Bimodaalisen polyeteenin sovellukset /24, s. 10-11/

Bimodaalisessa polyeteenissä on yhdistetty perinteisen polyeteenin ominaisuudet, kuten hyvät mekaaniset ominaisuudet ja työstettävyys. Bimodaalisissa tuotteissa tarvitaan vähemmän raaka-aineita saamaan tuote, jolla on samat tai jopa paremmat mekaaniset ominaisuudet kuin unimodaalisessa tuotteessa. Tämä on huomattavissa varsinkin bimodaalisessa PE-LLD:ssa. Sen työstettävyys on sama kuin PE-LD:llä, vetojännitys on PE-HD:n luokkaa. Kalvosovelluksissa PE-LLD:n pudotusiskulujuu (dart drop), venymä, kuumasaumaus ja mekaaniset ominaisuudet ovat samat kuin korkean  $\alpha$ -olefiinin PE-LLD:llä. Kaikki nämä ominaisuudet yhdistyvät siis samassa materiaalissa. Tämän vuoksi bimodaalisella polyeteenillä on erittäin laajat sovellusmahdollisuudet. Borealixen Borstar® PE:n bimodaalisen prosessin sovel-

luksia on esitetty kuvassa 5. Kuvan sulamassavirta on mitattu 21,6 kg:n punnuksella. Kun sulamassavirta on suurempi kuin 100 g/10 min, vaihdetaan suulake pienempään. Kuvassa tämä kohta on merkitty katkoviivoilla.



Kuva 5 Esimerkkejä bimodaalisen polyeteenin sovelluksista eri sulamassavirta- ja tiheysalueilta /24, s. 11./

Borstar®-polyeteenejä voidaan valmistaa aina korkeatiheyksestä polyeteenistä lineaariseen pienitiheyksiseen polyeteeniin asti. Korkean tiheyden omaavia polyeteenejä käytetään putkien, filmien ja kaapeleiden valmistukseen sekä muottiin puhalluksen sovelluksiin. Keskitiheyksistä polyeteeniä (PE-MD) käytetään filmin valmistukseen ja lineaarista pienitiheyksistä polyeteeniä käytetään filmin valmistuksen ja ekstruusiopäällystyksen eri sovelluksiin. Komonomeeripitoisuuden hallitsemisen mahdollisuus korkean molekyylipainon jakeessa mahdollistaa pakkaussovelluksissa tarvittavien ominaisuuksien parantamista.

PE-HD:n putkisovelluksissa bimodaalinen moolimassajakauma auttaa tekemään vahvempia putkia pienemmällä materiaalimäärällä. Tätä ei olisi mahdollista saada aikaan unimodaalisella PE-HD-putkimateriaalilla. Bimodaalisella materiaalilla on unimodaalisen PE-HD:n jäykkyys ja PE-MD:n ympäristöolojen kestävyys sekä työstettävyys. Hyvät ominaisuudet johtuvat siitä, että on mahdollista sulauttaa ko-

monomeeri korkean moolimassan omaavaan jakeeseen. Tämä johtaa korkeampaan komonomeeripitoisuuteen samassa tiheydessä.

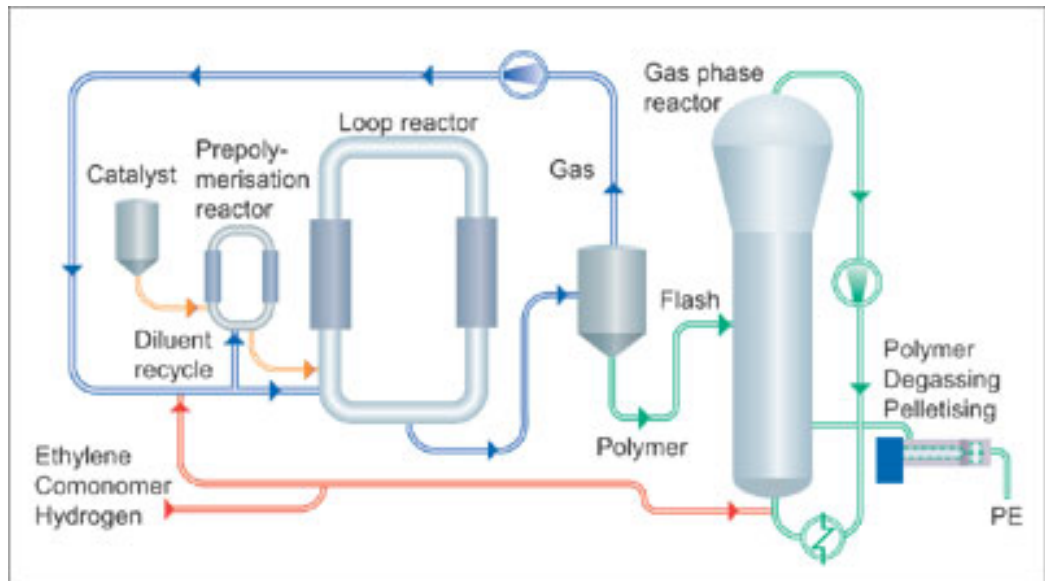
### 3 POLYETEENIN POLYMEROINTIPROSESSI

Bimodaalista polyeteeniä voidaan valmistaa monella tavalla. Yksi menetelmistä on mekaaninen sekoitus. Tulokset ovat kuitenkin osoittaneet, että polymerointi, jossa kaksi jaetta kasvaa yhteen ja sekoittuu molekyylitasolla, on parempi menetelmä. Bimodaalinen polyeteeni valmistetaan kahdessa eri reaktorissa. Prosessi voi sisältää useita yhdistelmiä eri reaktoreita, kuten liuos-liuos-, liete-liete-, kaasufaasi-kaasufaasi- tai lietekaasufaasireaktorit. /24, s. 6-7./

#### 3.1 Borstar®-prosessi

Borealis Polymers Oy:n Borstar®-prosessi koostuu kahdesta eri reaktorista; silmukkareaktorista (loop-reaktori) ja sen jälkeen olevasta kaasufaasireaktorista (Gas phase reactor, GPR) /9/. Molemmilla reaktoreilla voidaan tuottaa joko korkean tai matalan moolimassan jaetta. Prosessi on kuitenkin toimivampi, jos matalan moolimassan omaava jae polymeroidaan silmukkareaktorissa ja korkean moolimassan jae kaasufaasireaktorissa. /24, s. 7./ Eteeni ja katalyytti syötetään silmukkareaktoriin, jossa haarautumaton, pienen moolimassan omaava polyeteeni polymeroituu. Tämän jälkeen tuote ja katalyytti siirretään kaasufaasireaktoriin, jossa siihen lisätään eteeniä ja komonomeeriä. Näin saadaan aikaan suuren moolimassan omaavaa polyeteeniä, jolla on lyhyet ketjuhaarautumat ja joka polymeroituu samaan katalyyttipartikkeliin. Kuvassa 6 on esitetty prosessin kuvaus. Erot haarautumisissa taakaavat sen, että kaksi eri jaetta kiteytyy samanaikaisesti. /9./





Kuva 6 Borealiksen Borstar® -prosessin bimodaalisen polyeteenin valmistus /10./

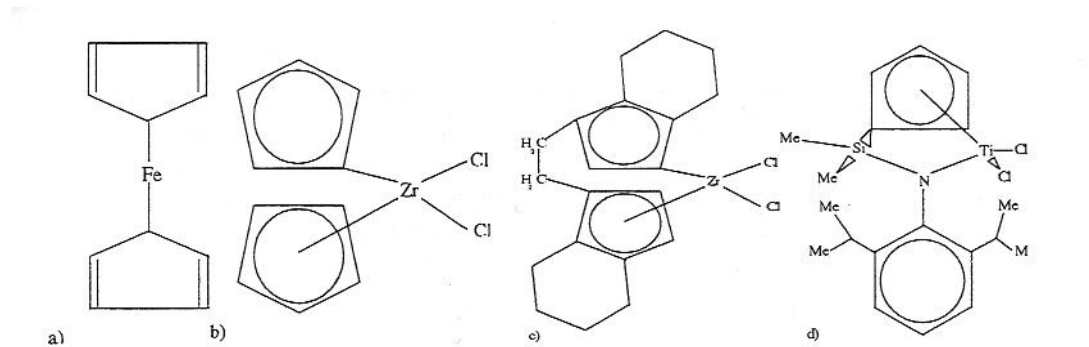
Reaktorin olosuhteet ovat vaativat. Toisin sanoen reaktorin lämpötila ja paine ylittävät lisäaineena käytetyn propaanin kriittisen lämpötilan ja paineen. Näissä olosuhteissa lisäaineen olomuoto on sekä kaasu että neste. Tavanomainen lisäaine silmukkaprosessissa (loop-prosessi) on isobutaani. Borstar®-prosessissa lisäaineena käytetään propaania ja sillä on monia etuja isobutaaniin verrattuna. Bimodaalisen polyeteenin valmistusprosessissa olosuhteet ovat täysin erilaiset kuin unimodaalista polyeteeniä valmistettaessa. Tämä asettaa korkeat vaatimukset käytettäville katalyyteille. /24, s. 7-8./

### 3.2 Valmistuksessa käytettävät katalyytit

PE-HD:n ja PE-LLD:n polymeroinnissa käytetään metallosemi- ja Ziegler-Natta-katalyyttejä. Ziegler-Natta-katalyytit koostuvat kahdesta komponentista: siirtymämetallien johdannaisesta (titaani, vanadiini tai zirkonium) ja organometallisesta yhdisteestä (yleensä organoalumiiniyhdiste). Näiden kahden pääkomponentin lisäksi katalyytti sisältää inerttejä aineita, joita tarvitaan partikkelin muodostuksessa. /22, s. 101-102; 24, s. 3./

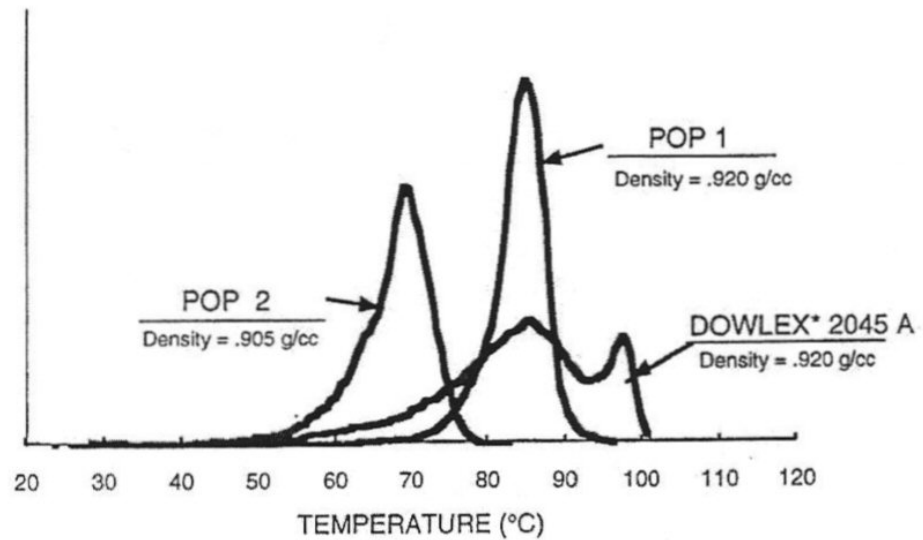
Metalloseenit ovat organometallisia yhdisteitä, joilla on ferrosaanin kaltainen rakenne. Keskusatomiina metalloseenikatalyyteissä on joko titaani (Ti), zirkonium (Zr) tai hafnium (Hf) ja syklopentadieenirenkaan tilalla on usein indeeni (Ind) tai

fluoreeni (Flu) (kuva 7 b). Aromaattisia ligandeja saattaa yhdistää metalloseenin rakennetta jäykistävä silta (kuva 7 c). Metalloseeni-nimitystä käytetään myös katalyytirakenteesta, joissa on vain yksi syklopentadieeni-ryhmä, kuten kuvan 7 d) yhdisteessä. Metalloseeni tarvitsee aktivaattorin, jotta polymeroituminen saadaan aikaan. Yleensä aktivaattorina käytetään metyyli-alumiinioksaania (MAO). /14, s. 11./



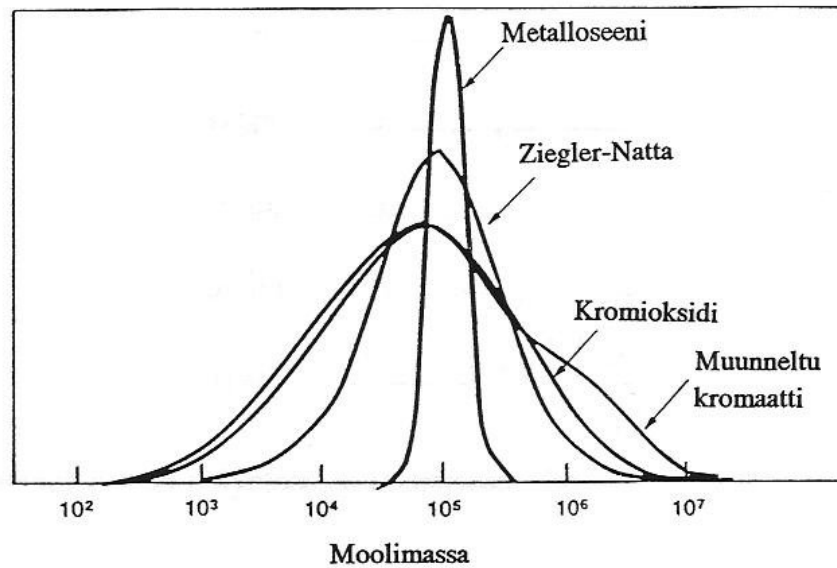
Kuva 7 Metalloseenirakenteita: a) ferroseeni, b) silloittamaton zirkonoseeni, c) silloitettu zirkonoseeni ja d) monosyklopentadienyylititanoseeni /14, s. 11./

Metalloseenikatalyyteillä on vain yhdentyypisiä aktiivisia keskuksia, kun Ziegler-Natta-katalyyteissä on useantyyppisten keskusten jakauma. Tämän vuoksi metalloseeilla pystytään tuottamaan polymeerejä, joilla on kapea moolimassajakauma sekä kopolymeerejä, joilla on tasainen monomeerijakauma. /14, s. 12./ Toisaalta taas metalloseenikatalyytillä on mahdoton tuottaa tuotteita, joilla on korkea moolimassa. Kuvassa 8 on esitetty tavallisimmat Ziegler-Natta-katalyytillä ja metalloseenikatalyytillä aikaansaadut jakaumat. /24, s. 3-4./



Kuva 8 Ziegler-Natta-katalyytin (Dowlex\*2045 A) ja kahden eri metalloseeni-katalyytin (POP 1 ja POP 2) rakenteiden jakautumat /24, s. 4./

Polyeteenin moolimassajakauma voi olla erittäin kapea tai leveä riippuen käytetystä katalyytistä ja polymerointiolosuhteista. Polyeteenin moolimassaan voidaan vaikuttaa valmistuksen aikana säätämällä reaktorin lämpötilaa ja syöttökaasun koostumusta. Jakauma levenee, kun reaktioaika on lyhyt ja lämpötila laskee. Yksivaiheisessa polymeroinnissa kromikatalyyttiä käytettäessä saadaan aikaan leveä moolimassajakauma. Ziegler-Natta-katalyyteillä saadaan kapea moolimassajakauma. Erittäin kapea moolimassajakauma syntyy metalloseenikatalyyteillä. Suurimmaksi osaksi PE-HD tuotetaan kromikatalyyttien avulla. Tämä katalyytti (esitetty kuvassa 9) antaa laajan moolimassajakauman, joka on tarpeellinen monissa sovelluksissa (esim. putki- ja filmi-tuotteet). Moolimassajakaumaa voidaan muuttaa monivaiheisella polymeroinnilla, jolloin saadaan bimodaalinen jakauma. Tällöin saadaan myös metalloseeni- ja Ziegler-Natta-katalyyteillä aikaan leveä jakauma. /24, s. 4-5; 30, s. 3./



Kuva 9 Katalyyttien vaikutus polymeerin moolimassan leveyteen /30, s. 4./

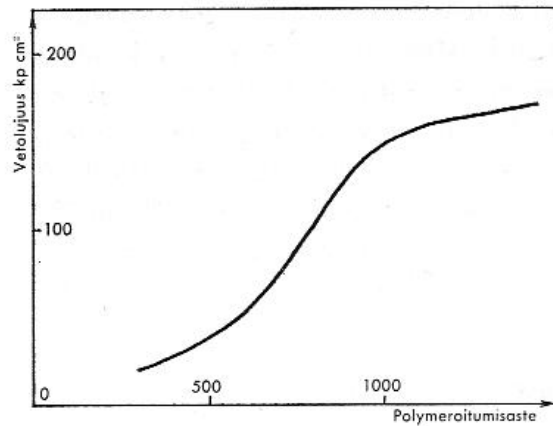
### 3.3 Valmistuksen vaikutus ominaisuuksiin

Eteenikaasun polymeroituminen polyeteeniksi on monimutkainen tapahtuma.

Eroavaisuudet polymeroitumistuotteessa johtuvat seuraavista tekijöistä:

1. katalyytin ja reaktion pysäyttävien atomiryhmien, ns. pääteryhmien luonteesta (katalyyttinä käytetään esim. booritrifluoridia)
2. polymeroitumisasteesta
3. ketjupituuden jakaantumisesta
4. haarautuneiden ja haarautumattomien polyeteeniketjujen keskinäisestä suhteesta.

Polymeroitumisasteella on olennainen vaikutus vetolujuuteen, kovuuteen, sulamisviskositeettiin ja vanhenemiskestävyyteen. Kaikki nämä arvot kohoavat ketjupituuden kasvaessa. Korkeammilla polymeroitumisasteilla näiden ominaisuuksien kasvu kuitenkin hidastuu. Esimerkiksi polymeroitumisasteen ollessa yli 1000 vetolujuuden kasvu hidastuu. Tämä on esitetty kuvassa 10. /2, s. 107-109./



Kuva 10 Polyeteenin polymeroitumisasteen vaikutus vetolujuuteen /2, s. 108./

## 4 POLYMEERIPULVERIN KÄSITTELY

### 4.1 Jauheen ominaisuudet ja hiukkasten muoto

Jauhe on epähomogeenista, ja se koostuu kiinteistä, erikokoisista ja -muotoisista hiukkasista, joiden väleissä on tyhjää tilaa. Jauhepatsaan fysikaalinen olomuoto poikkeaa määritellyistä perusolomuodoista: kaasusta, nesteestä ja kiinteästä. Jauhepatsas muistuttaa nestettä muuttaen muotoaan ja valuen paineen vaikutuksesta. Toisaalta jauhepatsas muistuttaa kiinteää ainetta, koska sen muodonmuutos voi olla plastista tai elastista. Jauhepatsas eroaa kuitenkin kiinteästä aineesta, koska se voi joko laajentua tai tiivistyä paineen kohdistuessa siihen. Jauhepatsas sisältää koostumuksestaan riippuen lukuisan määrän erilaisia hiukkaspintoja. Pintaominaisuudet ja pintojen väliset vuorovaikutukset määräävät oleellisesti jauheiden valumisominaisuudet. Jauhepartikkelin käsittelyteknisesti tärkeitä fysikaalisia ominaisuuksia ovat hiukkasen läpimitta eli halkaisija, pinta-ala sekä massa tai tilavuus. Näiden ominaisuuksien suhde riippuu hiukkaskoosta siten, että suurilla hiukkasilla ovat vallitsevina massa- tai tilavuusominaisuudet, pienillä puolestaan pinta-alasta johtuvat ominaisuudet. Jauheen pinta-ala on kääntäen verrannollinen hiukkaskokoon. /3, s. 14, 119./

Hiukkanen voi olla esim. pallomainen, kuutiomainen, neulamainen, levymäinen, sylinterimäinen tai prismamainen. Niin hiukkaskoko ja -jakauma kuin hiukkasten muoto vaikuttavat teknisiin ominaisuuksiin kuten sekoittuvuuteen ja valuvuuteen. Parhaat ominaisuudet ovat yleensä lähellä pallomuotoa olevilla hiukkasilla. /3, s. 15-16./

#### **4.2 Segregoituminen**

Segregoituminen on sekoittumisen vastakohta ja sitä edistävät erot partikkelien koossa, tiheydessä ja muodossa. Pienet partikkelit painuvat pohjalle ja paakkuuntuvat. Hienojakoinen aines saattaa siis homogeenista jauheseosta kuljetettaessa erottua kulkeutumalla isompien partikkelien lomitse ja näin rikastua eli segregoitua astian alaosaan. Segregoitumistyyppinä ovat pergolatiivinen segregaatio, ratasegregaatio ja tiheydestä johtuva segregaatio. /3, s. 18; 5, s. 4; 21./

Pergolatiivinen segregaatio on jaottumista, jossa pienet partikkelit pääsevät liukumaan isojen partikkelien välistä ja painumaan pohjalle tiiviiksi massaksi. Ratasegregoitumisessa (sekoittamisessa) partikkeleilla on liikkeestä johtuvaa kineettistä energiaa. Suurilla partikkeleilla energia on suurempi johtuen massasta ja se aiheuttaa isojen hiukkasten painumisen astian reunoille. Tämä erottuminen voi tapahtua sekä vaak- että pystysuunnassa. Tiheydestä johtuva segregoituminen tapahtuu silloin, kun massa altistetaan heilumiselle tai tärinälle. /3, s. 18; 5, s. 4; 21./

Materiaalin segregaatiotaipumus riippuu materiaalin heterogeenisyydestä: mitä suurempi materiaalin heterogeenisyys on, sitä suurempi on todennäköisyys segregaatiolle. Segregaatiotaipumus riippuu myös raakoosta, jauheen koheesio-ominaisuuksista, kosteudesta ja materiaalin aiemmasta historiasta. /5, s. 4; 3, s. 18./

#### **4.3 Näytteenotto ja näytteenottovirheet**

Analyysit jauhemaisista materiaaleista tehdään yleensä vain pienestä osasta sitä massaa, jota halutaan mitata. Tämä asettaa suuria vaatimuksia näytteenotolle, sillä näytteen tulisi vastata todellista pienoiskuvaa koko massasta. Virrehierarkiassa

kiinnitetään yleensä huomiota analyysivirheen tutkimiseen, mutta analyysistä aiheutuva virhe ei yleensä ole suurin eikä usein edes merkitsevä. Näytteenotossa ja -käsittelyssä on mahdollisuus tehdä paljon suurempia virheitä. Analyysituloksella ei voi olla parempi kuin näyte, josta analyysi tehdään. Silti itse näytteenotto ja näytekoon pienentäminen laboratorioon lähetettäväksi näytteeksi jää usein vähimmälle huomiolle koko analyysiketjussa.

Näytteenoton kokonaisvirhe koostuu näytteenottovirheestä ja näytteen käsittelyvirheestä. Voidaan ajatella, että on olemassa ideaalinen tapa ottaa näytteitä. Todellisuudessa poiketaan aina jollakin tavalla täydellisestä mallista. Heterogeenisen materiaalin näytteenotto on satunnaisoperaatio, vaikka se tehtäisiin ideaalisen mallin mukaan. Näytteenottovirheitä on kahta lajia. Ensiksi näytteenottomalliin sisältyvät virheet, joita syntyy myös silloin, kun näytteenotto on ideaalinen. Toiseksi virheet, joita syntyy todellisen näytteenoton poiketessa ideaalisesta mallista. Ideaali näytteenotto ei anna virheetöntä tulosta, mutta se on paras mahdollinen näytteenotto eli se on teknisesti täydellinen. /3, s. 32, 34, 38./

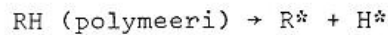
#### **4.4 Polymeeripulverin näytteenotto tuotannosta**

Näyte pyritään ottamaan tuotannosta niin, että se olisi mahdollisimman edustava tulevia laboratoriomittauksia varten. Näytteenottoputki huuhdellaan kunnolla ennen varsinaista näytteenottoa. Kun näytteenottoputkea on huuhdeltu riittävästi, näytepussi asetetaan mahdollisimman tiiviisti putken suulle. Pussi täytyy asettaa kuitenkin niin, että ylimääräinen tyyppi näytteenottoputkesta (polymeeripulveria kuljetetaan putkissa eteenpäin typen avulla) pääsee vapaasti poistumaan ilmaan, eikä mene pussiin täyttäen sitä ainoastaan tyypellä. Näytettä pyydetään valvomosta napin painalluksella. Näytettä tulee kerralla melko vähän, joten näytettä pyydetään lisää niin kauan, kunnes sitä on otettu riittävästi. Eri erän näytteet eivät ole verrattavissa keskenään, sillä tuotannossa tapahtuu aina pieniä muutoksia.

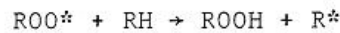
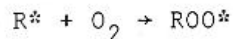
#### 4.5 Hapettuminen ja antioksidantit

Muovin hapettumisessa (vanheneminen) molekyyliketjut tai -verkot katkeavat, jolloin molekyylien sekaan syntyy hyvin reaktiokkyisiä radikaaliryhmiä. Näiden ryhmien reagoidessa hapen läsnä ollessa muovin sisäinen rakenne ja sitä kautta myös ulkoiset ominaisuudet muuttuvat. /4, s. 97-98; 15, s. 8-10./ Polymeerin hajoaminen hapen ja lämmön vaikutuksesta tapahtuu yleensä radikaalimekanismilla, jonka eteneminen on esitetty kuvassa 11. /8, s. 177./ Vanhenemisprosessi nopeutuu lämpötilan kasvaessa ja erityisesti lämpötilaerot vaikuttavat vanhenemisprosessin nopeuteen ja kulkutapaan. Muovin ympäristössä olevat kemikaalit voivat nopeuttaa vanhenemiseen liittyviä kemiallisia reaktioita. /4, s. 97-98; 15, s. 8-10./

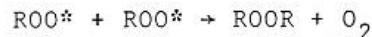
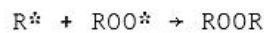
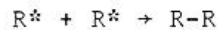
a) Initiaatio



b) Propagaatio

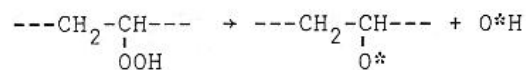


c) Terminaatio



Kuva 11 Polymeerin hajoaminen radikaalimekanismilla /8, s. 177./

Reaktioiden tuloksena happi liittyy polymeeriketjuihin muodostaen karbonyyliyhdisteitä. Tämän vuoksi muovi muuttuu kellertäväksi tai rusehtavaksi. Propagaatiossa muodostuneet hydroperoksit voivat edelleen hajota aiheuttaen samalla ketjun pilkkoutumista. Tämä ketjun pilkkoutuminen on esitetty tarkemmin kuvassa 12. Terminaatioreaktiossa muodostuu ristiliitoksia molekyyliketjujen välille. /8, s. 177./



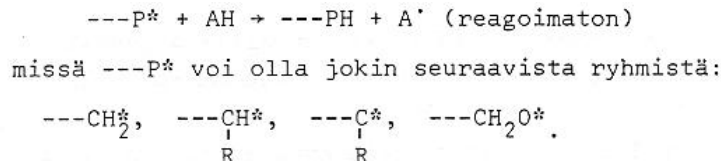
Kuva 12 Polymeeriketjun pilkkoutuminen /8, s. 177./



Antioksidantit ovat kemikaaleja, jotka hidastavat hapettumista alhaisissa lämpötiloissa. Niitä käytetään polymeereissä, elintarvikkeissa ja petrokemian tuotteissa ja ne luokitellaan kuuteen ryhmään:

1. amiinityypiset antioksidantit
2. fenoliset antioksidantit
3. fosfiittityypiset antioksidantit
4. sulfidityypiset antioksidantit
5. metallisuolat ja ditiohapot
6. sitovat antioksidantit. /28, s. 37–38./

Polymeereihin lisätään antioksidantteja, jotka reagoivat hapen kanssa sulatuksen aikana. Antioksidantit pysäyttävät hajoamisreaktion liittymällä vapaisiin radikaaleihin muodostaen reagoimattomia tuotteita. Tämä on esitetty kuvassa 13. Näin antioksidantit vähentävät hapettumisessa syntyviä tuotteita. /28, s. 40./ Antioksidantit voivat olla joko fenoleja tai aromaattisia amiineja /8, s. 177/.



Kuva 13 Antioksidanttien liittyminen vapaisiin radikaaleihin /8, s. 177/.

Paljon käytettyjä antioksidantteja ovat mm. Irgafos 168 (tris(2,4-di-terbutyyli-fenyyli)fosfiitti), Irganox 1010 (pentaerytritoltetrakis-3-(3,5-di-terbutyyli-4-hydroksifenyyli)) ja BHT (2,6-di-terbutyyli-4-metyylifenoli) /13, s. 23/.

## 5 KESKEISIMMÄT POLYETEENIPULVERILLE TEHTÄVÄT MITTAUKSET

Tuotannosta laboratorioon saapuvalla polyeteenipulverinäytteelle tehdään monia erilaisia mittauksia. Tässä luvussa kerrotaan kuitenkin vain keskeisimmät mittaukset, joita käytettiin apuna tässä tutkintotyössä.

## 5.1 Pulverin sekoitus ja homogenointi

Polyeteenipulverin saapuessa laboratorioon se sekoitetaan kunnolla ennen sille tehtävää analyysiä tai työstömenetelmää. Näin tehdään sen takia, että näyte olisi edustava. Lämmön avulla tehtävää työstömenetelmää (ekstrudointi) varten polyeteenipulverin sekaan lisätään pieni määrä antioksidanttia hapettumisen estämiseksi. Sulamassavirtamittausta varten antioksidantti jauhetaan pulverin sekaan erillisellä jauhantalaitteella.

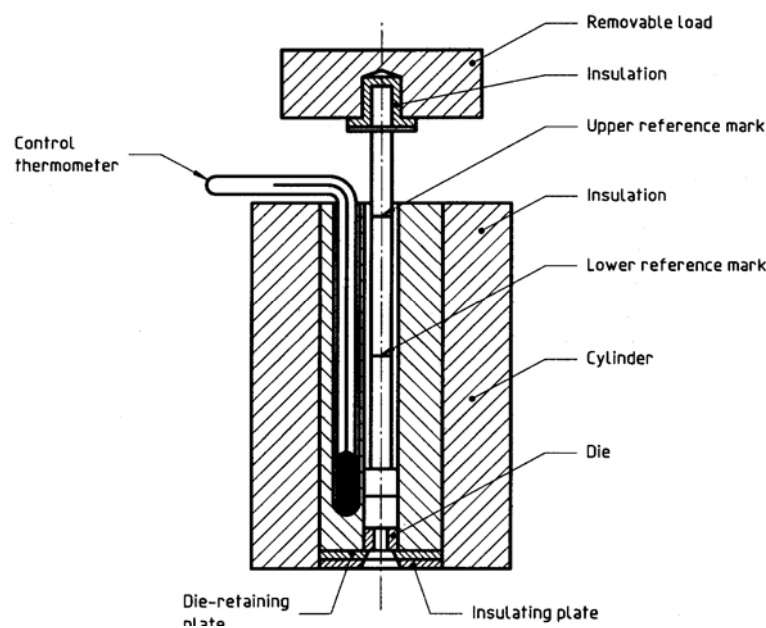
Polyeteenipulverin homogenointi tehdään suulakepuristamalla. Menetelmässä periaatteena on sulatetun (tai pehmitetyn) massan puristaminen suulakkeen läpi halutun muotoiseksi tuotteeksi. /19./ Ruuvien pyörimisen synnyttämä kitka sekä ruuvisylin-  
terin vaipan lämmitys sulattavat muovin samalla kun pyörimisliike kuljettaa sulaa massaa eteenpäin. /26, s. 1/. Vaikka ekstruusion plastisointivaihe muistuttaa ruis-  
kuvalua, niin polymeerimateriaalin lämpö- ja virtaushistorialla on huomattavasti suurempi merkitys syntyvän tuotteen rakenteeseen ja ominaisuuksiin. Tämä johtuu paineettomasta jäähtytyksestä, mikä mahdollistaa suutinpaisumisen ja muut muis-  
ti-ilmiöt ekstrudaatissa. /27, s. 29; 19./

## 5.2 Sulamassavirran mittaus (MFR)

Sulamassavirtatulokset antavat tietoa samantyyppisten polymeerien virtausominaisuuksista ja muista fysikaalisista ominaisuuksista sekä molekyyli-  
rakenteesta ja työstettävyydestä. Jotkut polyeteenituotteet voivat ristosilloittua lämmön vaikutuksesta. Polyolefiineilla voi tapahtua lämpöhajoamista, jos näyte on liian kauan laitteen mittaussylinterissä. /23./

Sulamassavirtamittaus suoritetaan puristamalla muovi tarkkaan spesifioidun suutin-  
timen läpi tietyllä paineella ja tietyssä lämpötilassa. Sulamassavirta on se muovin massa grammoina, joka puristuu sulamassavirtalaitteen suulakkeen läpi 10 minuutin aikana. Mitä pienempi sulamassavirta on, sitä jäykempää sula on ollut ja sitä suurempia ovat olleet myös polymeerimolekyylit. Sulamassavirran suuruus riippuu myös molekyylien haarautuneisuudesta sekä molekyylikokojakaumasta. /7, s. 78–

80; 23./ Sulamassavirran voi mitata pulverista ja pelleteistä. Polyeteenin sulamassavirtaa mitattaessa laite lämmitetään 190 °C:een (polyeteenin sulatiheys on 0,765 g/cm<sup>3</sup> 190 °C:ssa). Kuvassa 14 on esitetty mittauslaitteiston periaatekuva. Laite on periaatteessa säädettävässä vakio-lämpötilassa toimiva kapillaariviskosimetri. Kes-  
 tomuovi pakataan pystysuoraan sylinteriin ja se puristetaan suuttimen läpi painoilla varustetulla männällä. /23./ Taulukossa 1 on esitetty kaupallisten polyeteenien sulamassavirran riippuvuus moolimassasta /30/.



Kuva 14 Mittauslaitteiston kokoonpanokuva ja periaate /23./

Taulukko 1 Polyeteenien moolimassa- ja sulamassavirta-alueet

	Mw	Sulamassavirta g/10 min 1)
PE-UHMW	> 1 000 000	
PE-HD/PE-MD	40 000 - 450 000	0,01 - 100
PE-LLD	90 000 - 400 000	0,1 - 100
PE-VLD	50 000 - 200 000	0,3 - 50
PE-LD	80 000 - 750 000	0,1 - 50

1) mitattu 190 °C:ssa käyttäen 2,16 kg:n punnusta

#### 5.4 Tiheyden määrittäminen vaakamenetelmällä /16, 25./

Kiinteän muovikappaleen tiheysmäärittäminen vaakaalla perustuu Arkhimedeen lakiin eli näyte punnitaan ilmassa ja nesteessä. Vaakaan on asennettu lisälaitteisto, joka sisäl-

tää ohjelman ja punnitustyökalut tiheyden määrittämiseksi. Liuoksena mittauksessa käytetään isododekaania. Tiheyden määrittämistä varten polyeteenigranulaateista tai -pulverista prässäetään ohuita muovilevyjä. Tässä tutkintotyössä käytettyjen prässäysohjelmien (K18 ja POKO 23) parametrit on esitetty tarkemmin liitteissä 1 ja 2. Kuten liitteissä olevista taulukoista ja kuvaajista nähdään, ohjelmat poikkeavat toisistaan.

Ohjelman K18 aikana lämpötila nousee ensin 180 °C:een ja laskee 14 minuutin kuluessa 40 °C:een. Tässä lämpötilassa se on vain hetken ja lämpötila nousee 100 °C:een. Tämän tarkoituksena on nopeuttaa polyeteenin ns. jälkikiteytymistä. Lämpötilaa pidetään 100 °C:ssa puolen tunnin ajan ja sen jälkeen lämpötila lasketaan hitaasti 24 °C:een, jolloin ohjelma loppuu. Lyhyemmässä prässäysohjelmassa, POKO 23, lämpötila nostetaan heti alussa 180 °C:een ja sitä pidetään kyseisessä lämpötilassa 19 minuutin ajan, jonka jälkeen lämpötila lasketaan 9 minuutin aikana 40 °C:een. Laadunvalvonnan käyttämässä ohjelmassa (POKO 23) prässäys tapahtuu siis nopeammin.

## 5.5 Partikkelikokojakauman määrittäminen

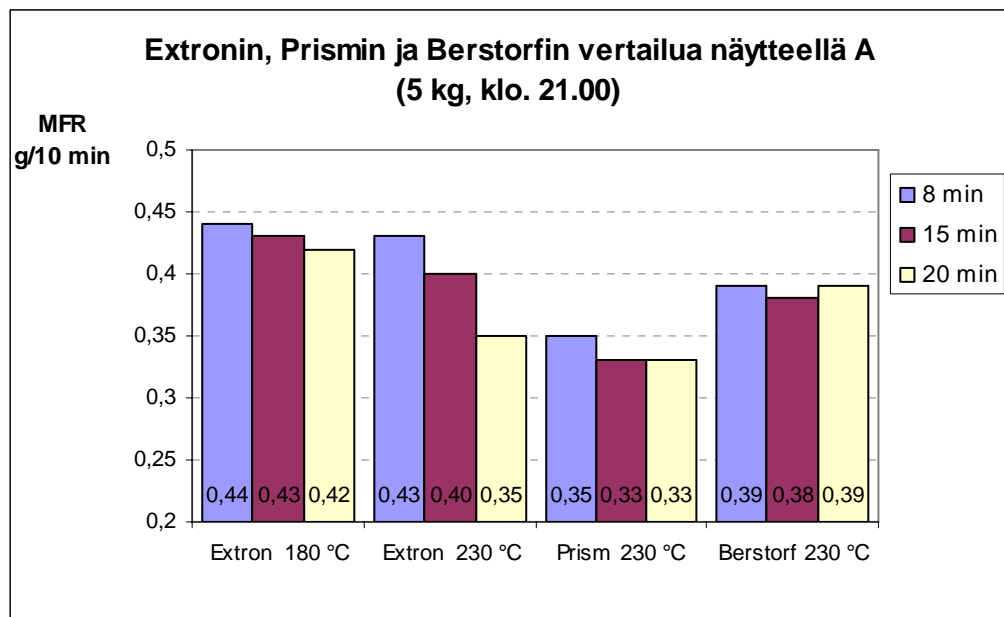
Yli 2000 µm:n kokoisten partikkelien määrittämiseen käytetään Acas-seulasarjaa. Seulontamenetelmällä määritetään polymeerin partikkelikokojakauma seulomalla näyte tietyn kokoisilla standardiseuloilla. Näyte on pulverimaisena polymeerinä. Näytteeseen lisätään tarvittaessa nokimustaa tai antistaattista sprayta staattisen sähkön poistamiseksi. Acas-seulaan on liitetty tietokone, joka laskee jokaisella seulalla olevan näytemäärän ja antaa partikkelikokojakauman sen perusteella. Seula-analyysi antaa kuvan polymeroinnin partikkelikokojakaumasta, tuotantokonstruuderin leikkurien toiminnasta ja siiloituksen sekä siirtolinjojen pölynmuodostuksesta. /17./

Pienemmät partikkelit (0,4 - 2000 µm) määritetään Coulter LS 200 -laitteella. Toimintaperiaate on, että osuessaan läpivirtauskyvetissä kulkevan näytteen erikoisiin partikkeleihin lasersäteiden kulma muuttuu ja laitteen detektori tunnistaa tämän muutoksen. /18./ Liuotinaineena tutkintotyöhön liittyvissä mittauksissa

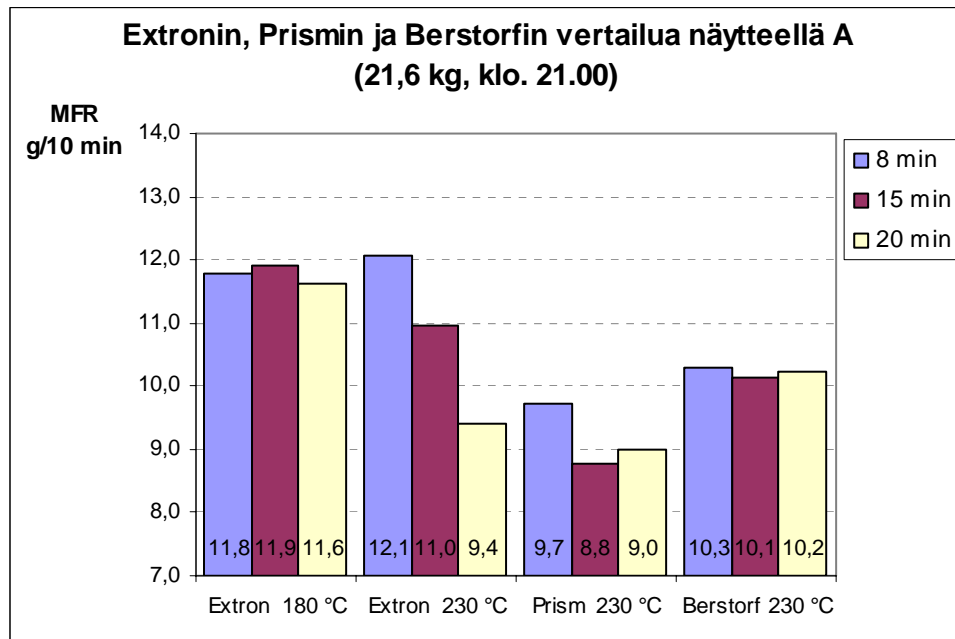
käytettiin isopropanolia. Näytteestä tehtiin tahnamainen seos ja sitä käytettiin ulträänilaitteessa 20–30 sekunnin ajan, jolloin partikkelit erottuvat toisistaan. Tästä seoksesta suoritettiin analysointi.

## 6 KÄYTÖSSÄ OLEVIEN 1- JA 2-RUUVIEKSTRUUDERIEN VERTAILUA

Kuvissa 15 ja 16 on esitetty kolmen eri suulakepuristimen vertailua sulamassavirran avulla. Näytteenä mittauksissa käytettiin A:ta. Sulamassavirta on mitattu homogeenointien jälkeen 5 kg:n ja 21,6 kg:n punnuksilla. Tällainen tutkimus haluttiin tehdä, sillä työn tarkoituksena oli vertailla eri ekstruudereiden sekoituskykyä pulverisovelluksissa. Vertailuun otettiin mukaan 1-ruuviekstruuderit Extron, sekä kaksi 2-ruuviekstruuderia, Berstorff ja Prism. Näytteet otettiin 8, 15 ja 20 minuutin päästä homogeenoinnin aloittamisesta, jotta saataisiin selville, onko näytteen käsittelyajalla merkitystä. Extronilla homogenoitaessa käytettiin kahta eri lämpötilaa (180 °C ja 230 °C), joiden avulla tarkasteltiin lämpötilan vaikutusta homogeenointiin.



Kuva 15 Kolmen eri ekstruuderin vertailua



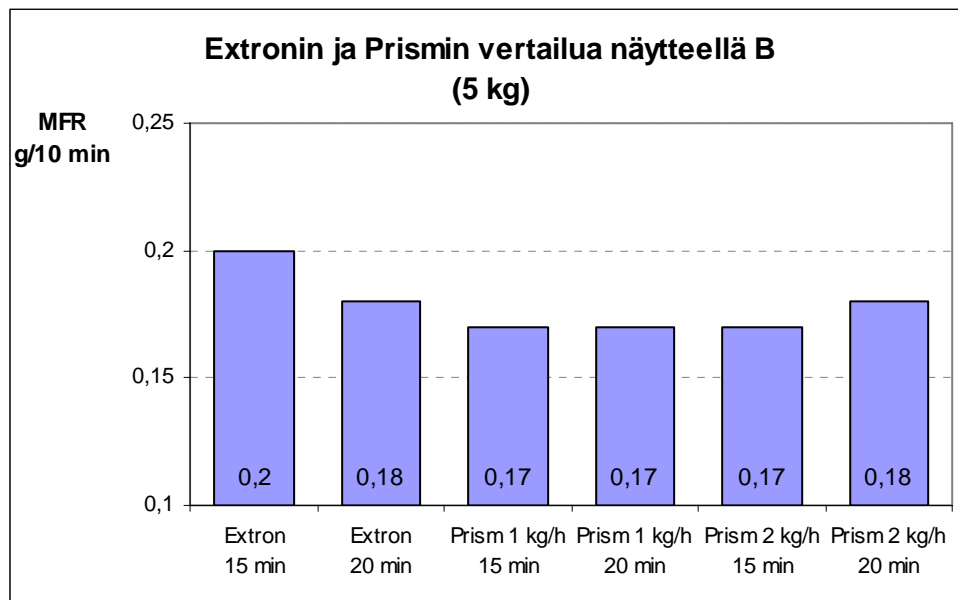
Kuva 16 Kolmen eri ekstruuderin vertailua

Kuvista 15 ja 16 huomataan, että Extronilla homogenoitujen näytteen sulamassavirtatulokset poikkeavat Prismillä ja Berstorfilla homogenoitujen näytteiden tuloksista. Näyte ei siis sekoitu riittävästi 180 °C:een lämpötilassa. Lämpötilan nostaminen 230 °C:een ei kuitenkaan riitä tämän näytteen homogenointiin Extronilla. Tämä on nähtävissä myös eri näytteen käsittelyaikojen mukaan otettujen näytteiden antamista tuloksista. Näyte ei ole sekoittunut tarpeeksi 8 ja 15 min:n aikana, vaan se on edustavin vasta 20 min:n homogoinnin jälkeen, sillä silloin sen tulos on lähimpänä Prismillä homogenoitujen näytteen tulosta. Extron ei siis ole sekoittanut bimodaalisen polyeteenin kovemman moolimassan osaa kunnolla.

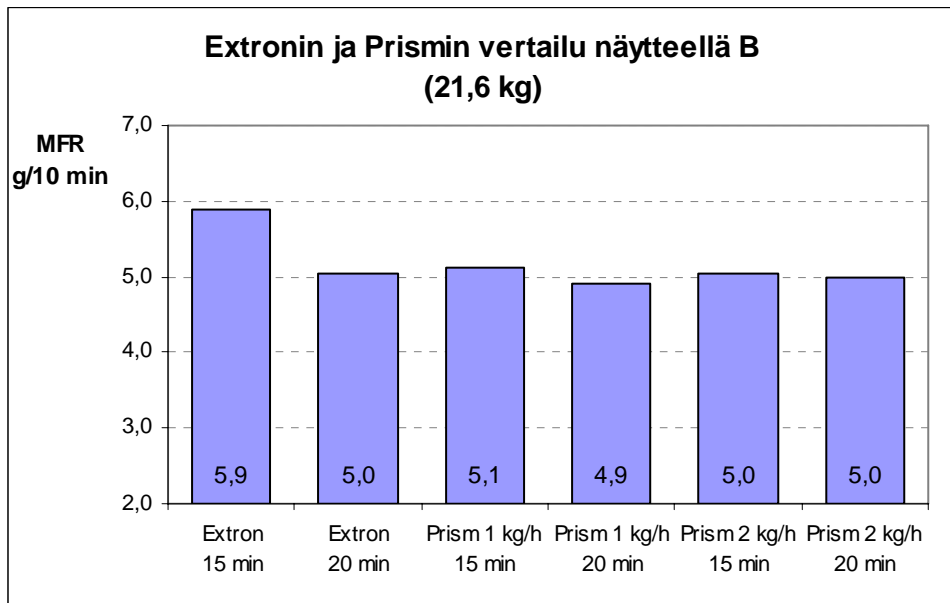
Toisen 2-ruuviekstruuderin, Berstorf, sekoittaminen on parempaa kuin 1-ruuviekstruuderin, sillä sen antamat sulamassavirtatulokset ovat tasaisemmat. Berstorfin antamat tulokset ovat kuitenkin melko suuret Prismiin tuloksiin verrattuna, joten sekään ei ole sekoittanut näytettä riittävästi. Parhaiten sekoittuminen on tapahtunut vertailussa mukana olleessa toisessa 2-ruuviekstruuderissa (Prism), sillä sen sulamassavirrat ovat muita pienemmät. Tässäkin kuitenkin 8 min:n päästä otetun näytteen sulamassavirta poikkeaa myöhemmin otettujen näytteiden sulamassavirroista. Tämä on nähtävissä varsinkin 21,6 kg:n punnuksella mitattuna (kuva 16). Tästä voidaan päätellä, että näytteen käsittelyajan täytyy olla pidempi.

Samat päätelmät voidaan tehdä eri aikaan otetun näytteen A perusteella. Tulokset klo 16.15 otetusta näytteestä on nähtävissä liitteessä 3 kuvissa 1 ja 2. Kyseisistä kuvista huomataan, että sekoittuminen on tapahtunut parhaiten Prismillä homogenuidulla näytteillä. Kuvista nähdään myös, että korkeammassa lämpötilassa (230 °C:ssa) Extronilla homogenuoidun näytteen tulokset sekä Berstorfilla homogenuoidun näytteen tulokset ovat tasaisia. Kun niitä verrataan Prismillä homogenuoidun näytteen tuloksiin, huomataan, että ne ovat aika kaukana toisistaan. Tällöin voidaan päätellä, että 1-ruuviekstruderissa bimodaalisen polyeteenipulverin kovempi osa on jälleen jäänyt sekoittumatta.

Extronia ja Prismiä vertailtiin keskenään myös toisen näytteen (B) avulla. Kuvassa 17 on esitetty sulamassavirran tulokset 5 kg:n punnuksella mitattuna. Kuvassa 18 sulamassavirta on mitattu 21,6 kg:n punnuksella. Erot sulamassavirrassa näiden suulakepuristimien välillä tulivat paremmin näkyviin 21,6 kg:n punnuksella mitattuna (kuva 18). Prismillä homogenuoitaessa seurattiin myös, onko tuoton määrällä vaikutusta tuloksiin.



Kuva 17 Kahdella eri ekstruderilla homogenuoidun näytteen sulamassavirta



Kuva 18 Kahdella eri ekstruuderilla homogenoidun näytteen sulamassavirta

Kuvista 17 ja 18 huomataan, ettei Extron ehdi homogenoida näytettä 15 min aikana, vaan näytteen käsittelyajan täytyy olla pidempi. Tämä on selitettävissä sillä, että sulamassavirran arvo laskee käsittelyajan pidentyessä. Kyseisistä kuvista nähdään myös, että Prismillä homogenoitaessa tuoton määrällä ja näytteen käsittelyajan pituudella ei tämän mittauksen mukaan ole merkitystä. Muutenkin Prism näyttäisi sekoittavan näytteen kovemman osan paremmin, sillä 15 ja 20 min:n päästä homogenoinnin alusta otettujen näytteiden tulokset ovat lähes samat tuoton määrästä riippumatta.

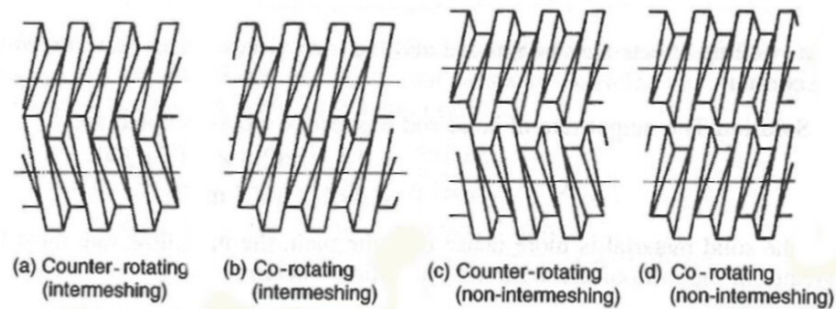
Näiden mittaustulosten perusteella huomattiin, että 2-ruuviekstruuderin sekoitus on parempi. Tämän vuoksi tutkintotyöhön haluttiin ottaa mukaan uuden 2-ruuviekstruuderin, Collinin, sisäänajo. Tarkoituksena oli myös selvittää, korvaisiko uusi 2-ruuviekstruuderin laadunvalvonnan käyttämän 1-ruuviekstruuderin.



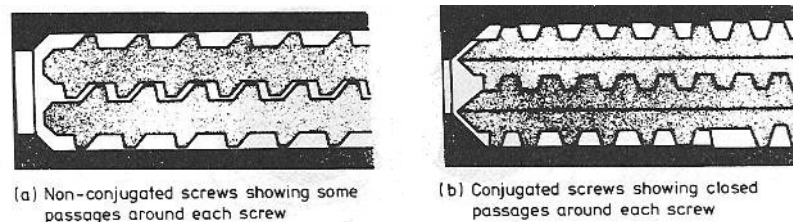
## 7 2-RUUVIEKSTRUUDERI

### 7.1 Yleistä /1, s. 246–278./

2-ruuviekstruuderilla on laajemmat mahdollisuudet muutella muovin ulostulono-  
peutta, sekoitustehoa ja lämmitystapoja verrattuna 1-ruuviekstruuderiin. 2-ruuvi-  
ekstruuderin muovin ulostulo voi olla jopa kolme kertaa suurempi kuin 1-ruuvi-  
ekstruuderin (sama halkaisija ja ruuvien kierrosnopeus). 2-ruuviekstruudereita on  
monia eri malleja. Kuvassa 19 on havainnollistettu muutamia esimerkkejä samaan  
suuntaan ja eri suuntaan pyörivistä ruuveista. Ruuvit voivat olla myös konjugoitu-  
ja tai ei-konjugoituja. Ei-konjugoidussa ruuvikonfiguraatiossa ruuvit ovat irral-  
laan toisistaan ja niiden väliin jää tyhjä tila sekoitettavaa materiaalia varten. Ku-  
vassa 20 on esitetty kahdentyyppiset 2-ruuviekstruuderit.

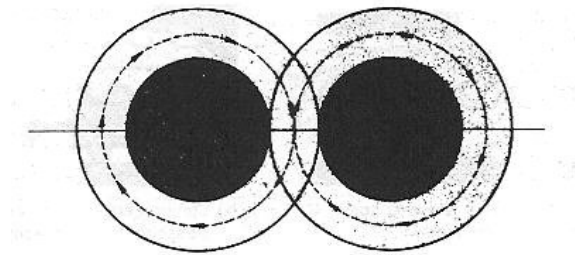


Kuva 19 2-ruuviekstruuderin erilaisia ruuveja /1, s. 262./



Kuva 20 2-ruuviekstruuderin ei-konjugoitu (a) ja konjugoitu (b) ruuvirakenne /1, s. 263./

2-ruuviekstruuderissa, jossa ruuvit pyörivät eri suuntiin, materiaali työstetään hieman samalla tavalla kuin kalanteroinnissa, jossa materiaali puristetaan vastakkain pyörivien telojen läpi. Samaan suuntaan pyörivien ruuvien muodostamassa systeemissä materiaali siirretään ruuvilta toiselle muistuttaen kahdeksikonmuotoista kuviota (kuva 21). Tämän tyyppinen ratkaisu sopii lämpöherkille tuotteille, sillä tuotteen viipymäaika ruuvissa on lyhyt. Konjugoitujen ruuvien ympärillä liike on hitaampaa, mutta voima on huomattavasti suurempaa.



Kuva 21 Materiaalivirta samaan suuntaan pyörivissä ruuveissa /1, s. 264./

Taulukossa 2 on verrattu 1- ja 2-ruuviekstruudereiden ominaisuuksia. Kyseisestä taulukosta nähdään, että 2-ruuviekstruuderin sekoitus on parempi kuin perinteisen 1-ruuviekstruuderin. Lämpötila-alue on kuitenkin rajoitetumpi 2-ruuviekstruudereissa. Samasta taulukosta nähdään myös, että 2-ruuviekstruuderin samaan suuntaan pyörivät ruuvit puhdistuvat paremmin kuin sellaisen ekstruuderin, jonka ruuvit pyörivät eri suuntiin. Kuitenkin counter-rotating-ekstruuderin (ruuvit pyörivät eri suuntiin) ruuvien pituuden ja halkaisijan suhde on lähes sama kuin co-rotating-ekstruuderin (ruuvit pyörivät samaan suuntaan).

Taulukko 2 1-ruuviekstruuderin ja 2-ruuviekstruuderien (samaa suuntaan ja eri suuntiin pyörivät ruuvit) vertailua /1, s. 263./

Type	Single screw	Co-rotating screw		Counter-rotating twin screw
		Low speed type	High speed type	
Principle	Friction between cylinder and materials and the same between material and screw	Mainly depend on the frictional action as in the case of single screw extruder		Forced mechanical conveyance based on gear pump principle
Conveying efficiency	Low	Medium		High
Mixing efficiency	Low	Medium/High		High
Shearing action	High	Medium	High	Low
Self-cleaning effect	Slight	Medium/High	High	Low
Energy efficiency	Low	Medium/High		High
Heat generation	High	Medium	High	Low
Temp distribution	Wide	Medium	Narrow	Narrow
Max. revolving speed (rpm)	100–300	25–35	250–300	35–45
Max. effective length of screw L/D	30–32	7–18	30–40	10–21

## 7.2 Collin ZK 25 T SCD 15

Uudella 2-ruuviekstruuderilla, Collinilla (liite 4), voidaan plastisoida ja homogeenoida muovimateriaaleja joko granulaateista tai pulverista. Siinä on 3 mm:n ja 9 mm:n suuttimet, joilla on mahdollista saada eripaksuista muovinauhaa. Tämän laitteen ruuvit pyörivät samaan suuntaan (co-rotating screws), jolloin virtauskanavat ovat auki pitkittäiseen suuntaan ja suljettu vaakasuoraan. Näin saadaan aikaan muovin hyvä plastisoituminen nopealla ulostulolla. Tämä ruuvirakenne parantaa myös ruuvien puhdistumista. /11./

Collinin syöttöastiassa (hopperi) on sekoituslaite, joka sekoittaa pulveria koko ajan /11./. Liitteessä 5 olevassa kuvassa 1 on esitetty Collinin syöttöosa. Kyseisessä kuvassa syöttöastia on merkitty numerolla 1. Hapen pääsy syöttöastiaan on estetty typpivirtauksen avulla. Sekoituslaite ja typpivirtaus saavat aikaan sen, että typpi pääsee tunkeutumaan paremmin pulverin sisälle syrjäyttäen sieltä happea, jolloin pulverin hapettuminen hidastuu. Syöttöastiaan voidaan liittää myös antis-taattori, joka poistaa pulverin sähköisyyttä. Täten pulveri ei jää niin helposti kiinni syöttölaitteen seinämiin. Collinin jäähditys suoritetaan veden avulla. /11./ Col-

linin rakenne on havainnollistettu liitteessä 6 olevassa kuvassa. Collinin tekniset tiedot on esitetty liitteessä 7. Collinin ruuviin tilattiin lisäosia ja ne asennettiin 4.1.2006. Alkuperäisen ja muunnellun ruuvin kuvat (1 ja 2) ovat liitteessä 8. Samassa liitteessä on esitetty myös ruuvin lisäosat (kuva 3).

## **8 TEHDYT MITTAUKSET EDUSTAVAN NÄYTTEEN TUTKIMISEKSI**

Laboratoriossa haluttiin varmistua siitä, että tuotannon näytteet ovat edustavia. Edustavuutta tutkittiin määrittämällä polyeteenipulverin segregoitumista ja hapetumista. Kaikissa sulamassavirtamittauksissa antioksidanttina käytettiin BHT:a.

### **8.1 Segregoitumisen tutkiminen**

Polyeteenipulverin segregoitumista tutkittiin kolmella kokeella. Ensimmäisessä kokeessa näytteen segregoitumista tutkittiin kahdella eri näytteellä; C (PE-HD, filmilaatu) ja D (PE-MD). Jälkimmäinen näyte otettiin kaasufaasireaktorin kahdesta eri näytteenotto paikasta, jotta saataisiin selville, onko näytteenotto paikalla merkitystä tuloksiin. Näytteet seulottiin kolmeen jakeeseen ja jakeista määritettiin sulamassavirta ja tiheys. Ennen varsinaista seulomista näytteen partikkelikoko määritettiin seula-analyysillä, Acas-seulontalaitteella. Niiden tulosten perusteella päätettiin, mihin jakeisiin näyte seulotaan. Käytetyt jakeet olivat seuraavat;  $>0,250$  mm,  $(0,106 - 0,250)$  mm ja  $<0,106$  mm. Tiheys määritettiin vaakamene- telmällä. Sitä varten näytteet prässättiin vanhennusohjelmaa K18 käyttäen. Kyseisen vanhennusohjelman paine- ja lämpötila-arvot ovat nähtävissä liitteessä 1.

Toisessa kokeessa tutkittiin, tapahtuuko näytteessä segregoitumista sen tullessa laboratorioon. Tätä testattiin silmukkareaktorista saatavan näytteen E avulla. Testi suoritettiin seuraavalla tavalla. Kun näyte saapui laboratorioon, pussi avattiin ja siitä otettiin näytteet kolmesta eri kohdasta: pussin alhaalta, keskeltä ja ylhäältä. Näistä kolmesta näytteestä määritettiin sulamassavirta suoraan pulverista. Sen jälkeen alkuperäinen näyte laitettiin täryttimeen 20 min:n ajaksi, jotta saataisiin selville, kuinka nopeasti ja helposti se mahdollisesti lajittuu. Tärytetystä näyttees-

tä otettiin myös näytteet kolmesta eri kohdasta; alhaalta, keskeltä ja ylhäältä samalla tavalla kuin täryttämättömästäkin näytteestä. Myös näistä näytteistä mitattiin sulamassavirta suoraan pulverista.

Kolmannessa kokeessa tutkittiin tuotannon näytteenoton vaikutusta näytteen edustavuuteen. Kaasufaasireaktorista otettiin samaa näytettä, F, kahteen eri näytepussiin eri tavoilla. Toinen näytteistä otettiin oikeaoppisesti eli näytteenottoputki huuhdeltiin kunnolla ennen näytteenottoa. Toinen näytteistä taas otettiin putkea huuhtelematta. Kummastakin näytepussista otettiin näytteet kolmesta eri kohdasta: alhaalta, keskeltä ja ylhäältä. Näistä näytteistä mitattiin sulamassavirta suoraan pulverista.

## 8.2 Hapettumisen tutkiminen

Kaasufaasireaktorista tulevan polyeteenipulverin, C, hapettumista tutkittiin seuraavalla tavalla: kun näyte saapui, se homogenoitiin laboratoriopalveluiden laadunvalvonnan 2-ruuviekstruuderilla (Prism) heti ja siitä määritettiin sulamassavirta ja tiheys. Seuraavat homogenoinnit tehtiin samalla laitteella vuorokauden, viikon ja kuukauden kuluttua näytteen saapumisesta. Tällä välin näytettä seisotettiin huoneilmassa pussin suu avoinna, jotta hapettuminen pääsisi tapahtumaan. Homogenointia varten polyeteenipulveriin lisättiin 5000 ppm antioksidantia (BHT) ja niitä sekoitettiin keskenään tynnyrisekoittimessa 15 min ajan. Sulamassavirta ja tiheys määritettiin granulaaiteista. Tiheyden määrittämistä varten näyte prässättiin vanhennusohjelmalla (K18). Ohjelman kulku on esitetty liitteessä 1.

## 9 UUDEN 2-RUUVIEKSTRUUDERIN SISÄÄNAJO

Uuden 2-ruuviekstruuderin ajoparametrien määrittämistä haettiin eri näytteiden avulla. Jatkossa lyhyempänä nimenä käytetään laadunvalvonnan käytössä olevasta 1-ruuviekstruuderista Extron ja uudesta 2-ruuviekstruuderista käytetään nimeä Collin. Jotta nähtäisiin, sekoittaako uusi ekstruuderin näytteen kunnolla, sitä ver-

rattiin nykyisin käytössä olevaan Extroniin. Laitteita vertailtiin tiheyden ja sulamassavirran avulla.

Tiheys määritettiin Collinin alkuperäisellä ja muutetulla ruuvirakenteella homogenuidista näytteistä sekä Extronilla homogenuidista näytteistä. Mittaukset tehtiin prässätyistä pelleteistä (homogenuoitu Extronilla ja Collinilla), 9 mm paksusta käsittelemättömästä nauhasta sekä lämpökäsitellystä 9 mm paksusta nauhasta. Luvussa 10 olevassa taulukossa 7 on esimerkkinä kaikki tehdyt tiheysmittaukset. Esimerkinäytteenä kyseiseen taulukkoon on otettu näyte C. Sulamassavirta määritettiin Extronilla ja Collinilla homogenuoitujen näytteiden pelleteistä, sekä Collinilla homogenuidusta 9 mm paksusta nauhasta.

### 9.1 Käytetyt näytteet

Taulukossa 3 on esitetty kaikki tutkintotyössä käytetyt näytteet. Näitä näytteitä käytettiin Collinin ajoparametrien valinnassa sekä Collinin ja Extronin vertailussa.

Taulukko 3 Tutkimuksissa käytetyt näytteet

Näytteen tunnus	MFR2	MFR5	MFR21	Tiheys
F		0.17- 0.25	4.5 -7.5	946,0
G		1.7-2.5	38-46	937,0
H		0.40-0.60	1.6-2.4	952,0
C		0.24-0.36	8.0-13.0	951,0
D		0.65-0.95	14-30	942,0
I	0.55-0.85	2.0-3.6	45-75	948,0
J	0.40-0.66	1.5-2.6	20-60	946,0
A				
B		0.17-0.26	5.0-9.0	946,0
E				

Näytteiden homogenuointijärjestys Collinilla ja Extronilla on esitetty taulukossa 4. Näytteet järjestettiin niiden kovuuden eli sulamassavirta-alueen mukaan. Homogenuointi aloitettiin pehmeimmästä näytteestä (suurin sulamassavirta-alue), jotta ruuvi puhdistuisi paremmin.

Taulukko 4 Käytettyjen näytteiden ajojärjestys sulamassavirta-alueen mukaan

Näytteen tunnus	MFR-alue (5 kg)
I	2,0-3,6
G	1,7-2,5
D	0,65-0,95
H	0,40-0,60
C	0,24-,36
F	0,17-0,25

## 9.2 Ajoparametrien valinta

Collinin saavuttua sitä harjoiteltiin käyttämään kolmen eri näytteen avulla. Nämä näytteet olivat C (PE-HD), I (PE-MD) ja J. Käytettyjen näytteiden tiheys ja sulamassavirta-alue on esitetty taulukossa 3. Näytteet homogenoitiin Schwechatista (Borealixen yksikkö Itävallassa) saatujen ajoparametrien mukaan. Käytetyt ajoparametrit on esitetty taulukossa 5. Tässä vaiheessa Collinissa oli vielä alkuperäinen ruuvirakenne. Tulosten perusteella huomattiin kuitenkin, että kyseiset ajoparametrit eivät sopineet käytetyille näytteille. Esimerkiksi syöttö oli aivan liian suuri, sillä Collinin alkuperäinen ruuvi täyttyi liikaa ja näyte tuli ulos ekstruuderista liian nopeasti. Täten Collin ei sekoittanut näytettä riittävästi. Tämän seurauksena päätettiin muuttaa ajoparametreja mm. nostamalla lämpötilaa ja pienentämällä syöttöä.

Muutetut ajoparametrit alkuperäiselle ruuvirakenteelle on esitetty liitteessä 9 olevassa taulukossa 1. Kyseisiä ajoparametreja käytettiin näytteiden I, D, H, C ja F homogenoinnissa. Näiden näytteiden tulosten perusteella huomattiin kuitenkin, että alkuperäinen ruuvirakenne ei sekoittanut näytettä riittävästi, jotta bimodaalisen polyeteenipulverin kovempi osa olisi homogenoitunut. Tämän seurauksena ruuviin tilattiin sekoituselementtejä ja ne asennettiin 4.1.2006. Asennuksen jälkeen samat viisi näytettä sekä näyte G (saatu tuotannosta ruuvien lisäosien asentamisen jälkeen) homogenoitiin uudella ruuvirakenteella. Uudet parametrit on esitetty tarkemmin liitteessä 9 olevassa taulukossa 2.

Taulukko 5 Schwechatin ajoparametrit eri näytteille

Type	Zone 1 °C	Zone 2 °C	Zone 3 °C	Zone 4 °C	Zone 5 °C	Screw speed U/min	Dosing %	Take off speed
FB 2310	40	180	200	230	230	100	40	500
FB 2230								
FB 2379								
FB 2269								
for start up						50	10	200

Extronilla homogenoitaessa käytettiin laadunvalvonnan ajoparametreja. Nämä ajoparametrit kaikille viidelle näytteelle olivat samat ja ne on esitetty tarkemmin taulukossa 6. Taulukossa on mukana myös homogenoinnin aikana ylös otetut arvot kullekin näytteelle.

Taulukko 6 Extronin ajoparametrit kaikille käytetyille näytteille

PVM	Näytteen tunnus	Lämpötila-alue (C)			Ruuvin kier- rosnopeus (rpm)	Tuotto (g/h)	Typpivirtaus (bar)
		1	2	3			
2.1.2006	I	150	150	160	50	714	0,15
3.1.2006	D	150	150	160	50	730	0,2
3.1.2006	J	150	150	160	50	720	0,2
3.1.2006	C	150	150	160	50	730	0,2
3.1.2006	F	150	150	160	50	700	0,2

### 9.3 Mittaukset granulaateista

Collinilla (3 mm nauha) homogenoituneet näytteet granuloitiin siihen tarkoitettulla laitteella. Näistä näytteistä mitattiin sulamassavirta ja tiheys. Sulamassavirran määrittäessä laite lämmitettiin 190 °C:een ja esilämmitys aika oli neljä minuuttia. Tiheyden määrittämistä varten granulaateista prässättiin levyt ja levyistä tehtiin pyöreitä kappaleita. Tämän jälkeen tiheys määritettiin vaakamenetelmällä. Schwechatin ajoparametreilla homogenoitaessa käytettiin pidempää prässäysohjelmaa K18. Tästä ohjelmasta siirryttiin laadunvalvonnan käyttämään lyhyempään prässäysohjelmaan, POKO 23, jotta tuloksia voitaisiin vertailla myöhemmin keskenään. Laadunvalvonnan käyttämä vanhennusohjelma on esitetty tarkemmin liitteessä 2. Mittaukset suoritettiin samalla tavalla kaikille näytteille.



Extronilla homogenoidusta näytteestä (näytteen käsittelyaika 20 min) määritettiin tiheys ja sulamassavirta samalla tavalla kuin Collinilla homogenoiduista näytteistä. Kaikille näytteille suoritettiin mittaukset samalla tavalla. Tulokset näistä mittauksista on esitetty luvussa 10.

#### **9.4 Mittaukset valmiista nauhasta**

Myös Collinilla homogenoidusta 9 mm paksusta nauhasta määritettiin sulamassavirta ja tiheys. Sulamassavirran määrittämisessä huomattiin, että neljän minuutin esilämmitysaika ei riitä ja se pidennettiin viiteen minuuttiin, jotta näyte ehtisi varmasti sulaa ennen mittauksen alkua.

Tiheys määritettiin lämpökäsitellystä ja käsittelemättömästä 9 mm paksusta nauhasta vaakamenetelmällä. Nauhan lämpökäsittely suoritettiin niin, että näyte laitettiin heti ekstruuderin jälkeen lämpökaappiin (100 °C) 30 minuutin ajaksi ja tiheys mitattiin näytteen jäähtymisen jälkeen. Käsittelemättömän nauhan tiheys mitattiin vaakamenetelmällä suoraan nauhasta. Tulokset näistä mittauksista on esitetty luvussa 10. Mittaukset suoritettiin samalla tavalla eri ajoparametrien mukaan homogenoituille näytteille.

#### **9.5 Collinin muutettu ruuvirakenne**

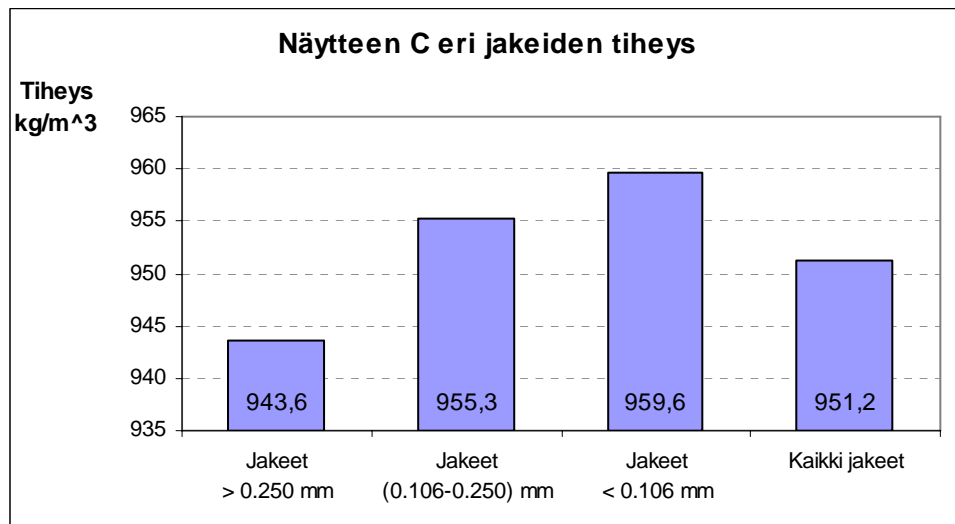
Aikaisempien homogenoitien perusteella huomattiin, että Collinin alkuperäisen ruuvin sekoitus ei ole riittävää. Tämän takia siihen tilattiin toinen sekoituselementtipari ruuvia varten ja se asennettiin 4.1.2006. Liitteessä 8 olevassa kuvassa 3 on esitetty ruuviin tilatut elementit. Asentamisen jälkeen uudella ruuvirakenteella homogenoitiin seuraavat näytteet: C, F, D, I, H sekä G. Kaikki muut näytteet, paitsi G, olivat samat kuin alkuperäisellä ruuvirakenteella homogenoitaessa, jotta ruuveja voitaisiin vertailla keskenään. Näyte G homogenoitiin ainoastaan uudella ruuvirakenteella, sillä se saatiin tuotannosta vasta ruuvin lisäosien asentamisen jälkeen.

Ajoparametrit kaikille Collinilla ajetuille näytteille muutetulla ruuvirakenteella on esitetty liitteessä 9 olevassa taulukossa 2. Ajoparametreja, varsinkin lämpötilaa täytyi nostaa sulamassavirran muuttuessa kovempaan suuntaan, jotta näyte sulaisi kokonaan ja homogenoituisi kunnolla.

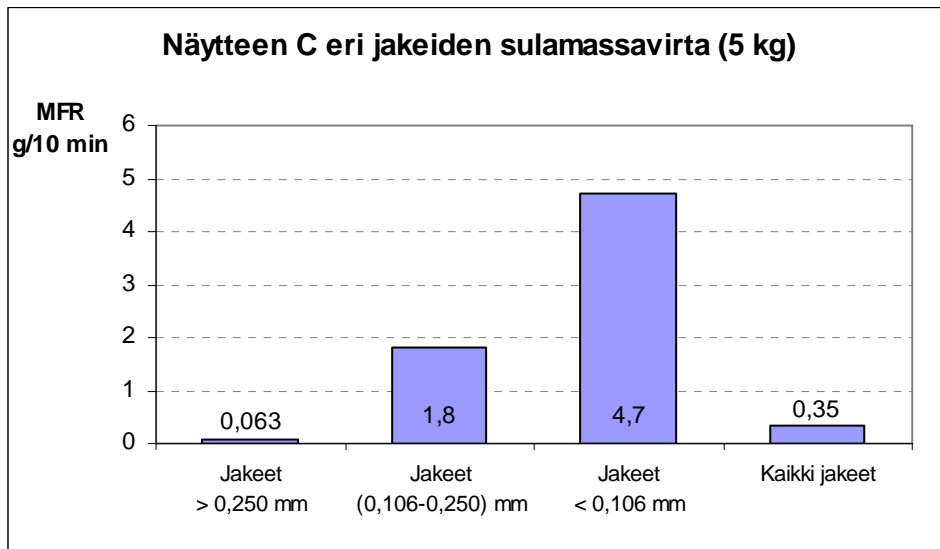
## 10 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

### 10.1 Segregoituminen

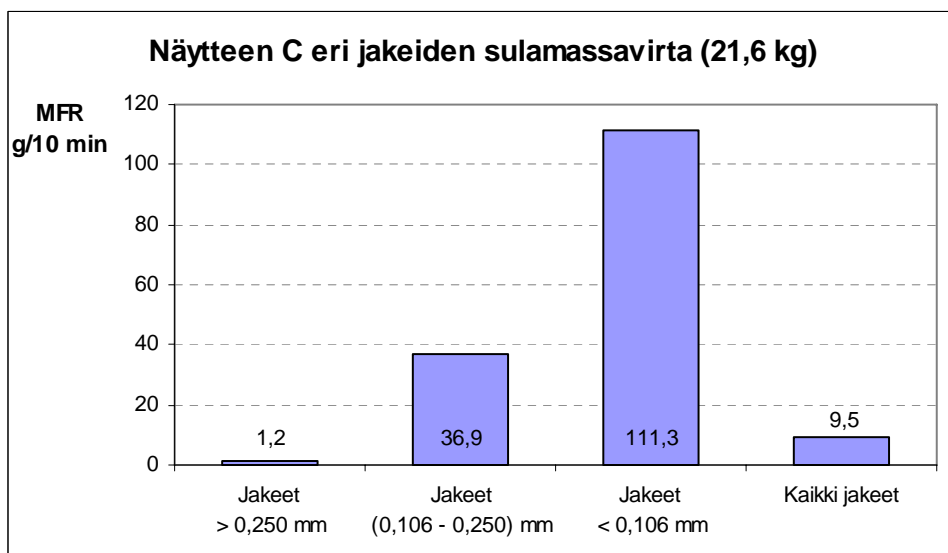
Segregoitumisen tutkimisessa käytettiin kahta näytettä: C ja D. Näyte C seulottiin kolmeen eri jakeeseen;  $> 0,250$  mm,  $(0,106 - 0,250)$  mm ja  $< 0,106$  mm. Kuvassa 22 on esitetty eri jakeiden tiheydet. Kuvassa 23 on saman näytteen eri jakeiden sulamassavirrat 5 kg:n punnuksella mitattuna. Kuvassa 24 sulamassavirta on mitattu 21,6 kg:n punnuksella.



Kuva 22 Seulotun näytteen eri jakeiden tiheys



Kuva 23 Seulotun näytteen eri jakeiden sulamassavirta



Kuva 24 Seulotun näytteen eri jakeiden sulamassavirta

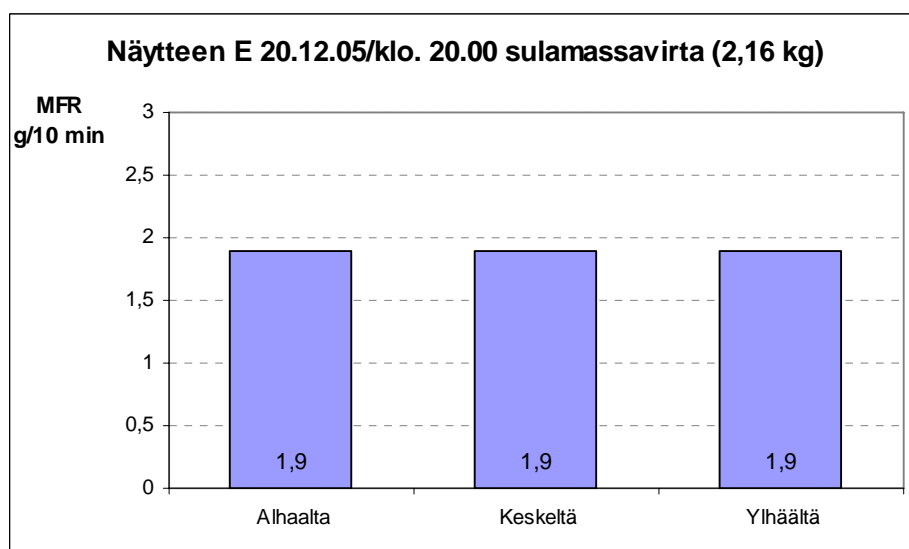
Tehdyistä mittauksista huomattiin, että tiheys ja sulamassavirta kasvavat partikkelikoon pienentyessä. Tämä on nähtävissä myös kuvista 22, 23 ja 24. Näytteessä C oli eniten keskijakeita ja toiseksi eniten suurimpia jakeita. Näiden kaikkien jakeiden tiheys ja sulamassavirta menevät em. jakeiden väliin.

Toista näytettä, D, otettiin kaasufaasireaktorin kahdesta eri kohdasta, jotta nähtäisiin, onko näytteenottopaikalla merkitystä näytteen edustavuuteen. Näytteistä määritettiin sulamassavirta ja tiheys. Kaasufaasireaktorin alaosasta otetun näytteen tu-

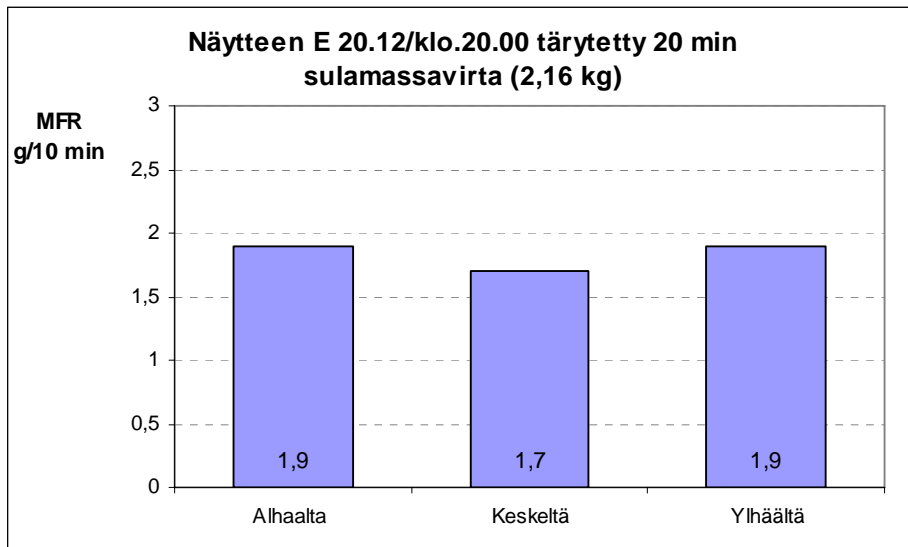
lokset tiheydestä (kuva 1) ja sulamassavirrasta (kuvat 2 ja 3) on nähtävissä liitteessä 10. Yläpäästä otetun näytteen tulokset tiheydestä ja sulamassavirrasta on esitetty liitteessä 11 kuvissa 1, 2 ja 3. Molempien näytteiden tiheys mitattiin K18-ohjelman mukaan prässätyistä levyistä ja sulamassavirta mitattiin 5 kg:n ja 21,6 kg:n punnuksilla.

Liitteissä 10 ja 11 olevista kuvista huomataan, että myös näytteen D sulamassavirta ja tiheys kasvoivat partikkelikoon pienentyessä. Kaikkien jakeiden sulamassavirta menee tässäkin näytteessä keskisuurten ja suurten jakeiden väliin, sillä näytteessä oli niitä eniten. Kaasufaasireaktorin näytteenotto paikalla ei ollut merkitystä näytteen sulamassavirtaan, sillä tulokset olivat lähellä toisiaan. Eroa eri näytteenotto paikkojen näytteiden sulamassavirtojen kesken syntyi ainoastaan 21,6 kg:n punnuksella mitattuna. Ero ei ole kuitenkaan niin huomattava, että sillä olisi suurta merkitystä tulosten kannalta, sillä sulamassavirtaa mitattaessa suurella punnuksella syntyy tuloksiin aina enemmän hajontaa kuin pienellä punnuksella mitattuna.

Toisessa segregoitumiskokeessa käytettiin silmukkareaktorista otettua näytettä (E), ja sen tulokset on esitetty kuvissa 25 ja 26. Kuvassa 25 sulamassavirta on mitattu näytepussin eri kohdista heti näytteen saavuttua laboratorioon. Kuvan 26 näytettä tärytettiin 20 min ajan, jotta saataisiin selville tapahtuuko segregoitumista tärytyksen aikana. Kyseiset sulamassavirrat on mitattu 2,16 kg:n punnuksella.

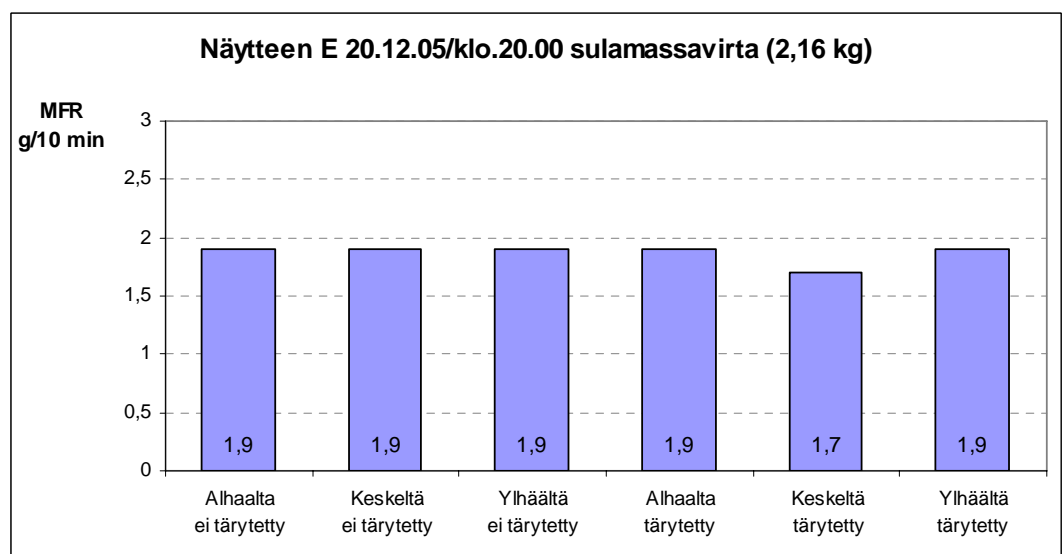


Kuva 25 Sulamassavirta näytepussin eri kohdista otettuna



Kuva 26 Tärytetyn näytteen sulamassavirta näytepussin eri kohdista otettuna

Kuvasta 25 huomataan, että näytteiden sulamassavirrat ovat samat (1,9 g/10 min), vaikka ne otettiin eri kohdista näytepussia. Näyte ei siis ole segregoitunut laboratorioon tullessa. Myös tärytetyn näytteen (kuva 26) sulamassavirrat ovat tasaiset, joten näytteessä ei tapahdu eri jakeiden välistä jaottumista. Keskeltä otetun näytteen sulamassavirta poikkeaa hieman pussin ylhäältä ja alhaalta otettujen näytteiden sulamassavirroista. Tämä ero on kuitenkin mittauksessa tapahtuvan virheen suuruinen, eikä se siksi ole merkittävä. Kuvassa 27 on vertailtu tärytetyn ja täryttämättömän näytteen sulamassavirtoja. Mittaukset tehtiin tässäkin 2,16 kg:n punnuksella.

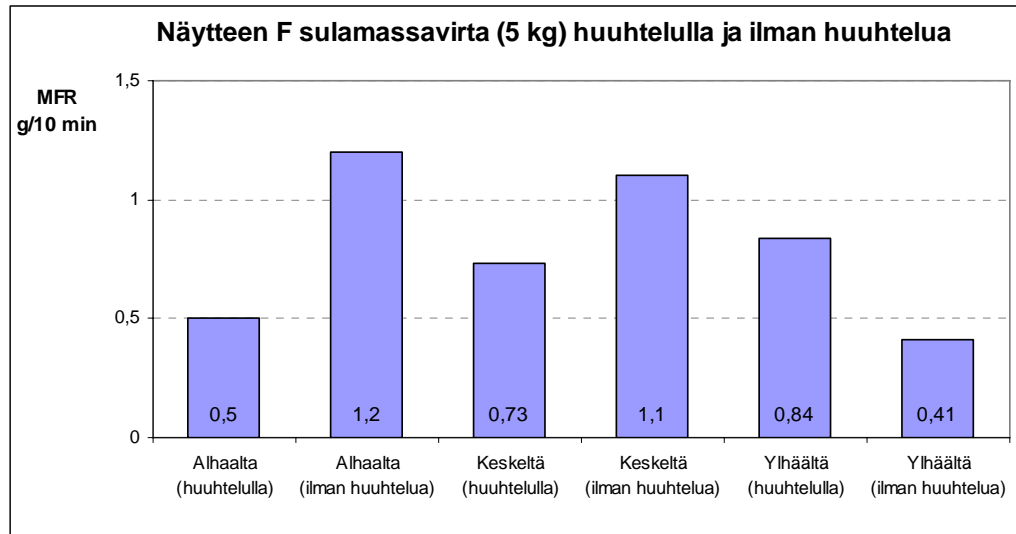


Kuva 27 Tärytetyn ja täryttämättömän näytteen sulamassavirta

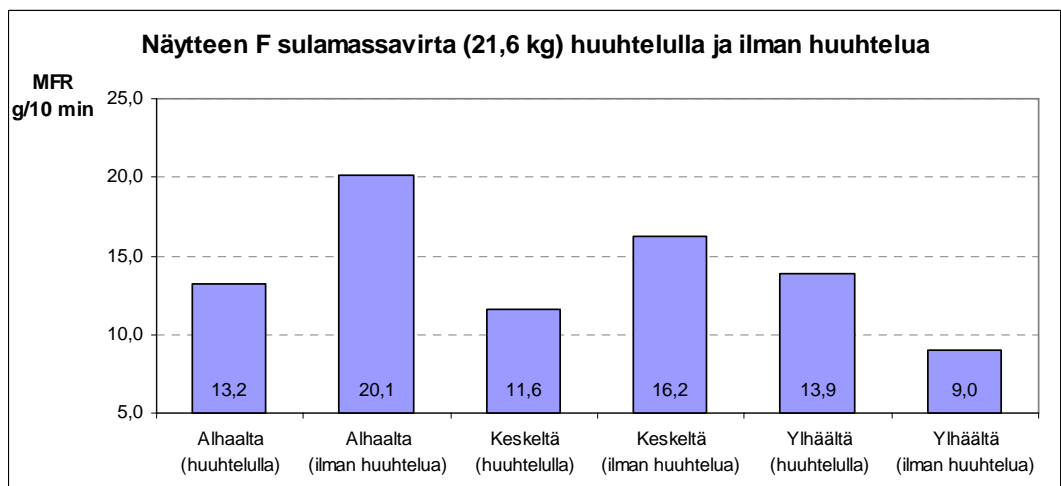
Kuvien 25, 26 ja 27 perusteella voidaan siis sanoa, että kyseisessä näytteessä ei tapahdu segregoitumista edes tärytyksen aikana, sillä saadut sulamassavirtatulokset ovat hyvin lähellä toisiaan. Täten tämän näytteen kohdalla näytteenottoa voidaan pitää varsin luotettavana. Analyysi olisi kuitenkin tehtävä mahdollisimman pian, jotta eri jakeiden välistä jaottelua ei pääsisi syntymään. Sama tulos on nähtävissä myös 5 kg:n punnuksella tehdyssä sulamassavirtamittauksessa. Tärytetyn ja täryttämättömän näytteen (E 20.12.05/klo.20.00) sulamassavirran mittaustulokset 5 kg:n punnuksella on nähtävissä liitteen 12 kuvissa 1 ja 2.

Tuloksista voidaan päätellä, että näytteenotto on erittäin tärkeä vaihe näytteenotto-prosessissa. Näytteenotto on suoritettava erityisellä huolella, jotta analyysistä saataisiin luotettavia tuloksia. Ensiksi näytteen tulee olla edustava ja toiseksi sitä täytyy käsitellä oikein. Näyte tulee siis ottaa aina samalla tavalla, ja se pitää sekoittaa kunnolla ennen analysointia, jotta kaikki jakeet sekoittuvat hyvin. Näin mikään jae ei pääse erottumaan joukosta liikaa, jotta se vaikuttaisi tuloksiin. Näytteen segregoitumista tutkittiin kahdella eri näytteellä ja tulokset olivat lähes samanlaiset. On siis oletettavissa, että muidenkin polyeteenipulvereiden jakeet käyttäytyvät jokseenkin samalla tavalla.

Kolmannessa kokeessa oli tarkoituksena selvittää näytteenottotavan vaikutus mittaustuloksiin. Kuvassa 28 on esitetty näytteen F sulamassavirran erot 5 kg:n punnuksella mitattuna. Kuvassa 29 mittausta on tehty 21,6 kg:n punnuksella. Toinen näytteistä otettiin niin, että näytteenottoputki huuhdeltiin (kuvissa huuhtelulla) ja toinen niin, että näytteenottoputkea ei huuhdeltu ennen näytteenottoa (kuvissa ilman huuhtelua).



Kuva 28 Näytteenottotavan vaikutus näytteen edustavuuteen

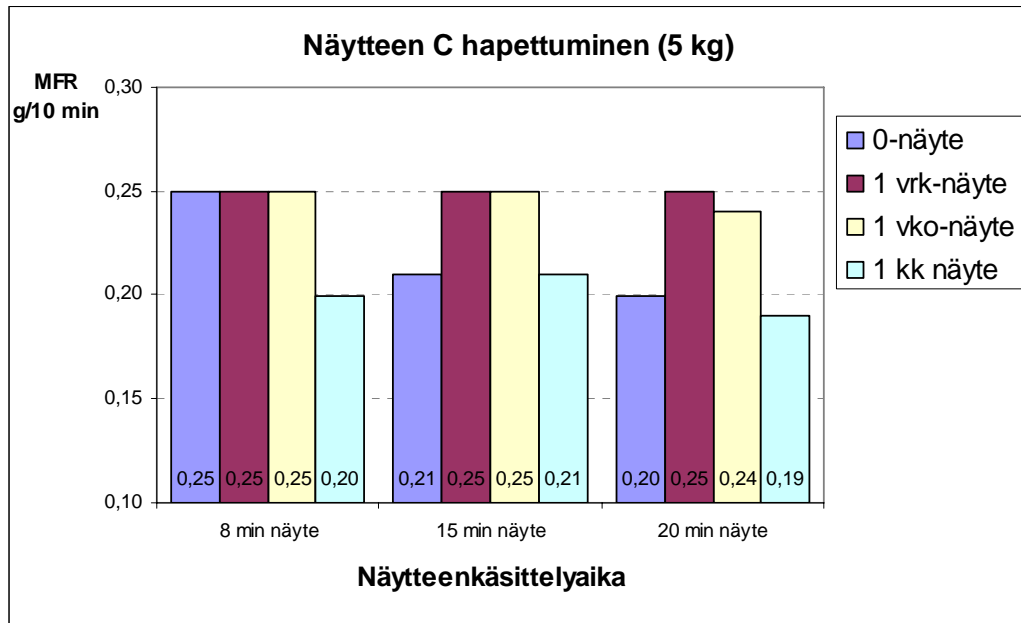


Kuva 29 Näytteenottotavan vaikutus näytteen edustavuuteen

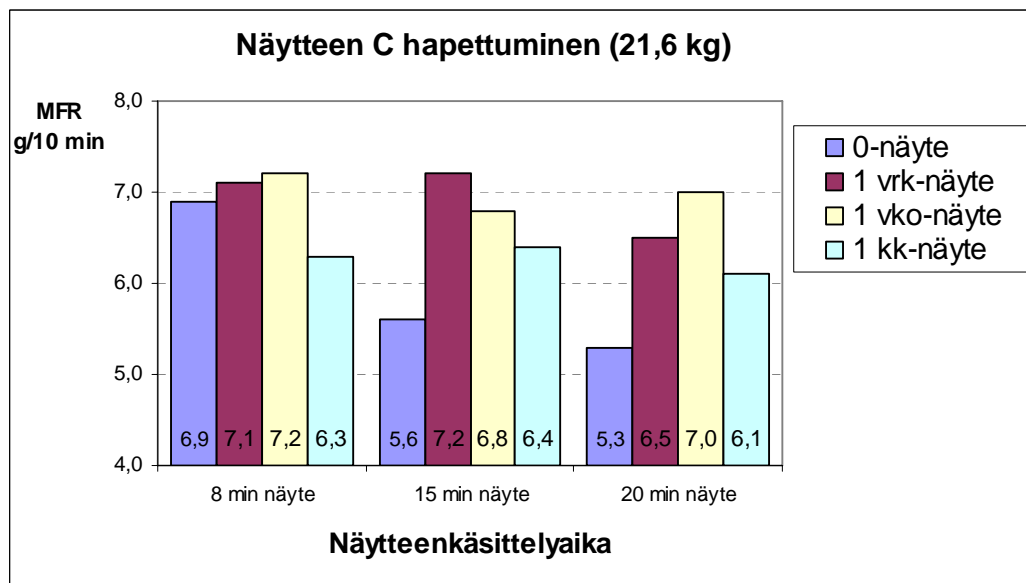
Kuvista 28 ja 29 nähdään, että näytteenottoputken huuhtelemisella on suuri merkitys tulevia analyysejä ajatellen. Huuhtelemattomasta näytteenottoputkesta otettujen näytteiden tulokset poikkeavat huomattavasti huuhdellusta näytteenottoputkesta otettujen näytteiden tuloksista. Tämä johtuu todennäköisesti siitä, että näytteenottoputkessa on ollut vielä jotakin toista näytettä, esim. aikaisempaa erää jäljellä ja se muuttaa näytteen laatua. Tällöin näyte ei ole edustava. Näiden tulosten perusteella voidaan todeta, että näytteenottoon kannattaa kiinnittää paljon huomiota ja näytteenottajalle tulisi tehdä selväksi, kuinka tärkeää on saada otettua edustava näyte laboratoriomittauksia varten.

## 10.2 Hapettuminen

Hapettumista tutkittiin näytteellä C ja se homogenoitiin 2-ruuviekstruuderilla (Prism). Kuvassa 30 sulamassavirta on mitattu 5 kg:n punnuksella ja kuvassa 31 mittaus on tehty 21,6 kg:n punnuksella.



Kuva 30 Näytteen hapettuminen ajan kuluessa



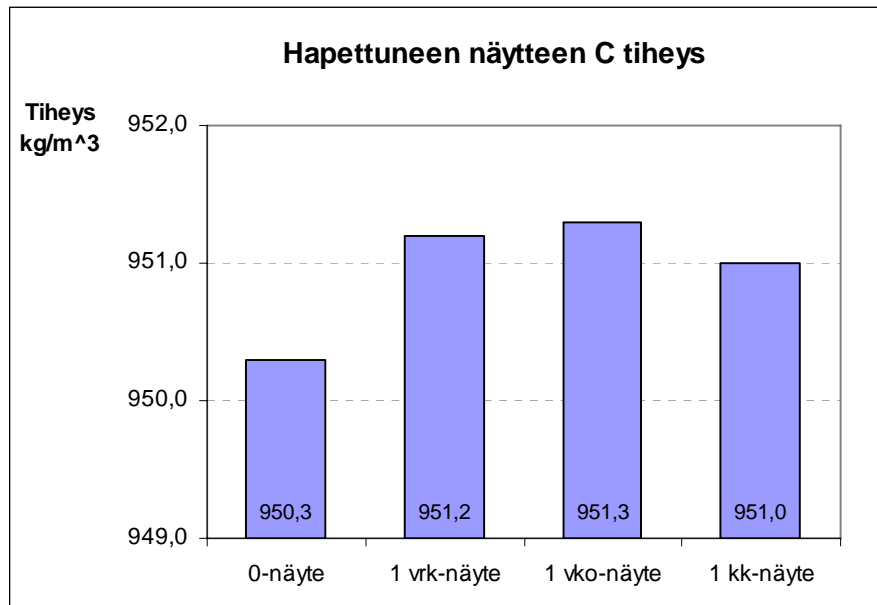
Kuva 31 Näytteen hapettuminen ajan kuluessa



Kuvista 30 ja 31 nähdään, että pulverin ominaisuudet muuttuvat samalla tavalla ajan kuluessa. Näytteen analysointiajankohdalla on siis merkitystä polyeteenipulverin laatuun. Erot on nähtävissä parhaiten 20 min näytteen käsittelyajan kuluttua otetuista näytteistä (kuvassa 20 min:n näyte). Aluksi polyeteenipulverin sulamassavirta näyttää kasvavan viikon sisällä ja kun ensimmäisestä homogoinnista on kulunut kuukauden verran, sulamassavirta on lähtenyt laskuun. Tämä sulamassavirran pieneminen saattaa johtua polyeteenipulverin ristosilloittumisesta. Heti homogoidun näytteen (kuvissa 0-näyte) ja vuorokauden päästä homogoidun näytteen (kuvissa 1 vrk-näyte) välillä ero on kuitenkin suurin. Merkittävin ero sulamassavirran muutoksessa tapahtuu siis ensimmäisen vuorokauden sisällä. Tämän vuoksi olisi suositeltavaa tehdä analyysi tai ainakin näytteen homogointi niin pian kuin mahdollista.

Tuloksista nähdään myös, että Prism ei sekoita näytettä riittävästi, sillä eri näytteen käsittelyaikojen välein otettujen näytteiden sulamassavirrat poikkeavat toisistaan. Tämä on nähtävissä parhaiten 21,6 kg:n punnuksella mitatuista tuloksista (kuva 31). Näyte, joka on otettu 8 min kuluttua ajon aloittamisesta, ei ole vielä täysin homogoinnut. Tämä huomataan siitä, että sen sulamassavirta on kaikkein suurin. Täten 8 min kohdalla otetun näytteen tulokset eivät ole luotettavia. Esimerkiksi heti homogoidun näytteen (kuvissa 0-näyte) sulamassavirrat pienenevät huomattavasti näytteen käsittelyajan pidentyessä. Tämä johtuu siitä, että homogoinnin edetessä näytteen bimodaalinen osa on ehtinyt sulaa joukkoon.

Vanhennetuista näytteistä mitattiin myös tiheydet vaakamenetelmällä. Tämä on esitetty kuvassa 32.

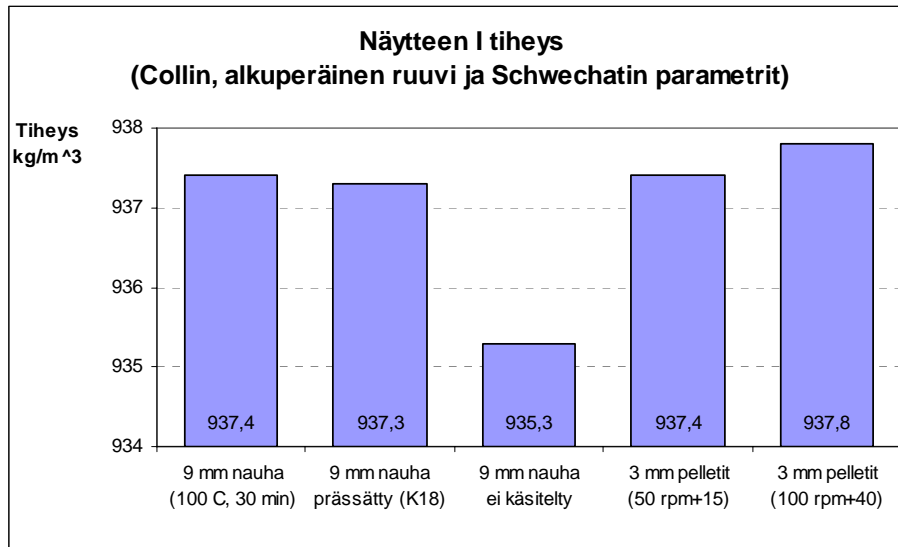


Kuva 32 Näytteen tiheyden muutos ajan kuluessa

Kuvasta 32 nähdään, että myös polyeteenipulverin tiheys muuttuu ajan kuluessa, kun näyte pääsee hapettumaan. Tiheys on kasvanut lähes 1 kg/m<sup>3</sup> kahden ensimmäisen homogenoinnin välillä. Suurin muutos tiheydessäkin tapahtuu siis ensimmäisen vuorokauden aikana. Tämän jälkeen tiheys on pysynyt lähes samana. Näidenkin tulosten perusteella näyte olisi syytä analysoida mahdollisimman pian sen laboratorioon saapumisen jälkeen. Näin varmistetaan tulosten luotettavuus.

### 10.3 Collinin alkuperäinen ruuvirakenne

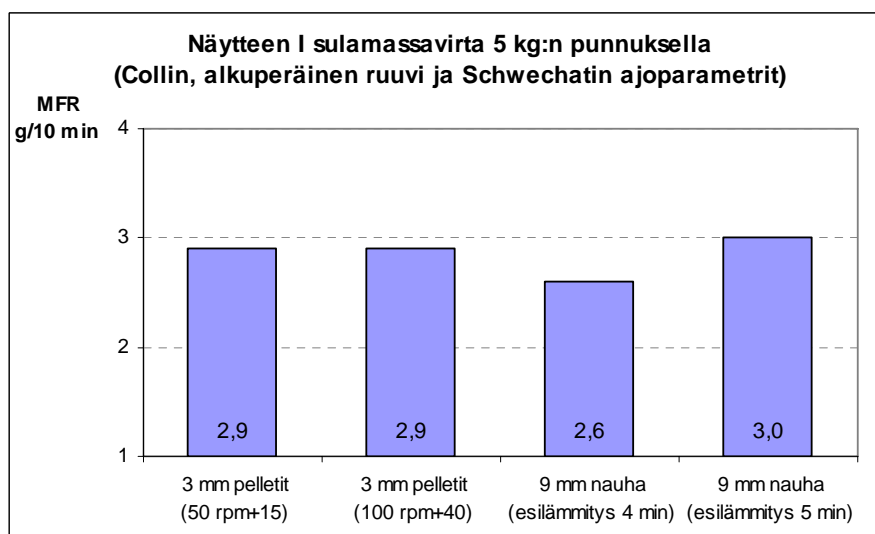
Uuden ekstruuderin, Collinin, saavuttua sitä harjoiteltiin käyttämään Schwechatista saatujen ajoparametrien avulla. Kuvassa 33 on esitetty kyseisillä ajoparametreilla homogenoidun näytteen I tiheys. Esimerkinäytteeksi tuloksiin haluttiin ottaa juuri tämä näyte, sillä tällä näytteellä erot sulamassavirrassa tulivat parhaiten esille. Kyseisen näytteen avulla testattiin myös ruuvien kierrosnopeuden ja näytteen syötön suuruuden vaikutusta tuloksiin. Näytteiden prässäys suoritettiin K18-ohjelmaa käyttäen.



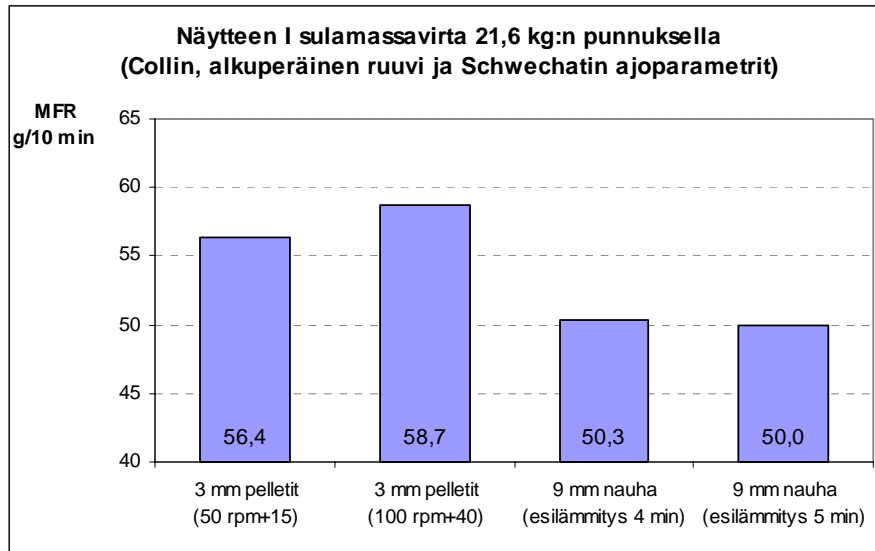
Kuva 33 Schwechatin ajoparametreilla homogenoidun näytteen I tiheys

Kuvasta 33 nähdään, että ainoastaan Collinilla homogenoidun 9 mm paksun käsittelemättömän nauhan tiheys poikkeaa muista tuloksista. Sen tiheys on kuitenkin huomattavasti pienempi kuin muiden näytteiden tiheys, joten Collin on sekoittanut näytteen paremmin. Syötön määrän vähentäminen ja kierrosnopeuden laskeminen ei näyttäisi kuitenkaan vaikuttavan tiheyteen.

Kuvissa 34 ja 35 on esitetty saman näytteen sulamassavirrat. Kuvan 34 sulamassavirta on mitattu 5 kg:n punnuksella. Kuvassa 35 mittaus on tehty 21,6 kg:n punnuksella.



Kuva 34 Schwechatin ajoparametreilla homogenoidun näytteen sulamassavirta

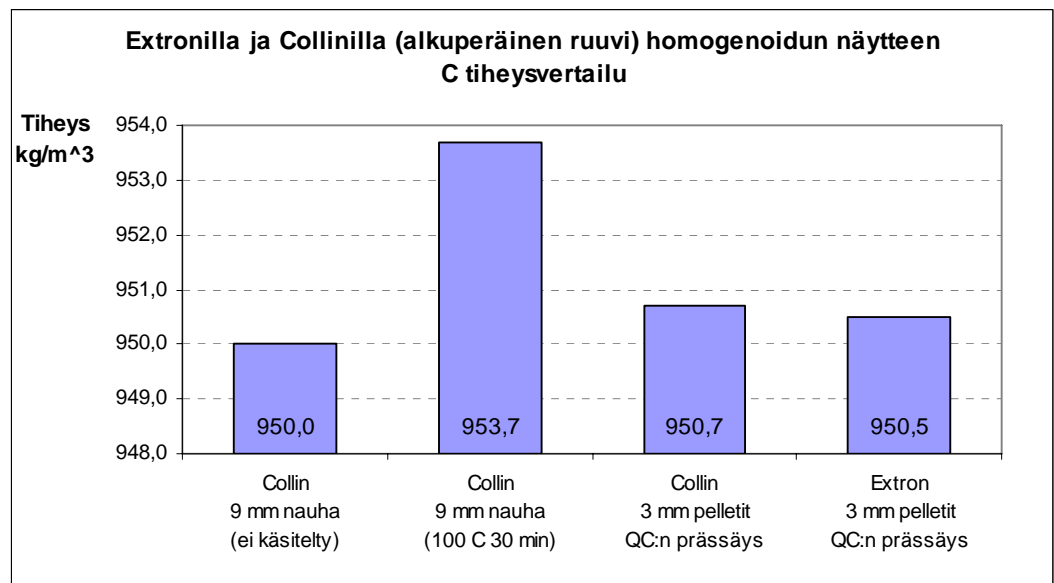


Kuva 35 Schwechatin ajoparametreilla homogenoidun näytteen sulamassavirta

Suurella kierrosnopeudella (100 rpm) ja syötöllä näyte tuli ekstruuderista ulos liian nopeasti ja ruuvin kierrosnopeutta sekä syötön määrää pienennettiin huomattavasti alkuperäisestä. Kierrosnopeudeksi valittiin 50 rpm ja syötön määräksi 15. Kuvasta 34 huomataan kuitenkin, että Collinin alkuperäisen ruuvin kierrosnopeuden ja syötön pienentäminen eivät vaikuta sulamassavirtaan 5 kg:n punnuksella mitattuna. Erot sulamassavirroissa on nähtävissä paremmin 21,6 kg:n punnuksella mitattuna (kuva 35). Tässä kierrosnopeuden ja syötön määrän pienentäminen vaikuttaa hie- man sulamassavirran suuruuteen. Nauhasta mitattu sulamassavirta poikkeaa kuiten- kin huomattavasti pelleteistä mitatusta sulamassavirrasta. Syynä tähän voi olla se, että 9 mm paksu nauha on homogenoitunut paremmin, sillä sen sulamassavirta on pienempi.

Uutta ekstruuderia harjoiteltiin käyttämään myös kahden muun näytteen, J ja C, avulla. Näiden näytteiden tulokset on esitetty tarkemmin liitteessä 13. Liitteessä olevien näytteiden avulla vertailtiin Collinilla homogenoitujen 9 mm paksun nauhan ja pellettien antamia tuloksia keskenään. Kaikkien näytteiden tuloksista huomattiin, että Schwechatista saadut ajoparametrit eivät olleet sopivat kaasufaasireak- torin polyeteenipulverille. Ajoparametreja muutettiin nostamalla lämpötilaa ja vä- hentämällä kierrosnopeutta.

Alkuperäisellä ruuvirakenteella ja muutetuilla ajoparametreilla (taulukko 1 liitteessä 9) homogenoitiin viisi näytettä seuraavassa ajojärjestyksessä; I, D, H, C ja F. Näistä näytteistä mitattiin sulamassavirta ja tiheys. Kyseisten näytteiden prässäys on tehty laadunvalvonnan ohjelmalla POKO 23 (kuviissa QC). Jokainen näyte homogenoitiin myös Extronilla ja tuloksia verrattiin Collinilla homogenoituun näytteeseen. Näytteen C tiheys on esitetty kuvassa 36.



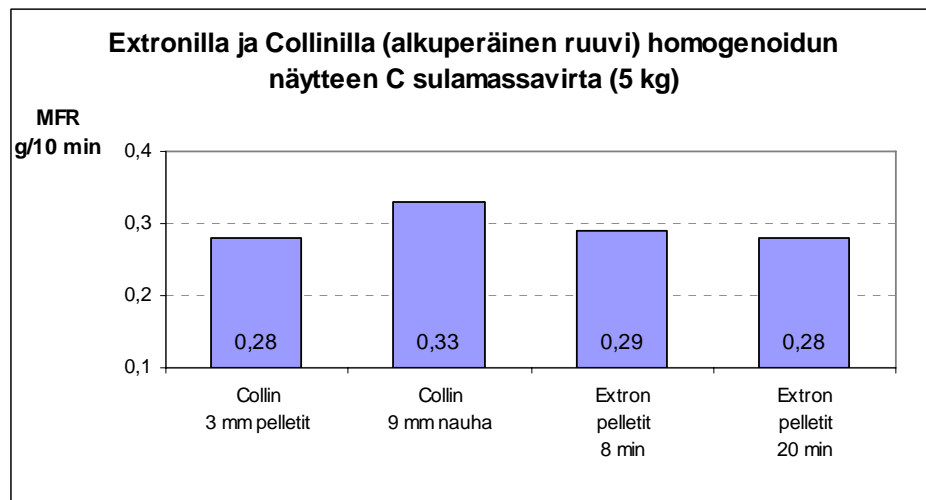
Kuva 36 Extronilla ja Collinilla homogenoidun näytteen tiheysvertailu

Kuvasta 36 huomataan, että Extronilla ja Collinilla homogenoidut pelletit sekä 9 mm paksu nauha (Collin, ei käsitelty) antoivat lähes saman tuloksen. Ainoan poikkeavan tuloksen antaa 9 mm paksu lämpökäsitelty nauha. Tämä johtuu siitä, että lämpökäsittelyn aikana molekyylit järjestäytyvät uudelleen ja se vaikuttaa tiheyteen.

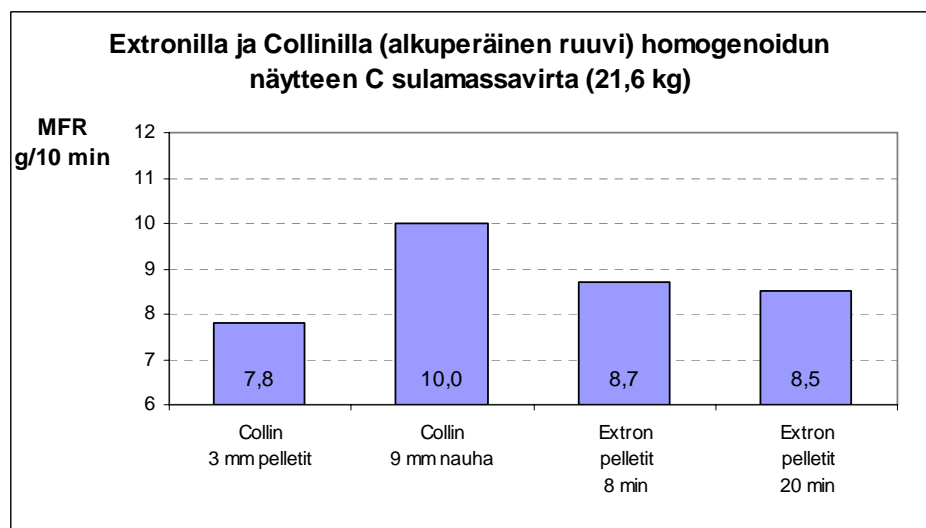
Tämä on nähtävissä myös muiden näytteiden kuvista. Näytteiden I, D, H ja F tiheydet on esitetty liitteessä 14 olevissa kuvissa. Näytteen D (liite 14, kuva 2) Collinilla homogenoitujen pellettien tiheys poikkesi 9 mm paksun käsittelemättömän nauhan ja Extronilla homogenoitujen pellettien tiheyksistä. Tästä voidaan päätellä, että alkuperäinen ruuvirakenne ei homogenoi näytteitä riittävästi. Näytteen H (liite 14, kuva 4) 9 mm paksun nauhan tulokset poikkesivat Extronilla ja Collinilla homogenoitujen pellettien tuloksista huomattavasti. Tämä voi johtua siitä, että ajopa-

rametrit eivät olleet sopivat kyseiselle näytteelle. Esimerkiksi lämpötila olisi voinut olla korkeampi, jotta näytteen viskositeetti olisi ollut suurempi.

Samoista näytteistä määritettiin myös sulamassavirrat. Näytteen C sulamassavirran antamat tulokset on esitetty kuvassa 37 ja 38. Kuvan 37 sulamassavirta on mitattu 5 kg:n punnuksella ja mittaus 21,6 kg:n punnuksella on esitetty kuvassa 38.



Kuva 37 Collinilla ja Extronilla homogenoidun näytteen sulamassavirrat



Kuva 38 Collinilla ja Extronilla homogenoidun näytteen sulamassavirrat

Kuvasta 37 huomataan, että 9 mm paksun nauhan sulamassavirta poikkeaa eniten muista sulamassavirroista. Pienemmällä punnuksella (5 kg) tulokset ovat samaa suuruusluokkaa, mutta eivät kuitenkaan riittävän lähellä toisiaan. Suuremmalla

punnuksella (21,6 kg) mitatut sulamassavirrat poikkeavat toisistaan huomattavasti. Kuvasta 38 nähdään, että Collinilla homogenoitujen pellettien sulamassavirta on kaikkein pienin. Sen perusteella Collinin sekoitus olisi parempaa kuin Extronin. Kuitenkin 9 mm paksu nauha antaa kaikkein suurimman sulamassavirran. Collinin alkuperäinen ruuvi ei siis sekoita 9 mm paksua näytettä vielä riittävästi.

Muiden näytteiden (I, D, H ja F) tulokset on esitetty liitteessä 15 olevissa kuvissa. Kolmella näytteellä (D, F ja H) pienimmän sulamassavirran antoi Collinilla homogenoituneet pelletit. Collinin alkuperäinen ruuvirakenne sekoitti siis ohuen nauhan paremmin kuin Extron. Liitteen kuvista nähdään kuitenkin, että 9 mm paksun nauhan sulamassavirta poikkeaa muiden sulamassavirroista kaikkein eniten. Myös sen sulamassavirran pitäisi olla pienempi kuin Extronilla homogenoitujen pellettien sulamassavirta. Tämä on toteutunut ainoastaan näytteellä F, kun sulamassavirta on mitattu 21,6 kg:n punnuksella. Näiden tulosten perusteella voidaan päätellä, että Collinin alkuperäinen ruuvirakenne ei ole riittävän tehokas sekoittamaan bimodaalisen polyeteenipulverin suuremman moolimassan omaavaa osaa.

#### **10.4 Collinin muutettu ruuvirakenne**

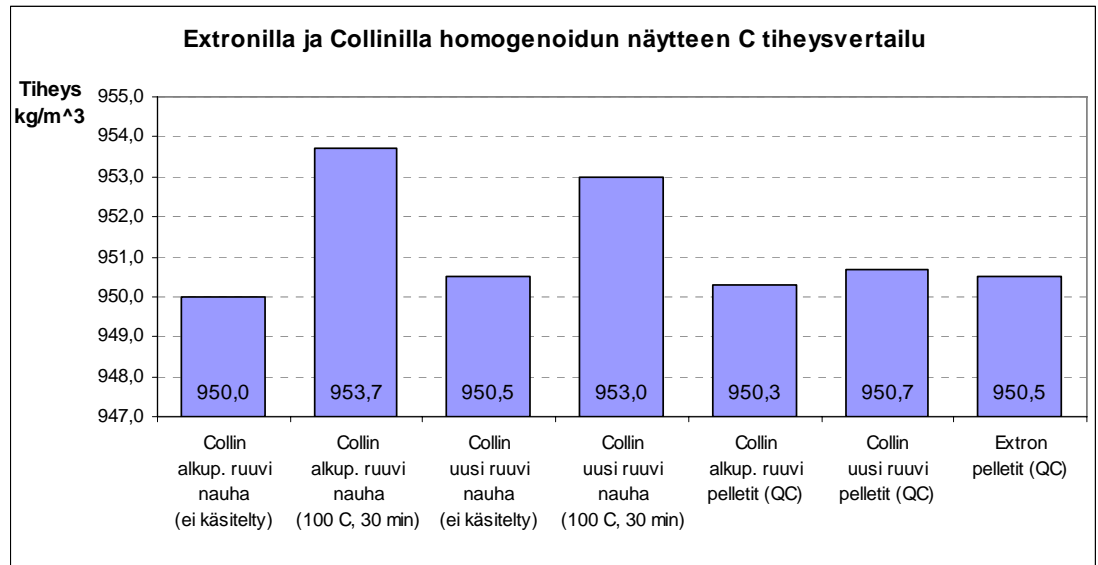
Tuotannosta otettiin kuusi näytettä, jotta voitaisiin vertailla, onko uuden ekstruuderin pulverin sekoittaminen parantunut vai huonontunut. Nämä näytteet homogenoitiin Collinin uudella ruuvirakenteella sekä Extronilla. Taulukossa 7 on esitetty näytteelle C tehdyt tiheysmittaukset ja ne suoritettiin samalla tavalla kaikille näytteille. Tiheys määritettiin siis lämpökäsittelystä ja käsittelemättömästä 9 mm paksusta nauhasta sekä laadunvalvonnan mukaan prässätyistä pelleteistä. Näissä tuloksissa on mukana vertailun vuoksi myös alkuperäisen ruuvirakenteen antamat tulokset, jotta nähtäisiin ruuvien lisäosien vaikutus homogenointiin.

Taulukko 7 Tehdyt tiheysmittaukset

Näytteen nimi	Tiheys
Collin, alkuperäinen ruuvi nauha (ei käsitelty)	950,0
Collin, alkuperäinen ruuvi nauha (100 °C, 30 min)	953,7
Collin, uusi ruuvi nauha (ei käsitelty)	950,5
Collin, uusi ruuvi nauha (100 °C, 30 min)	953,0
Collin, alkuperäinen ruuvi pelletit (QC)	950,3
Collin, uusi ruuvi pelletit (QC)	950,7
Extron, pelletit (QC)	950,5

Kuvassa 39 on esitetty Collinin ja Extronin eroja tiheyden suhteen näytteen C avulla. Tiheyden vertailussa on käytetty Extronilla homogenoituja näytteitä, joiden näytteen käsittelyaika on 20 min. Vertailuun otettiin juuri nämä näytteet, sillä ne olivat parhaiten homogenoituneita ja siten verrattavissa Collinilla homogenoituihin näytteisiin. Kuvassa 39 sekä liitteen 16 kuvissa Collinin alkuperäistä ruuvirakennetta on merkitty sanoilla alkup. ruuvi ja nauhalla tarkoitetaan 9 mm paksua nauhaa. Prässäys on tehty laadunvalvonnan käyttämän ohjelman POKO 23 mukaan (kuvissa QC).



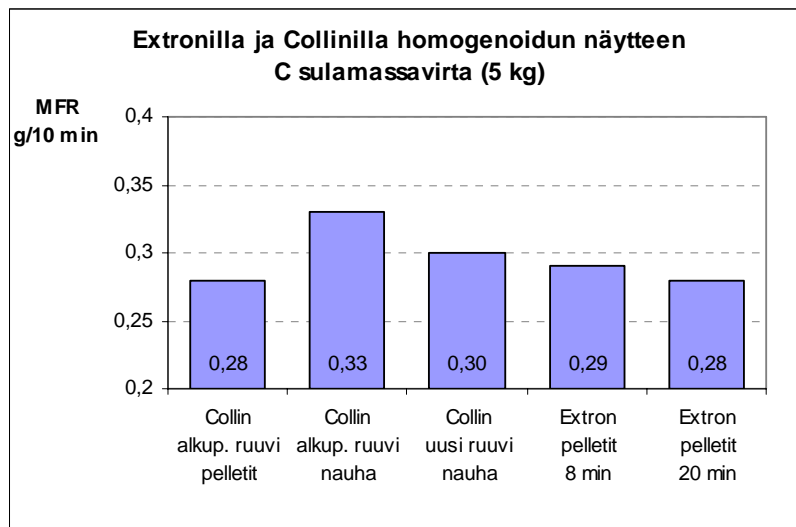


Kuva 39 Kahden eri ekstruuderin vertailua näytteellä C

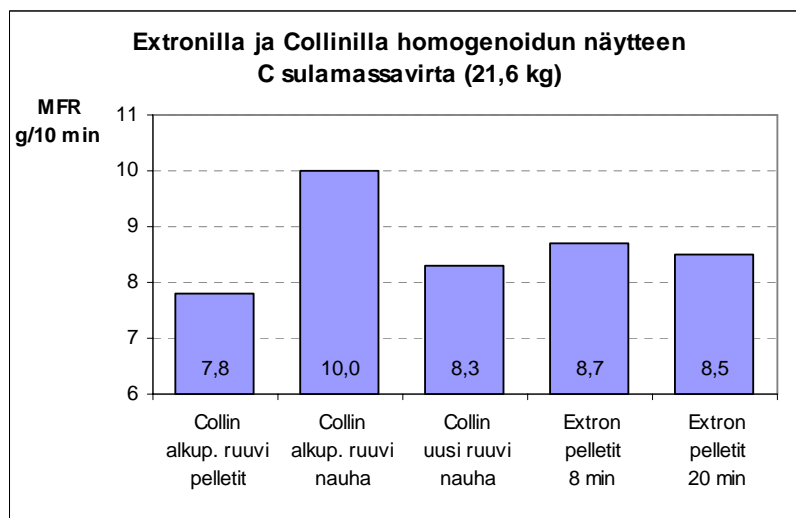
Kuvasta 39 huomataan, että 9 mm paksun nauhan (homogenoitu Collinin uudella ruuvirakenteella, ei käsitelty) ja Extronilla homogenoitujen pellettien tiheydet ovat 950,5 kg/m<sup>3</sup>. Tästä voidaan päätellä Collin sekoittaa näytteen paremmin, ja täten se on homogenoitunut. Tämä tarkoittaa sitä, että bimodaalisen polyeteenipulverin kovempi osa on ehtinyt sulaa ekstruuderissa ja se vaikuttaa tuloksiin. Kuvasta 39 nähdään myös, että kaikki muut tulokset, paitsi lämpökäsitellyt 9 mm paksut nauhat, ovat lähellä toisiaan. Näytteen lämpökäsittely ennen tiheyden mittaamista vaikuttaa tiheyteen, sillä molekyylit järjestäytyvät uudelleen.

Samansuuntaiset tulokset on nähtävissä myös muiden näytteiden antamista tiheyksistä. Liitteessä 16 on esitetty näytteiden F (kuva 1), D (kuva 2), I (kuva 3), H (kuva 4), ja G (kuva 5) tiheydet. Näyte G on homogenoitu ainoastaan Collinin muuteutulla ruuvirakenteella, sillä se saatiin tuotannosta vasta ruuvin lisäosien asentamisen jälkeen. Kyseisen näytteen tiheydet poikkeavat toisistaan huomattavasti. Tämä saattaa johtua siitä, että ajoparametrit eivät olleet sopivat. Esimerkiksi lämpötila olisi voinut olla korkeampi. Muilla näytteillä poikkeavimman tuloksen antaa 9 mm paksu lämpökäsitelty nauha. Collinin uudella ruuvirakenteella homogenoitujen 9 mm paksujen käsittelemättömien näytteiden tiheyksien perusteella Collinin uusi ruuvirakenne sekoittaa näytteen paremmin kuin Extron. Tämä on nähtävissä siitä, että sen tiheys on lähes sama tai jopa pienempi kuin Extronilla homogenoidun näytteen tiheys.

Näistä näytteistä määritettiin myös sulamassavirta. Kuvassa 40 ja 41 on esitetty Collinilla ja Extronilla homogenoitujen näytteiden (C) sulamassavirrat eri punnuksilla mitattuna. Kuvassa 40 sulamassavirta on mitattu 5 kg:n punnuksella ja kuvassa 41 mittaus on tehty 21,6 kg:n punnuksella. Sulamassavirtaa ei mitattu enää Collinilla homogenoituista pelleteistä, sillä haluttiin verrata 9 mm paksun nauhan ja Extronilla homogenoitujen pellettien tuloksia keskenään. Näin tehtiin sen takia, että tarkoituksena on korvata Extron kokonaan uudella 2-ruuviekstruuderilla. Myös sulamassavirtoja vertailtaessa katsottiin Extronin 20 minuutin kuluttua otettua näytettä.



Kuva 40 Kahden eri ekstruuderin vertailua sulamassavirran avulla



Kuva 41 Kahden eri ekstruuderin vertailua sulamassavirran avulla

Kuvista 40 ja 41 nähdään, että ainoan poikkeavan tuloksen antaa Collinin alkupe-  
räisellä ruuvirakenteella homogenoitu 9 mm paksu nauha. Täten Collinin alkupe-  
räinen ruuvirakenne ei sekoittanut näytettä riittävästi. Collinin uudella ruuviraken-  
teella homogenoitu 9 mm paksu nauha ja laadunvalvonnan mukaan homogenoitut  
pelletit (Extron) antavat lähes saman tuloksen. Tästä voidaan päätellä, että uuden  
ruuvirakenteen sekoitus on riittävää.

Samanlaiset tulokset on nähtävissä myös muiden näytteiden antamien mittaustulos-  
ten perusteella. Liitteessä 17 on esitetty näytteiden F (kuvat 1 ja 2), D (kuvat 3 ja  
4), I (kuvat 5, 6 ja 7), H (kuvat 8 ja 9) ja G (kuvat 10 ja 11) sulamassavirrat 5 kg:n  
ja 21,6 kg:n punnuksilla mitattuna. Näytteen I sulamassavirta määritettiin myös  
2,16 kg:n punnuksella. Näytteen H (liite 17, kuvat 8 ja 9) sulamassavirta määritet-  
tiin 2,16 kg:n ja 5 kg:n punnuksilla. Näyte G saapui vasta Collinin ruuvin lisäosien  
asentamisen jälkeen, joten siitä on määritetty sulamassavirta ainoastaan uudella  
ruuvirakenteella homogenoituna. Osasyynä tulosten eroihin voi olla ajoparametrien  
valinta. Parametrit valittiin suuntaa antaviksi, joten tarkemmat ajoparametrit olisi-  
vat saattaneet tarkempia tuloksia.

## 11 YHTEENVETO

Näytteen saapuessa laboratorioon haluttiin varmistua siitä, että se on edustavaa.  
Tämän vuoksi tuotannosta saapuville näytteille tehtiin erilaisia kokeita. Kun näyte  
seulottiin kolmeen eri jakeeseen ja niistä mitattiin tiheys ja sulamassavirta, huomatiin,  
että sulamassavirta ja tiheys kasvavat partikkelikoon pienentyessä. Tämän ta-  
kia tehtiin testi, jossa tutkittiin segregoitumista näytteen tullessa tuotannosta labo-  
ratorioon sekä tärytyksen aikana. Tulosten perusteella näytteissä ei tapahtunut seg-  
regoitumista laboratorioon tullessa eikä edes tärytyksen aikana. Tämä oli helpotta-  
va tieto, sillä nyt tiedetään, että näytteet ovat tältä osin edustavia. Kuitenkin näyt-  
teet, jotka otettiin eri tavalla, antoivat mielenkiintoisia tuloksia. Oikeaoppisesti ote-  
tut näytteet (näytteenottoputki huuhdeltu ennen näytteenottoa) poikkesivat näytteis-  
tä, jotka otettiin niin, ettei näytteenottoputkea huuhdeltu. Tuloksista huomattiin, et-  
tä näytteenotolla on huomattava merkitys luotettavien analyysitulosten saamiseksi.

Toinen asia, josta haluttiin saada tietoa analysoinnin nopeuden kannalta, oli polyeteenipulverin hapettuminen. Tuloksista huomattiin, että polyeteenin ominaisuudet muuttuvat ajan kuluessa. Täten olisi hyvä, jos näyte homogenoitaisiin ja analysoitaisiin mahdollisimman pian sen saavuttua. Ainakin homogointi olisi syytä tehdä mahdollisimman pian, sillä silloin polyeteenin ominaisuudet eivät muutu niin nopeasti kuin pulverin ominaisuudet.

Uuden 2-ruuviekstruuderin (Collin) ja nykyisen laadunvalvonnassa käytössä olevan 1-ruuviekstruuderin (Extron) vertailussa tarkoituksena oli selvittää, voitaisiinko Extron korvata Collinilla. Tämä näyttäisi onnistuvan, ja se tulee säästämään aikaa mm. tiheyttä määritettäessä. Tällöin tulokset saadaan ilmoitettua tuotantoon nopeammin. Uutta 2-ruuviekstruuderia kokeiltiin kahdella eri ruuvirakenteella. Tuloksista huomattiin, ettei ole syytä siirtyä takaisin alkuperäiseen ruuvirakenteeseen, vaan uudempi rakenne sekoittaa paremmin myös bimodaalisen polyeteenipulverin kovan loppuosan.

## 12 JATKOTUTKIMUSEHDOTUKSIA

Tehtyjen mittausten perusteella tuotannosta tulevat näytteet ovat edustavia. Collinin ja Extronin vertailussa saatujen tulosten perusteella näyttää siltä, että tiheyden ja sulamassavirran mittaaminen voidaan tehdä suoraan uudella 2-ruuviekstruuderilla, Collinilla, homogenoidusta 9 mm paksusta nauhasta. Jatkon kannalta olisi kuitenkin syytä laajentaa tutkimusta kaikkiin polyeteenilaatuihin, jotta saataisiin selville, käyttäytyvätkö kaikki laadut samalla tavalla. Eri sulamassavirta-alueen omaaville polyeteenipulverilaaduille olisi syytä myös määrittää yksityiskohtaisemmat ajoparametrit uudella 2-ruuviekstruuderilla homogenoitaessa. Tämä olisi syytä tehdä varsinkin lämpötilan suhteen.

## LÄHDELUETTELO

### Painetut lähteet

1. Crawford, R.J., *Plastics Engineering*. 3. edition. Butterworth Heinemann. Iso-Britannia 1998. 505 s.
2. Kulju, Alvar, *Muovien teknologia*. WSOY. Porvoo 1965. 331 s.
3. Kuopion korkeakoulun täydennyskoulutuskeskus, *Jauhe- ja tablettiteknologia*. Kuopiossa 15.-16.3.1983 järjestetyn täydennyskoulutustilaisuuden alustukset. Julkaisu 3/1983. Kuopio 1983. 175 s.
4. Mäkeläinen, Pentti., *Muovirakenteet*. Otakustantamo 1979. (Otapaino) Espoo 1980. 263 s.
5. Nyman, Karl-Erik., *Jauhemaisen aineen ominaisuudet ja määritelmät*. Insinöörijärjestöjen koulutuskeskuksen (INSKO) julkaisu 42-81. Insinöörityö Oy. Helsinki 1981. 17 s. (koko kirja 166 s.)
6. Odian, George., *Principles of polymerization*. John Wiley & Sons, 4. edition. New Jersey 2004. 812 p.
7. Seppälä, Jukka., *Polymeeritekniikan perusteet*. Otatieto Oy. Helsinki 1997. 267 s.
8. Törmälä, Pentti., Järvelä, Pentti., Lindberg, J. Johan, *Polymeeritiede ja muovitekniikka*, osa 2. Helsinki 1986 (Otakustantamo 1983). 328 s.

### Painamattomat lähteet

9. Andersson, L.H.U., *Crosslinking of bimodal polyethylene*. Artikkel. *Polymer* 45. Stenungsund, Ruotsi 2004. s. 2577-2585. [luettu 14.1.2006]. Saatavissa: [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com).
10. Andtsjoe, Henrik, Ahvenainen, Antero, Palmroos, Ari, Sarantila, Kari, Takakarhu, Jouni, *Multi-stage process for producing polyethylene*. Wo Patent WO92/12182. 1992. Neste Oy, Porvoo. Patenttinumero WO9212182. Julkaisupäivämäärä 23.7.1992. [luettu 25.3.2006] Saatavissa: <http://fi.escapenet.com>.
11. Collin Teach-line kneader, type ZK 25 T SCD 15, *Operation instructions*. 2005.
12. Kettunen, Pentti O., *Polymeerimateriaalit I, Polymeeraatio, rakenne ja mekaaniset ominaisuudet*. Tampereen teknillinen korkeakoulu opintomoniste 116. Tampere 1986. 468 s.
13. Kunnas, Tuuli, *Polyolefiinien emissiot ekstruusiossa ja palamisessa*. Diplomityö. Tampereen teknillinen korkeakoulu. Tampere 2000. 94 s. + 33 liitesivua.

14. Lepänkoski, Petri – Järvelä, Pentti, Polyeteeni ja sen molekyyli­rakenteen vaikutus sulatyöstöön. Tampereen teknillisen korkeakoulun laitosraportti 4/1998. Tampere 1998. 22 s.
15. Maunu, M., Jokinen, K., Järvelä, P., Muovikomposiittien vanheneminen ja väsyminen. Tampereen teknillisen korkeakoulun laitosraportti 2/1996. Tampere 1996. 22 s.
16. Näytelevyjen valmistus prässäämällä. Borealis test method. Borealis Polymers Oy. Porvoo 2005. 5 s.
17. Partikkelikokojakautuma (seula-analyysi) polymeeristä. Menetelmäohje. Borealis Polymers Oy. Porvoo 1999. 12 s.
18. Partikkelikommittaus Coulter LS 200-laitteella. Menetelmäohje. Borealis Polymers Oy. Porvoo 2004. 7 s.
19. Polymeerinäytteiden homogenointi ja stabilointi. Menetelmäohje. Borealis Polymers Oy. Porvoo 1998. 4 s.
20. Polymeerit ja niiden jalostus. [www-sivut]. [luettu 31.10.2005]. Saatavissa: <http://www.apme.org>.
21. Riihimäki, Saara-Elisa, Sekoittaminen. [www-sivut]. [luettu 31.10.2005]. Saatavissa: <http://www.pharmatech.helsinki.fi/phantom2000/sekoit.pdf>.
22. Sjöblom, Anne, Polyolefiinien rakenteen karakterisointi TREF- ja DSC-menetelmillä. Diplomityö. Turun yliopisto. Kemian laitos. Turku 1995. 118 s. + 9 liitesivua.
23. Sulamassavirran määrittäminen Davenport- ja Göttfert-laitteille. Menetelmäohje. Borealis Polymers Oy. Porvoo 2002. 27 s.
24. Tanttinen, Ulla., Lehtinen, Aarja., Järvelä, Pentti., Film blowing of bimodal linear low density polyethylene. Tampereen teknillisen korkeakoulun laitosraportti 9/2002. Tampere 2002. 31 s.
25. Tiheyden määrittäminen vaakamenetelmällä. Menetelmäohje. Borealis Polymers Oy. Porvoo 2005. 7 s.
26. Turunen, O., Suulakepuristus (kalvot, päällystys, putket, kaapelit). Pekema Oy. Esitelmä. Porvoo 1981. 4 s. + 15 liitesivua.
27. Vesanto, Heli - Tervala, Outi - Järvelä, Pentti, Polymeerien rakenne ja ominaisuudet: prosessoinnin vaikutus ominaisuuksiin. Tampereen teknillisen korkeakoulun laitosraportti 4/2000. Tampere 2000. 54 s.
28. Villberg, Kirsi., HD-Polyeteenin haju- ja makuhaitta-aineet ja niiden synty. Diplomityö. Jyväskylän yliopisto. Kemian laitos. Organisen kemian osasto. Jyväskylä 1993. 46 s.

29. Vink Finland Oy. [www-sivut]. [luettu 12.2.2006]. Saatavissa:  
<http://www.vink.fi/Default.aspx>.
30. Virolainen, Kristiina. Rakenteen vaikutus polyeteenin morfologiaan. Diplomityö. Helsingin yliopisto. Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta. Polymeerikemian laitos. Helsinki 1993. 96 s. + 24 liitesivua.



## LIITELUETTELO

- 1 Prässäysohjelman K18 parametrit
- 2 Prässäysohjelman POKO 23 parametrit
- 3 Suulakepuristimien vertailua sulamassavirran avulla
- 4 Uusi 2-ruuviekstruuder, Collin ZK 25T SCD 15
- 5 Collinin syöttöosa
- 6 Collinin rakenne
- 7 Collinin tekniset tiedot
- 8 Collinin ruuvirakenteet ja lisäelementit
- 9 Collinin alkuperäisen ja muutetun ruuvirakenteen ajoparametrit
- 10 Kaasufaasireaktorin alaosasta otetun näytteen eri jakeiden tiheys ja sulamassavirta
- 11 Kaasufaasireaktorin yläosasta otetun näytteen eri jakeiden tiheys ja sulamassavirta
- 12 Tärytetyn ja täryttämättömän näytteen sulamassavirrat
- 13 Scwechatin ajoparametreilla homogenoitujen näytteiden tiheys ja sulamassavirta
- 14 Extronilla ja Collinin alkuperäisellä ruuvirakenteella homogenoitujen näytteiden tiheys
- 15 Extronilla ja Collinin alkuperäisellä ruuvirakenteella homogenoitujen näytteiden sulamassavirrat
- 16 Extronilla ja Collinilla homogenoitujen näytteiden tiheydet
- 17 Extronilla ja Collinilla homogenoitujen näytteiden sulamassavirrat

Borealis polymers Oy  
Laboratoriopalvelut  
Testaus/työstö  
RTM/HVN

**Ohjelma**

**18**

Jäähdytys 15°C/min

**A1 Paine**

S	AN/DIG	h	min
	Paine % bar		
0	0		
1	2	5	1
2	2		4
3	8	20	1
4	8		4
5	80	200	1
6	80		52
7			
8			
9			
			63

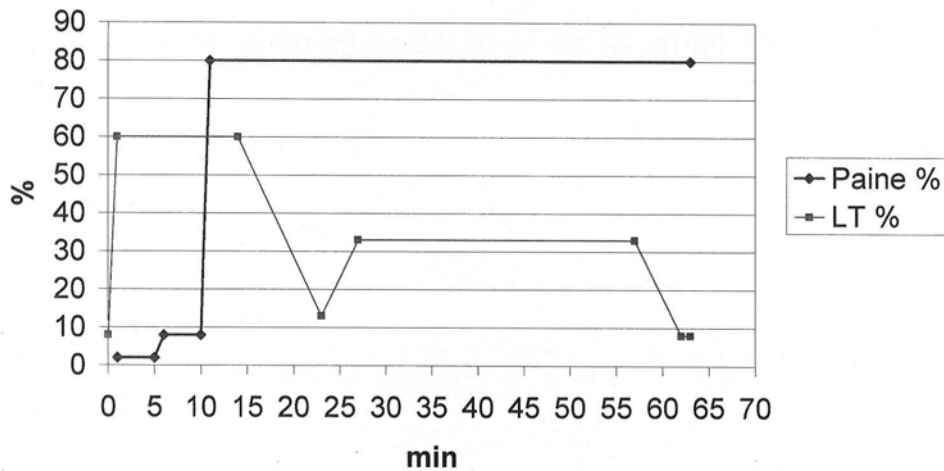
**A2 Lämpötila**

S	AN/DIG	h	min
	LT % °C		
0	8	24	
1	60	180	1
2	60		13
3	13	40	9
4	33	100	4
5	33		30
6	8	24	5
7	8		1
8			
9			
			63

**D1**

1	199,9		63
---	-------	--	----

**OHJELMA 18**



Kuva 1 Prässäysohjelman K18 kulku /28/

Borealis polymers Oy  
 Laboratoriopalvelut  
 Testaus/työstö  
 RTM/HVN

Ohjelma

POKO 23

A1 Paine

S	AN/DIG	h	min
	%	bar	
0	0		
1	0		4
2	2	5	1
3	2		5
4	8	20	1
5	8		4
6	80	200	1
7	80		12
8			
9			

0 28

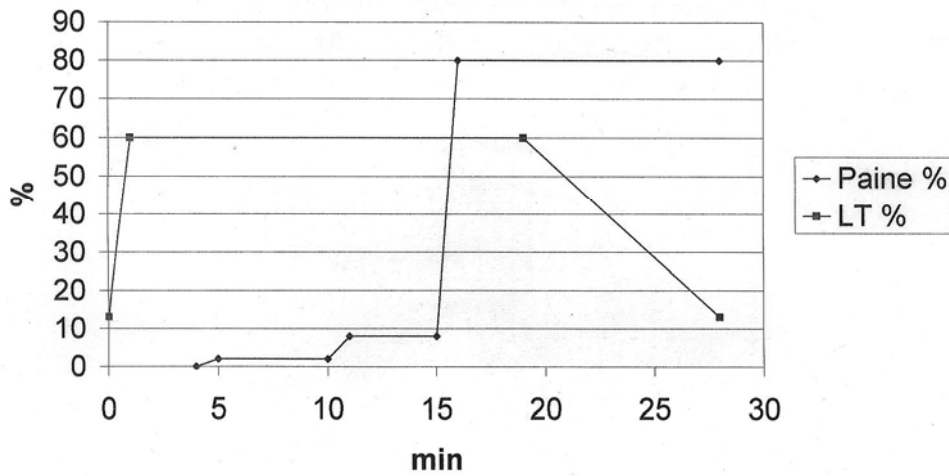
A2 Lämpötila

S	AN/DIG	h	min
	%	°C	
0	13	40	
1	60	180	1
2	60		18
3	13	40	9
4			
5			
6			
7			
8			
9			

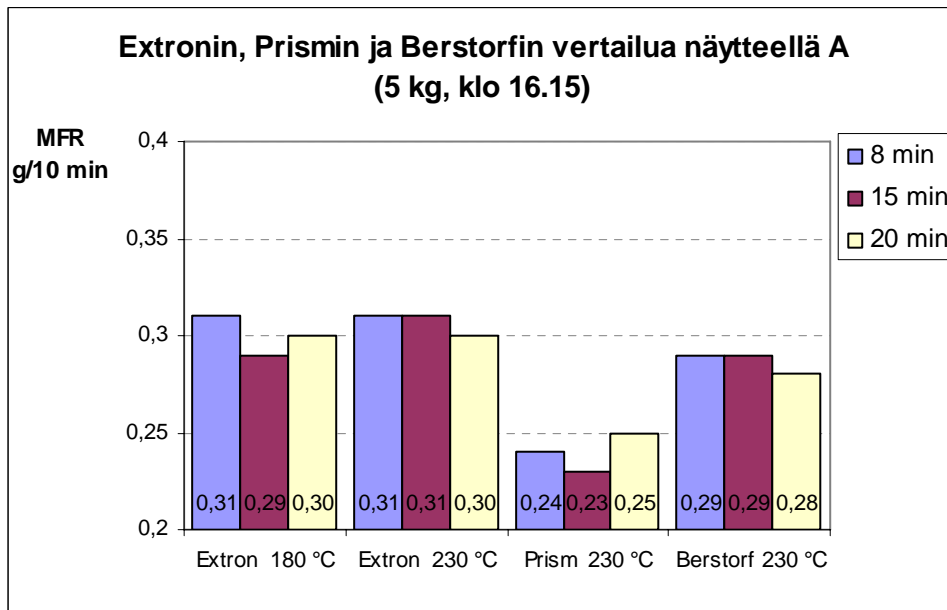
28

D1	1	199,9	28

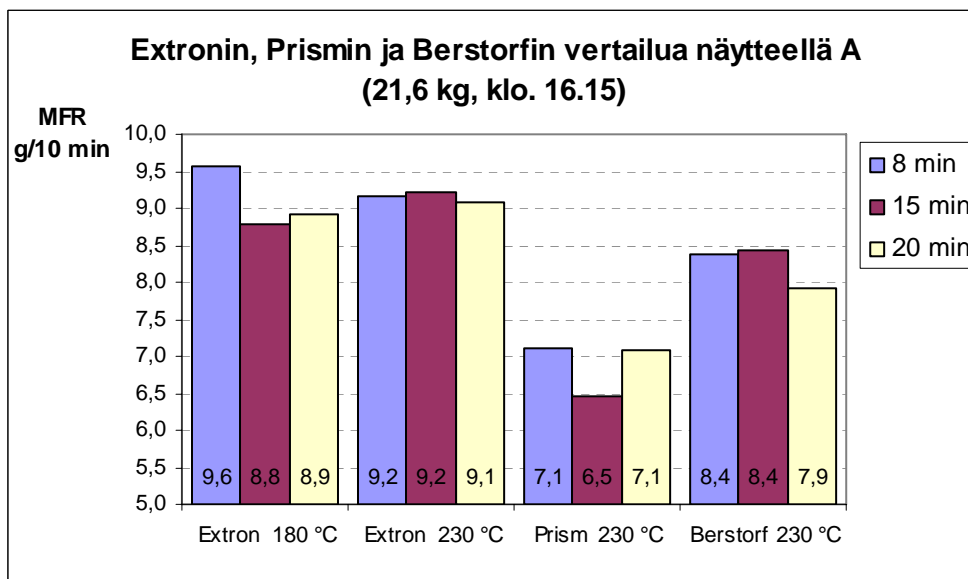
OHJELMA 23



Kuva 1 Prässäsohjelman POKO 23 kulku /28/



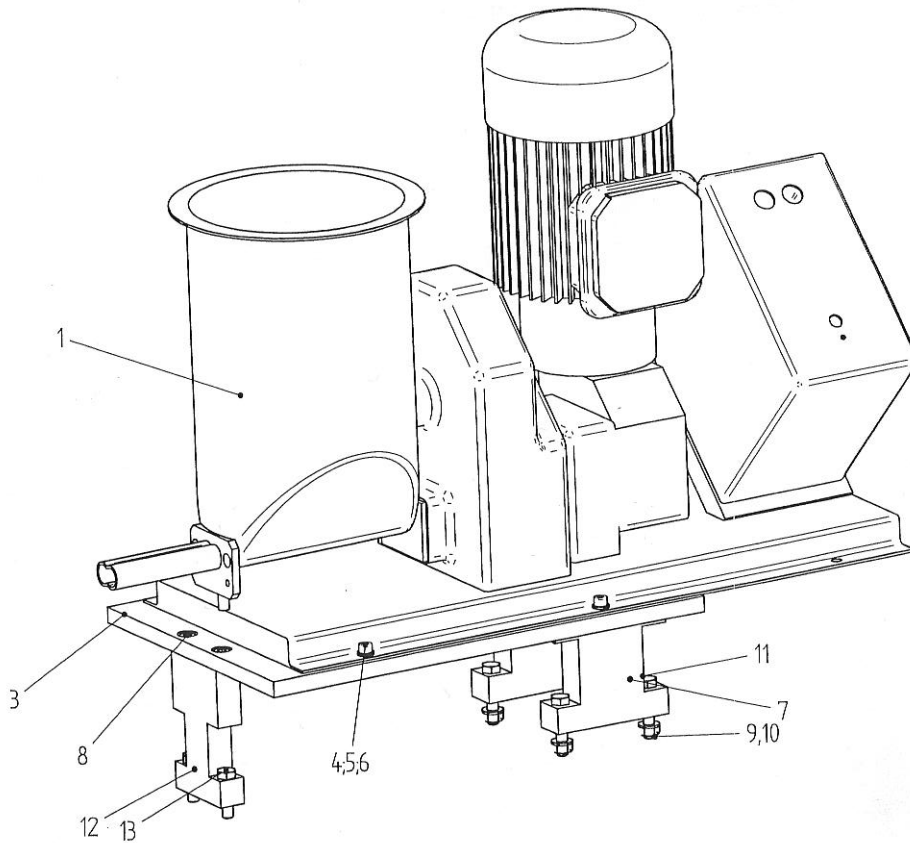
Kuva 1 Kolmen eri ekstruuderin vertailua sulamassavirran (5 kg:n punnus) avulla



Kuva 2 Kolmen eri ekstruuderin vertailua sulamassavirran (21,6 kg:n punnus) avulla



Kuva 1 Collin ZK 25T SCD 15



Kuva 1 Collinin syöttöosa

## Stückliste Parts list



### Doppelschneckendosierung

### twin screw dosing unit

Stücklisten-Nr.: / Parts list no.:  
Zeichnungs-Nr.: / Drawing no.:

922.0.71.0021  
922.0.71.0021.2

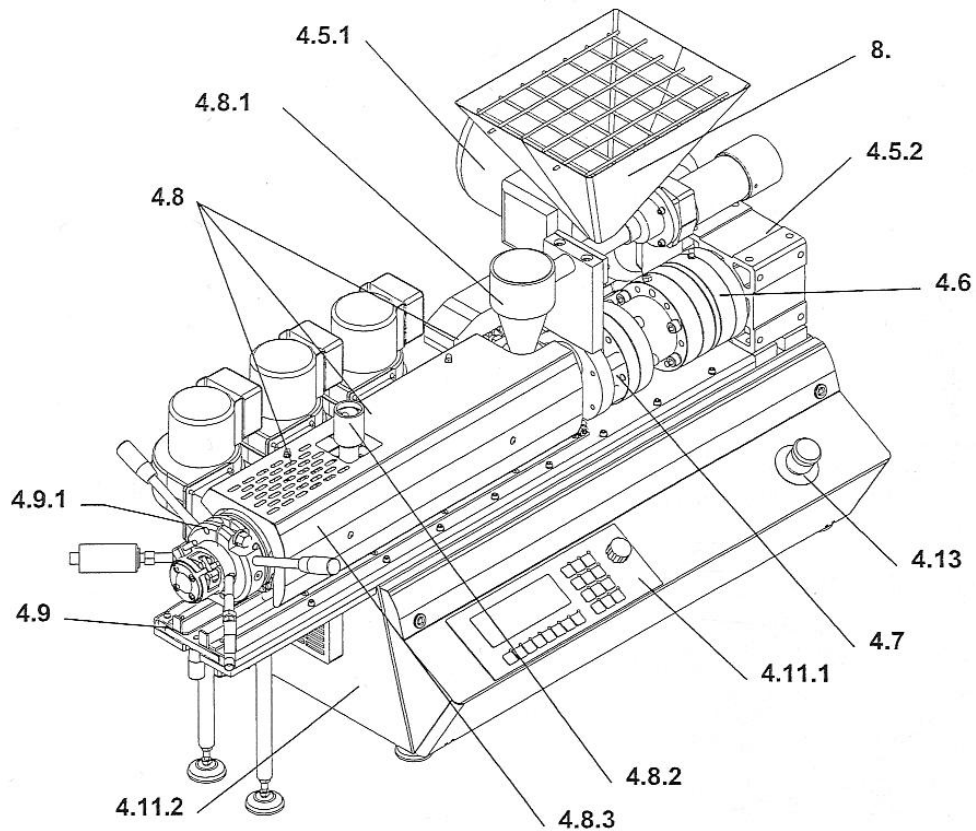
1 Doppelschneckendosiergerät	twin screw dosing unit
1.1 Doppel-Spirale	double screw
1.2 Vollblattschnecke	screw
3 Zwischenplatte	intermediate plate
4 Zylinderschraube DIN 912 M6x16	head cap screw DIN 912 M6x16
5 Federring DIN 7980-6	spring washer DIN 7980-6
6 Scheibe DIN 125-B 6,4	washer DIN 125-B 6.4
7 Distanzteil	spacing piece
8 Zylinderschraube DIN 912 M8x16	head cap screw DIN 912 M8x16
9 Sechskantmutter DIN 934-M8	hexagon nut DIN 934-M8
10 Scheibe DIN 125-B 8,4	washer DIN 125-B 8.4
11 Sechskantschraube DIN 933-M8x40	hexagon screw DIN 933-M8x40
12 Stütze	support
13 Sechskantschraube DIN 933-M8x30	hexagon screw DIN 933-M8x30

## OPERATING INSTRUCTIONS



### 4.4 Machine structure

The twin-screw kneader consists of the following assemblies:



- 4.5 Drive unit
- 4.5.1 AC geared motor
- 4.5.2 Bevelled spur-gear
- 4.6 Distribution gear with back pressure bearings
- 4.7 Intermediate flange
- 4.8 Composed barrel
- 4.8.1 Process section (filling hopper)
- 4.8.2 Process section (degassing)
- 4.8.3 Process section (basic element)
- 4.8.4 Process section (degassing and lateral-dosing)(option)
- 4.9 Guide system
- 4.9.1 Clamping flange
- 4.11 Electrical equipment
- 4.11.1 Operating panel
- 4.11.2 Switch cabinet
- 4.13 Safety equipment
- 8. Dosing device (option)

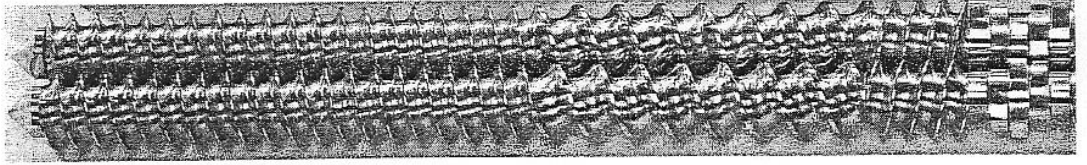
## OPERATING INSTRUCTIONS



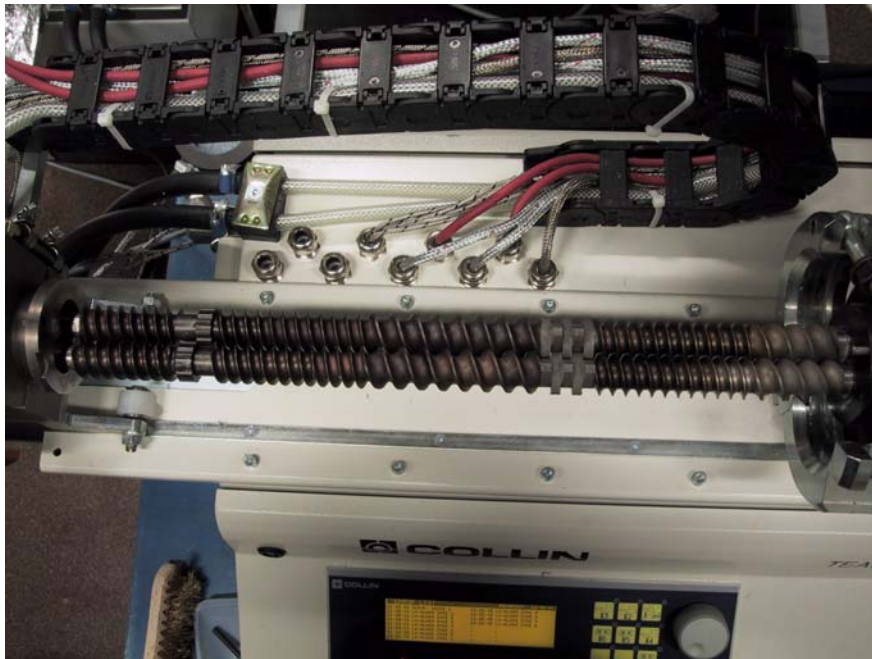
### 2. TECHNICAL DATA

Type		Twin-screw kneader	
		ZK 25Tx18 D	ZK 25Tx24 D
Screw diameter	[mm]	2 x 25	
Screw length	[L/D]	18 (3 x 6 D)	24 (4 x 6 D)
Drive power	[kW]	2.2	
Screw speed	[min <sup>-1</sup> ]	210	
Screw torque	[Nm]	2 x 44	
Barrel heater power	[W]	1 x 650, 2 x 800	1 x 850, 3 x 800
Die/adapter heater power	[W]	430	
Cooling water	[-]	Inlet zone 1	
Cooling air	[-]	Zone 2 + 3	Zone 2, (3), 4
max. throughput (LDPE)	[kg/h]	4.0	
Weight	[kg]	110	115
Dimensions:			
Height of centre (screw)	[mm]	375	
Length	[mm]	910	1.200
Width (base area)	[mm]	480	
Overall width	[mm]	655	
Height	[mm]	756	
Hopper volume	[dm <sup>3</sup> ]	0.7	
Power rating, twin-screw kneader only	[kW]	8.2	9.0
Power rating with downstream equipment, max.	[kW]	8.6	9.4
Connection required	[-]	3 x 400/230 V; 50Hz	
Electrical mains required	[-]	L1; L2; L3; N; PE	
Mains fusing	[-]	3 x 16 A	
Connection for cooling water feed / drain	[-]	Hose 6 x 3 mm	
Approx. cooling water consumption	dm <sup>3</sup> /h	30	

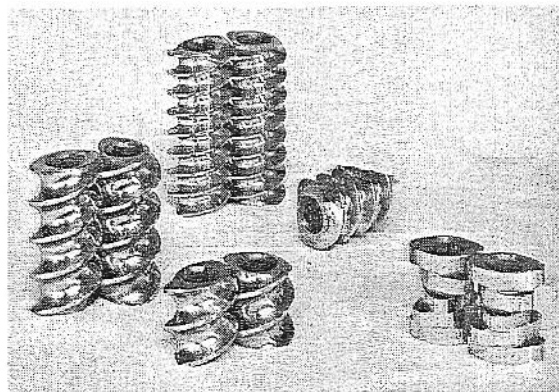




Kuva 1 Collinin alkuperäinen ruuvirakenne



Kuva 2 Collinin muutettu ruuvirakenne (lisäosat asennettu paikalleen)



Kuva 3 Collinin samaan suuntaan pyörivien ruuvien ruuvielementtejä

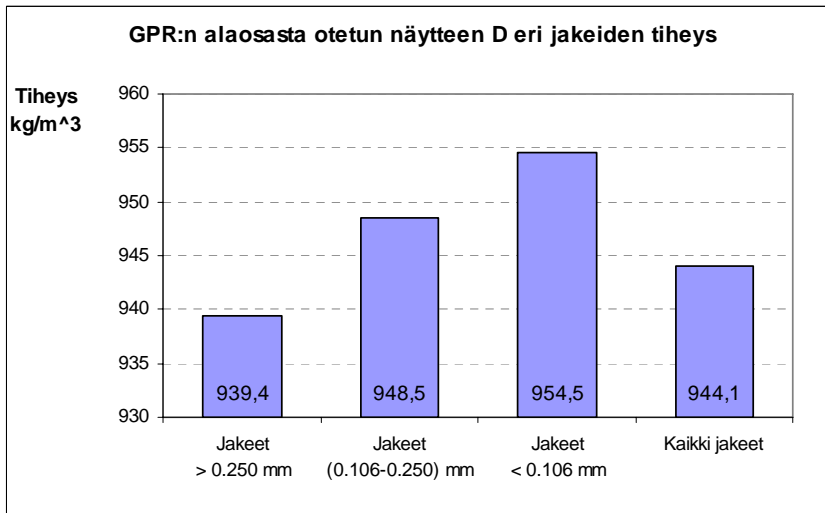
Riikka Arjoranta

Taulukko 1 Ajoparametrit Collinin alkuperäiselle ruuvirakenteelle

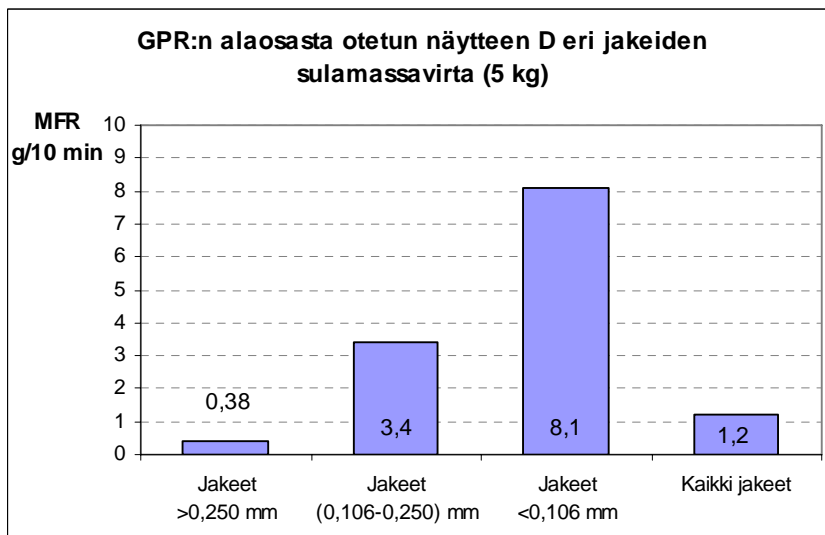
Näytteen tunnus	Näytteen paksuus	Lämpötila					Ruuvin nopeus (rpm)	Annostelu (%)	Paine (bar)	A	Tuotto (kg/h)	I %	Melt temperature C
		zone 1	zone 2	zoe 3	zone 4	zone 5							
I	3 mm	90	230	250	210	185	100	13	86	3,2			196
	9 mm								47	3,1			196
D	3 mm	90	230	250	210	200	100	13	140	3,4		53	210
	9 mm								28	3,3	1,6	53	207
H	3 mm	90	230	250	210	200	100	13	90	3,2	1,1	51	208
	9 mm								49	3,2	1,5	50	205
C	3 mm	100	230	250	230	230	100	13	145	3,5	2	56	238
	9 mm								74	3,2	1,2	51	236
F	3 mm	100	230	250	230	230	100	13	151	3,4	1,8	55	238
	9 mm								82	3,3	1,7	53	236

Taulukko 2 Ajoparametrit Collinin muutetulle ruuvirakenteelle

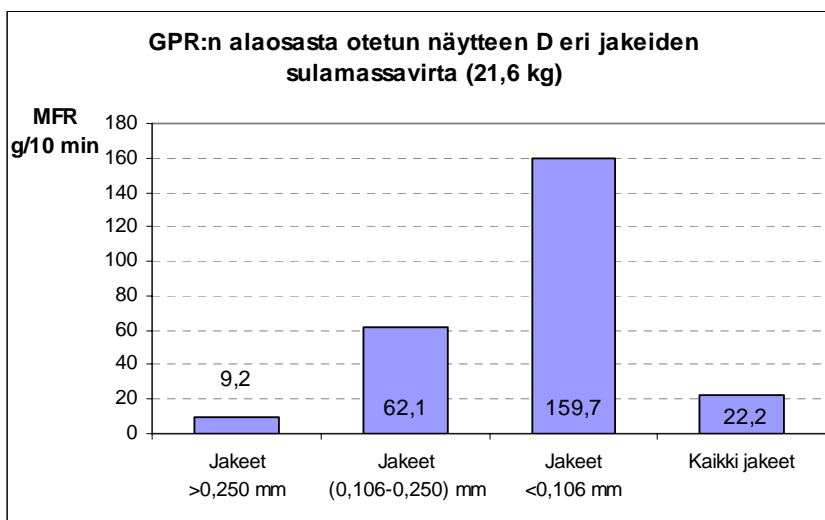
Näytteen tunnus	Näytteen paksuus	Lämpötila					Ruuvin nopeus (rpm)	Annostelu (%)	Paine (bar)	A	Tuotto (kg/h)	I %	Melt temperature C
		zone 1	zone 2	zoe 3	zone 4	zone 5							
I	3 mm	90	230	250	210	185	100	13	90	3,3	1,3	53	195
	9 mm								45	3,2	1,3	51	194
G	3 mm	90	230	250	210	185	100	13	102	3,4	1,4	54	197
	9 mm								49	3,2	1,2	51	193
D	3 mm	90	230	250	210	200	100	13	130	3,5	1,7	54	210
	9 mm								75	3,3	1,7	53	208
H	3 mm	90	230	250	210	200	100	13	90-95	3,3	1,5	53	208
	9 mm								47	3,2	1,4	51	207
C	3 mm	100	230	250	230	230	100	13	141	3,3	1,3		237
	9 mm								82	3,3	1,9	53	237
F	3 mm	100	230	250	230	230	100	13	158	3,5	1,8	56	239
	9 mm								86	3,3	1,5	53	238



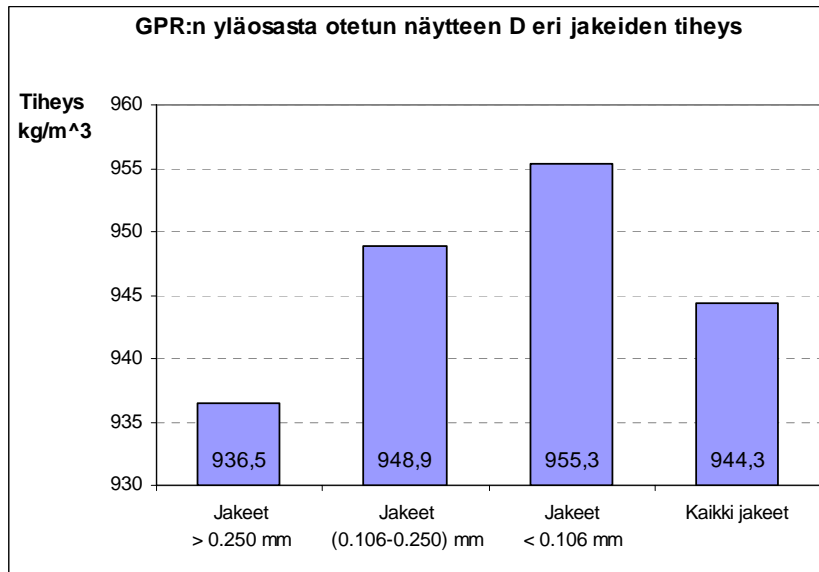
Kuva 1 Kaasufaasireaktorin alaosasta otetun näytteen eri jakeiden tiheys



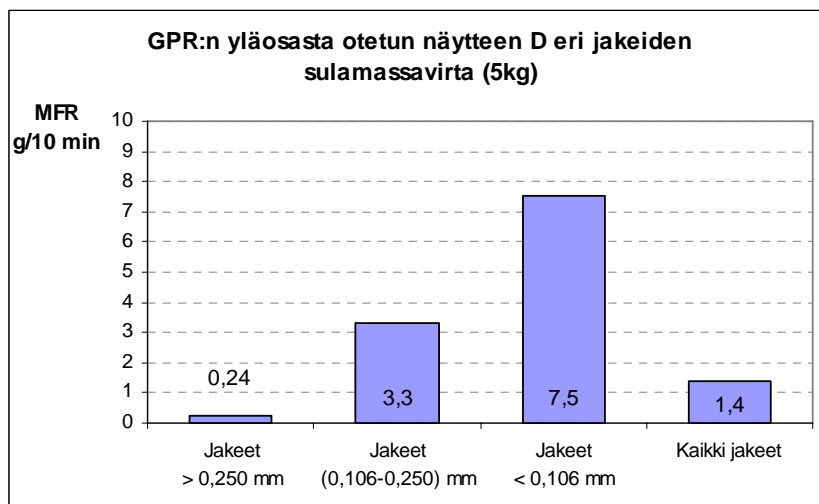
Kuva 2 Kaasufaasireaktorin alaosasta otetun näytteen eri jakeiden sulamassavirta 5 kg:n punnuksella mitattuna



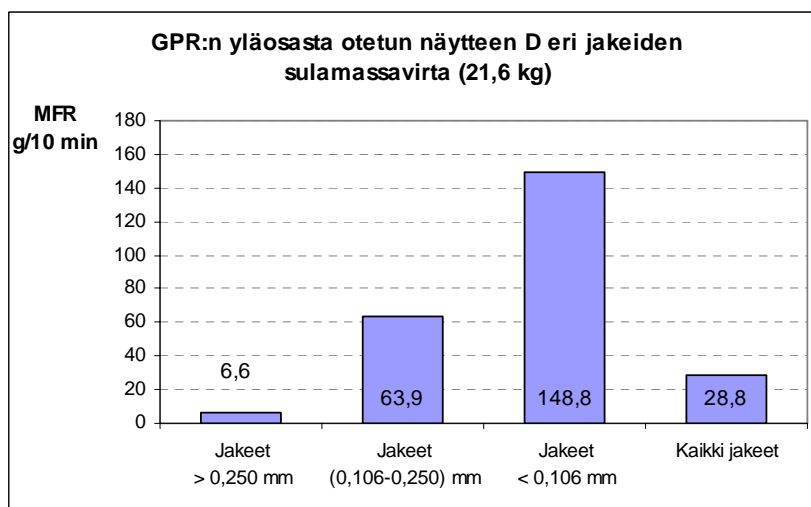
Kuva 3 Kaasufaasireaktorin alaosasta otetun näytteen eri jakeiden sulamassavirta 21,6 kg:n punnuksella mitattuna



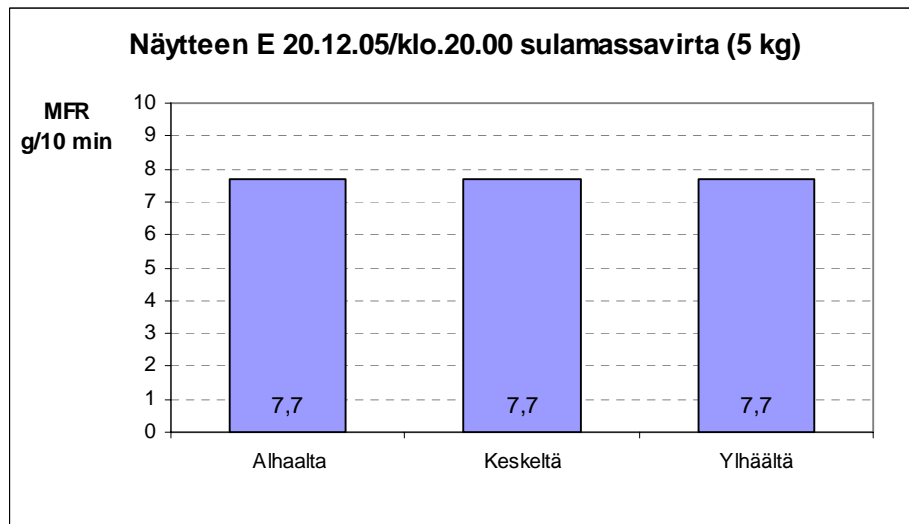
Kuva 1 Kaasufaasireaktorin yläosasta otetun näytteen eri jakeiden tiheys



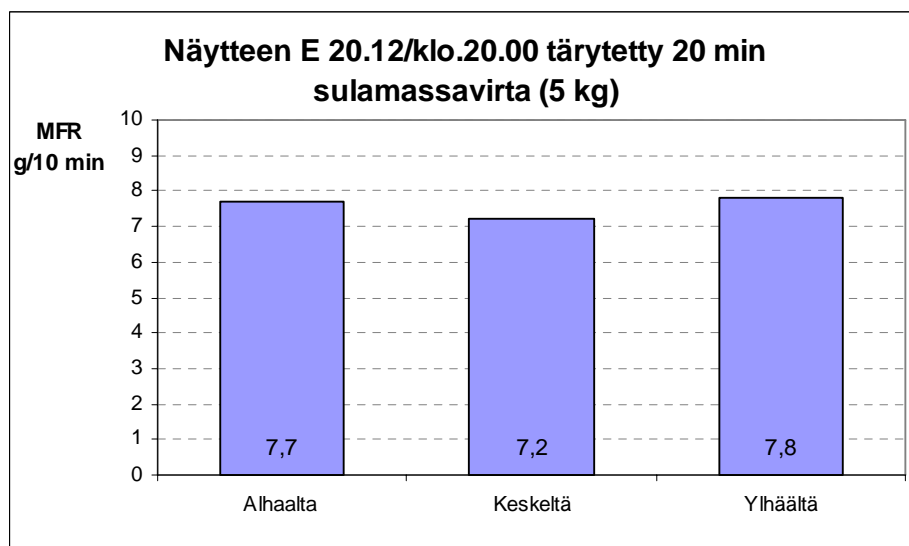
Kuva 2 Kaasufaasireaktorin yläosasta otetun näytteen sulamassavirta



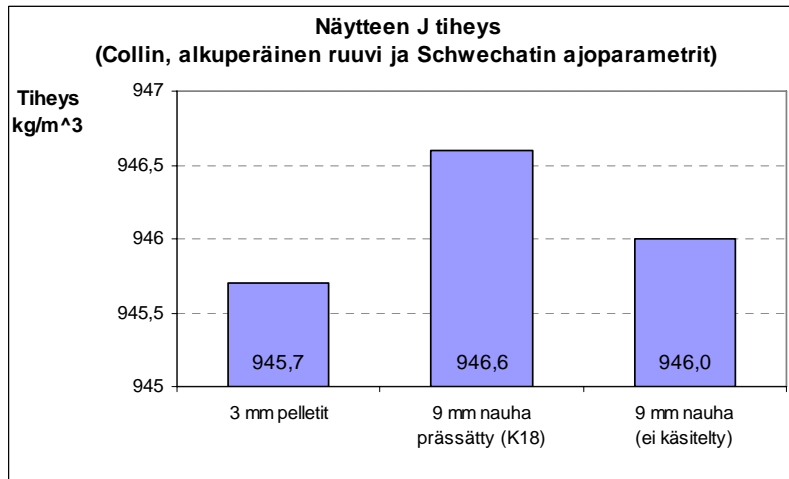
Kuva 3 Kaasufaasireaktorin yläosasta otetun näytteen sulamassavirta



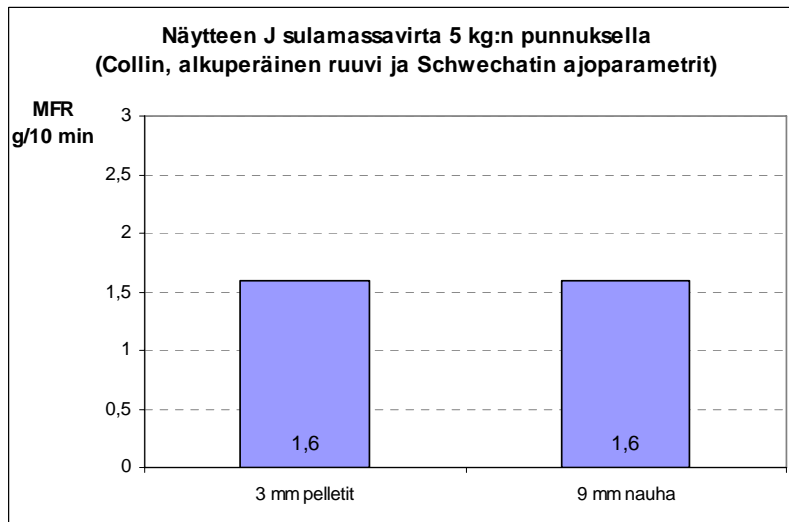
Kuva 1 Näytteen sulamassavirta pussin eri kohdista 5 kg:n punnuksella mitattuna



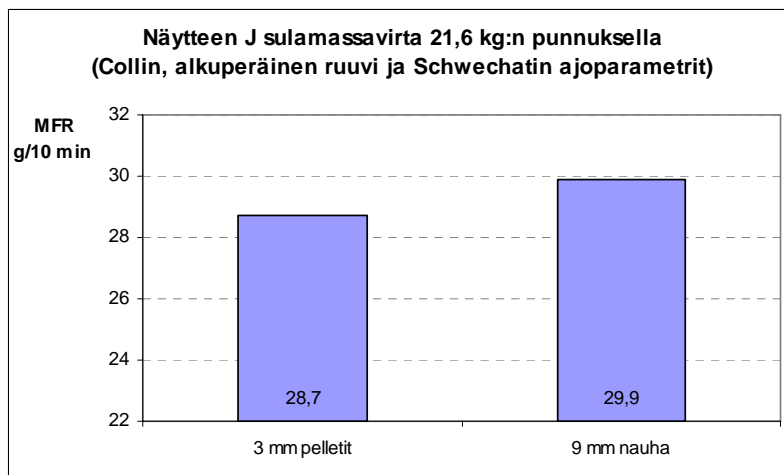
Kuva 2 Tärytetyn näytteen sulamassavirta 5 kg:n punnuksella mitattuna



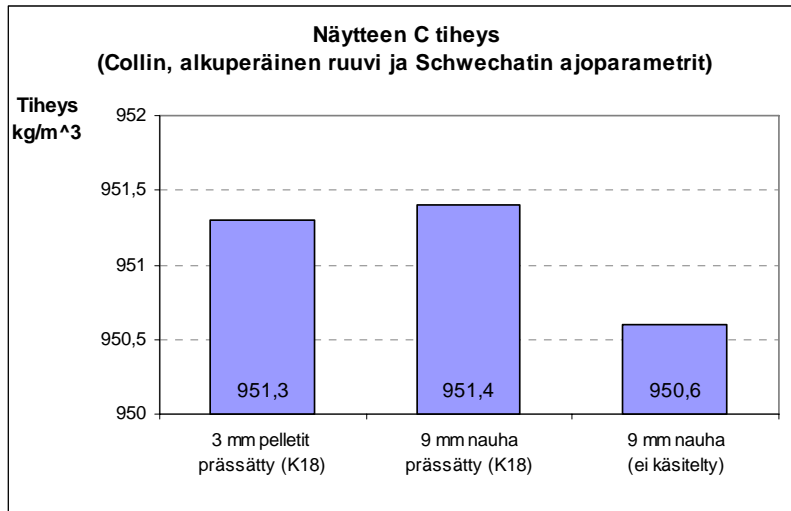
Kuva 1 Schwechatin ajoparametreilla homogenoidun näytteen tiheys



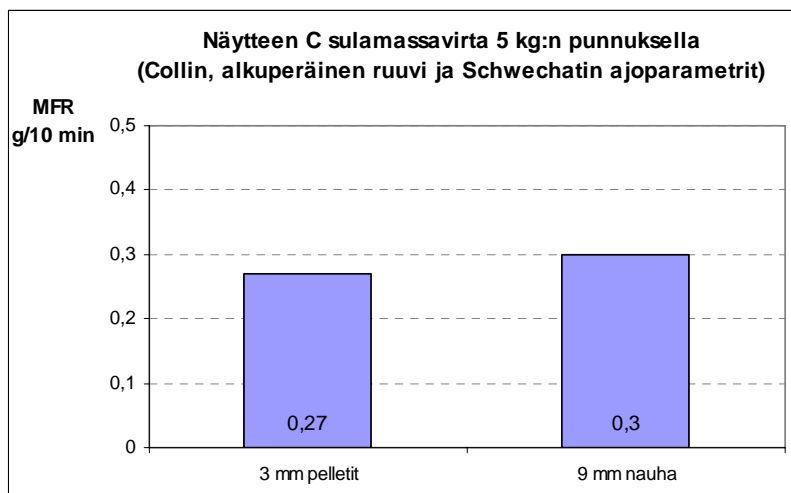
Kuva 2 Schwechatin ajoparametreilla homogenoidun näytteen sulamassavirta



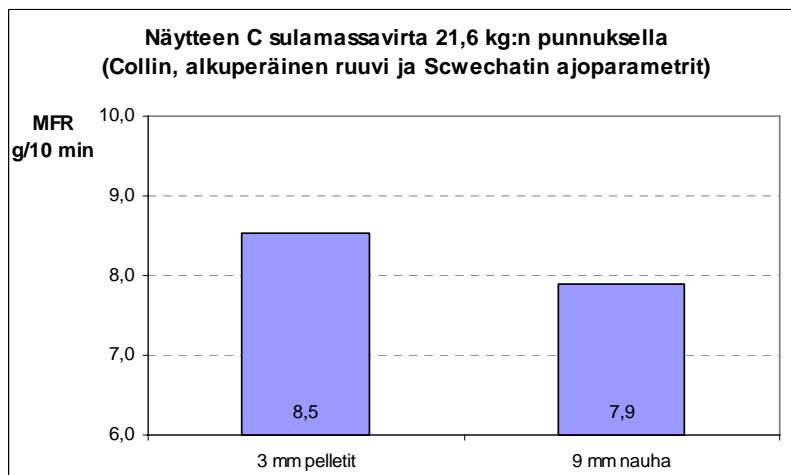
Kuva 3 Schwechatin ajoparametreilla homogenoidun näytteen sulamassavirta



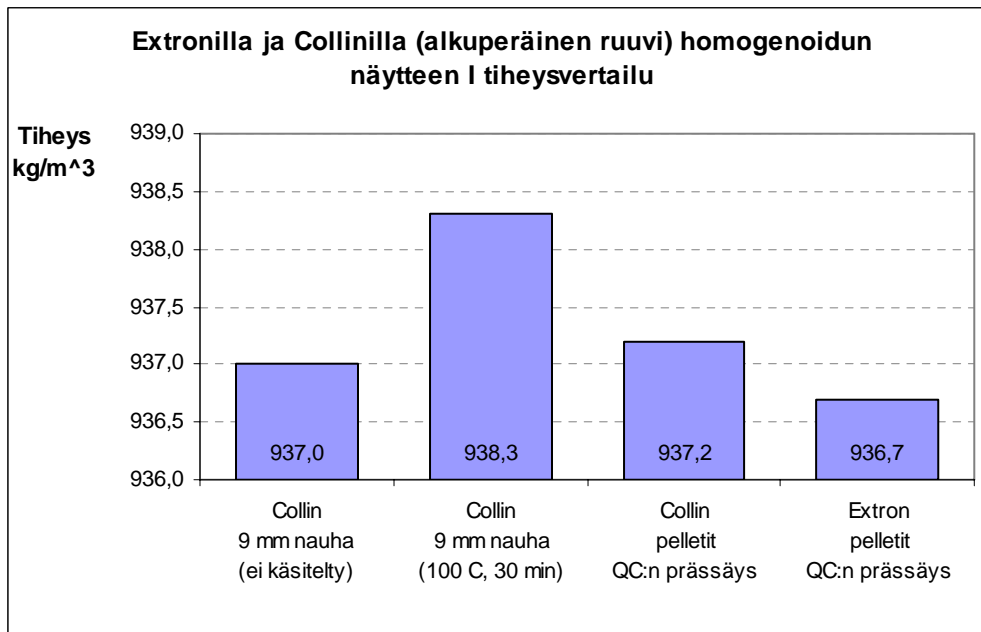
Kuva 4 Schwechatin ajoparametreilla homogenoidun näytteen C tiheys



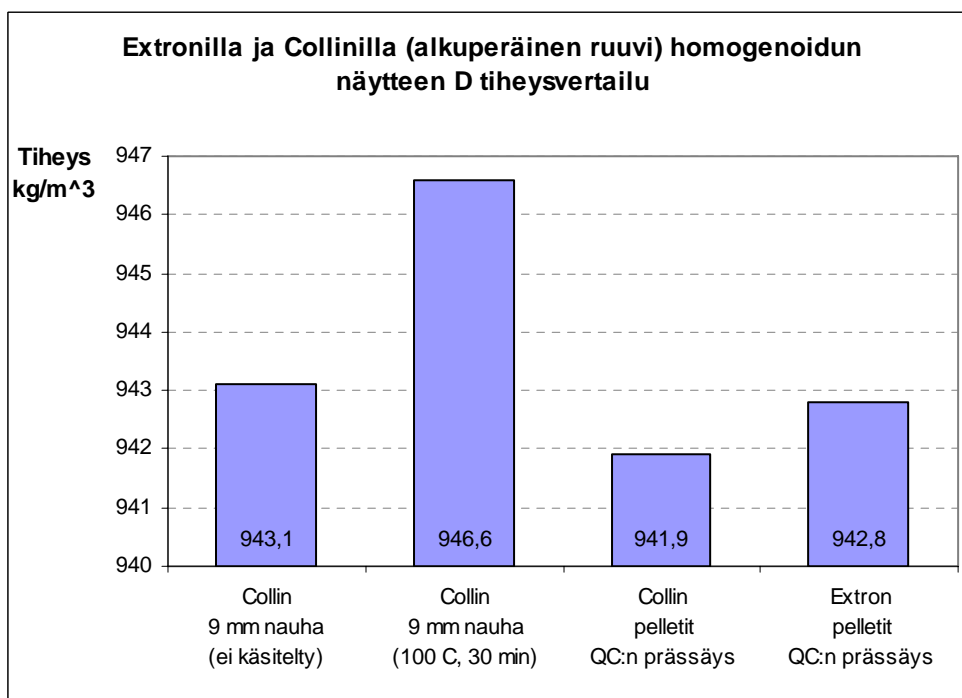
Kuva 5 Schwechatin ajoparametreilla homogenoidun näytteen C sulamassavirta



Kuva 6 Schwechatin ajoparametreilla homogenoidun näytteen C sulamassavirta

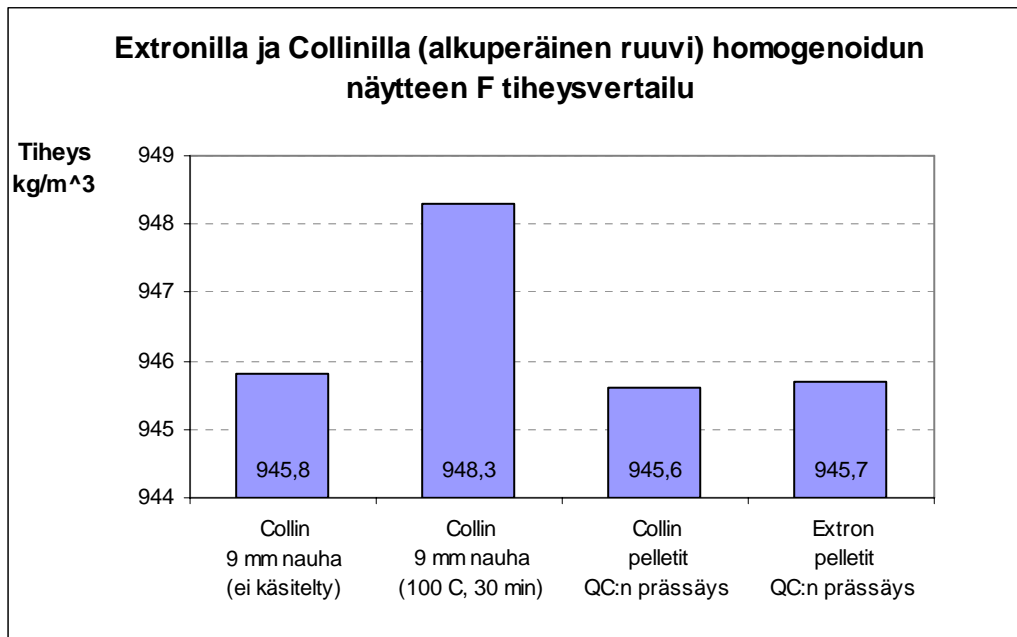


Kuva 1 Collinilla (alkuperäinen ruuvi) ja Extronilla homogenoitun näytteen I tiheydet

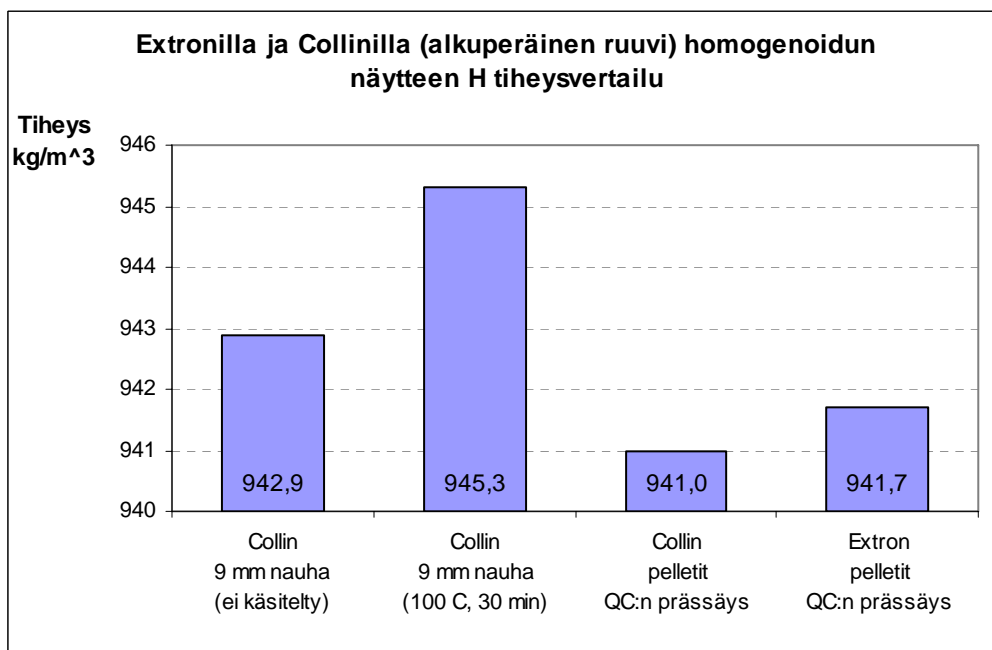


Kuva 2 Collinilla (alkuperäinen ruuvi) ja Extronilla homogenoitun näytteen D tiheydet

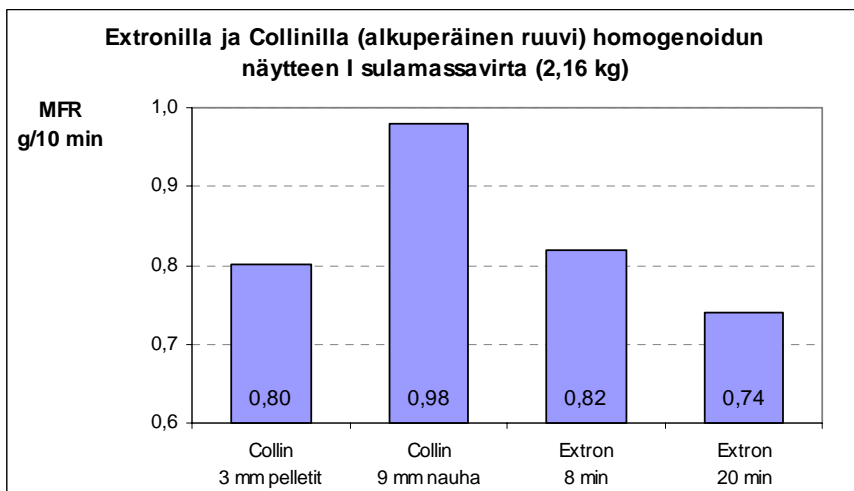




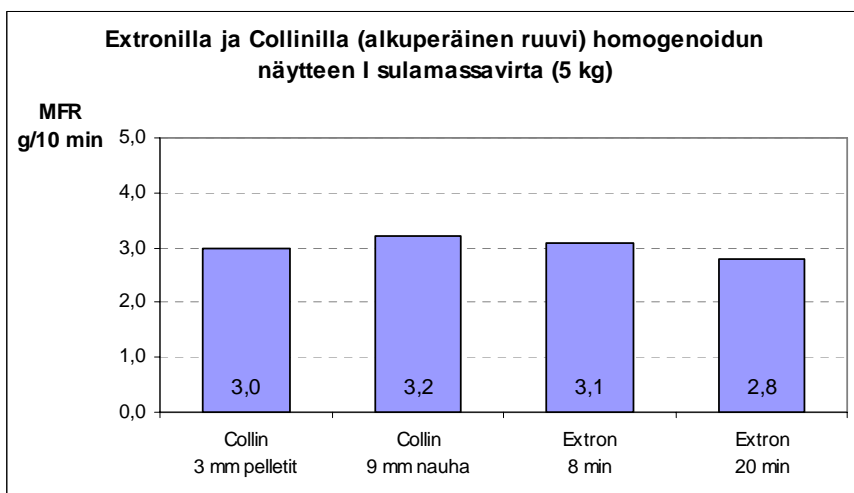
Kuva 3 Collinilla (alkuperäinen ruuvi) ja Extronilla homogenoidun näytteen F tiheydet



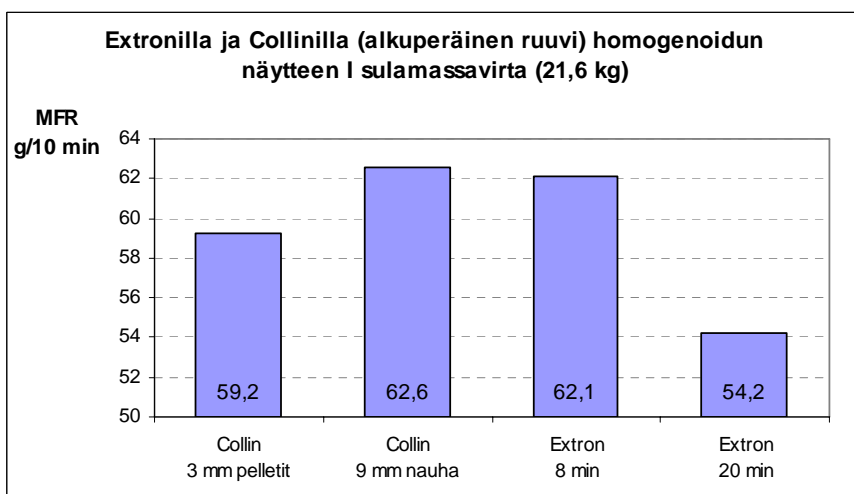
Kuva 4 Collinilla (alkuperäinen ruuvi) ja Extronilla homogenoidun näytteen H tiheydet



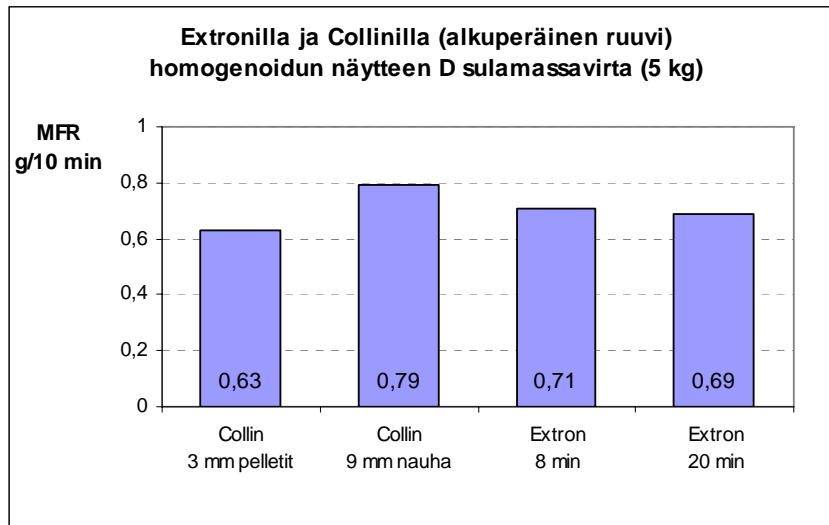
Kuva 1 Extronilla sekä Collinilla homogenoitun näytteen sulamassavirta



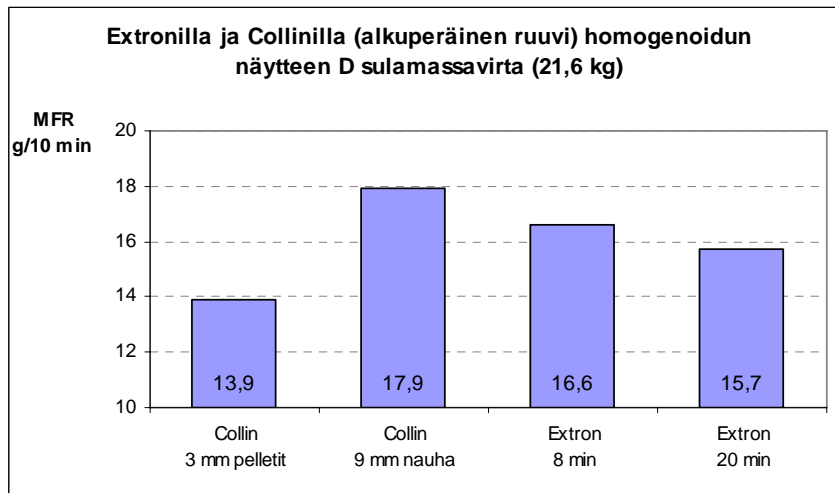
Kuva 2 Extronilla ja Collinilla homogenoitun näytteen sulamassavirta



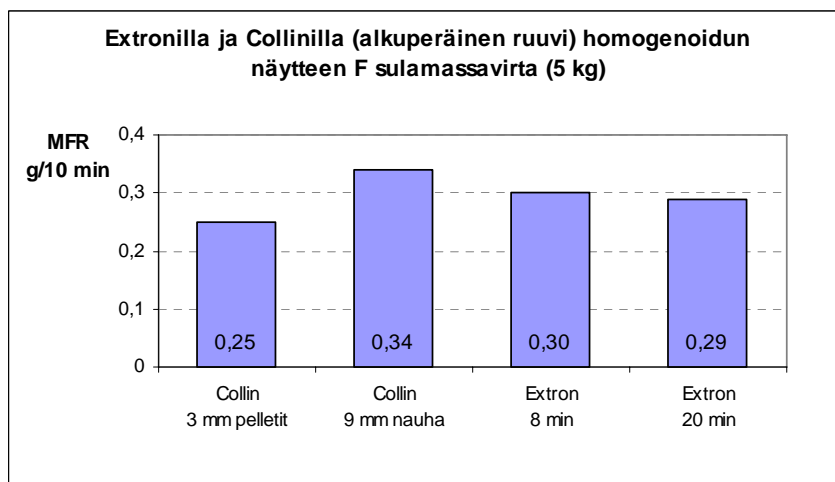
Kuva 3 Extronilla ja Collinilla homogenoitun näytteen sulamassavirta



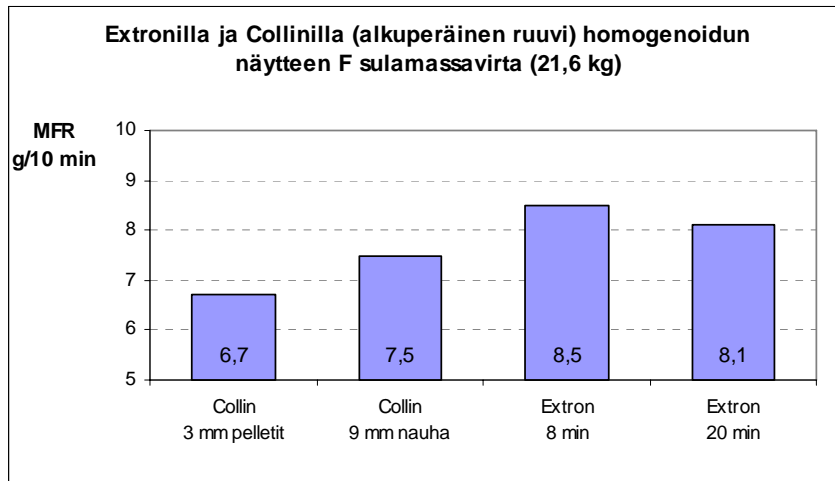
Kuva 4 Extronilla ja Collinilla homogenoidun näytteen sulamassavirta



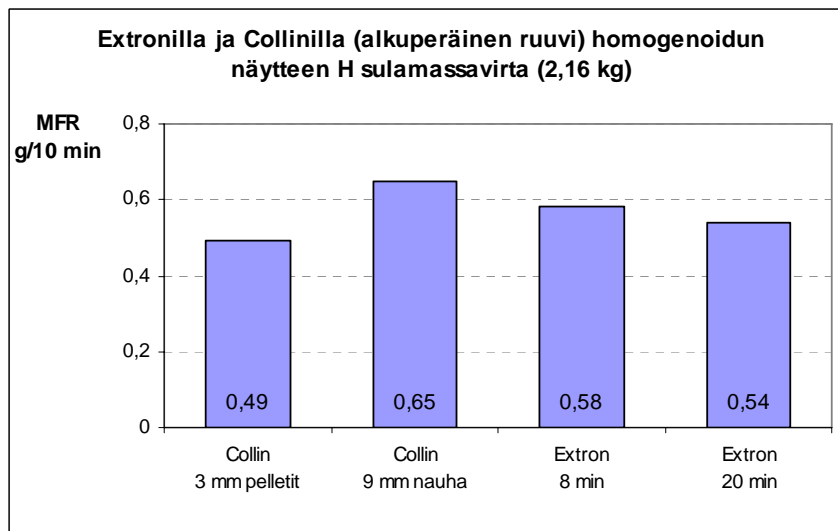
Kuva 5 Extronilla ja Collinilla homogenoidun näytteen sulamassavirta



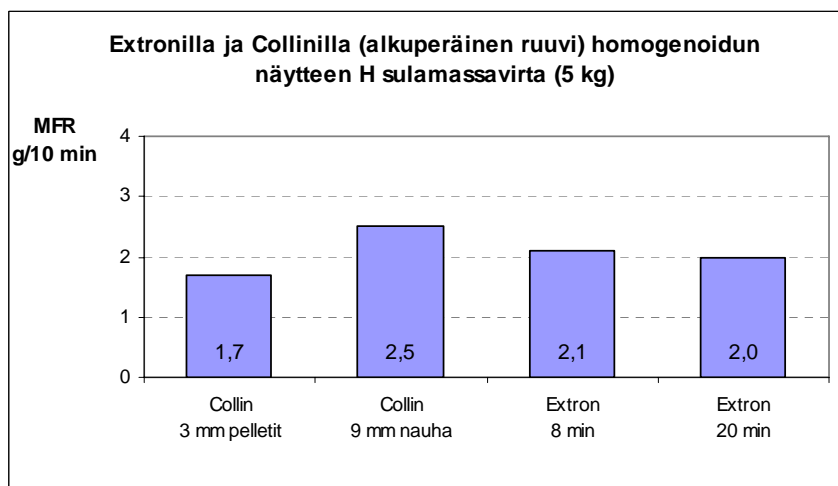
Kuva 6 Extronilla ja Collinilla homogenoidun näytteen sulamassavirta



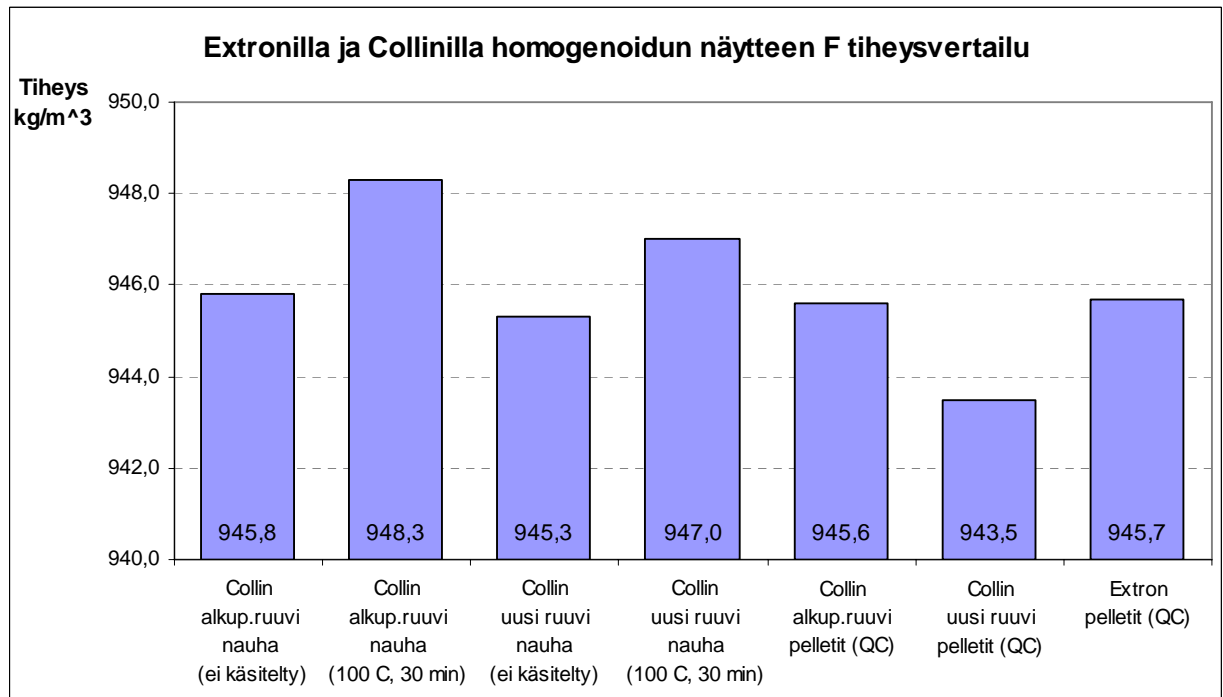
Kuva 7 Extronilla ja Collinilla homogenoidun näytteen sulamassavirta



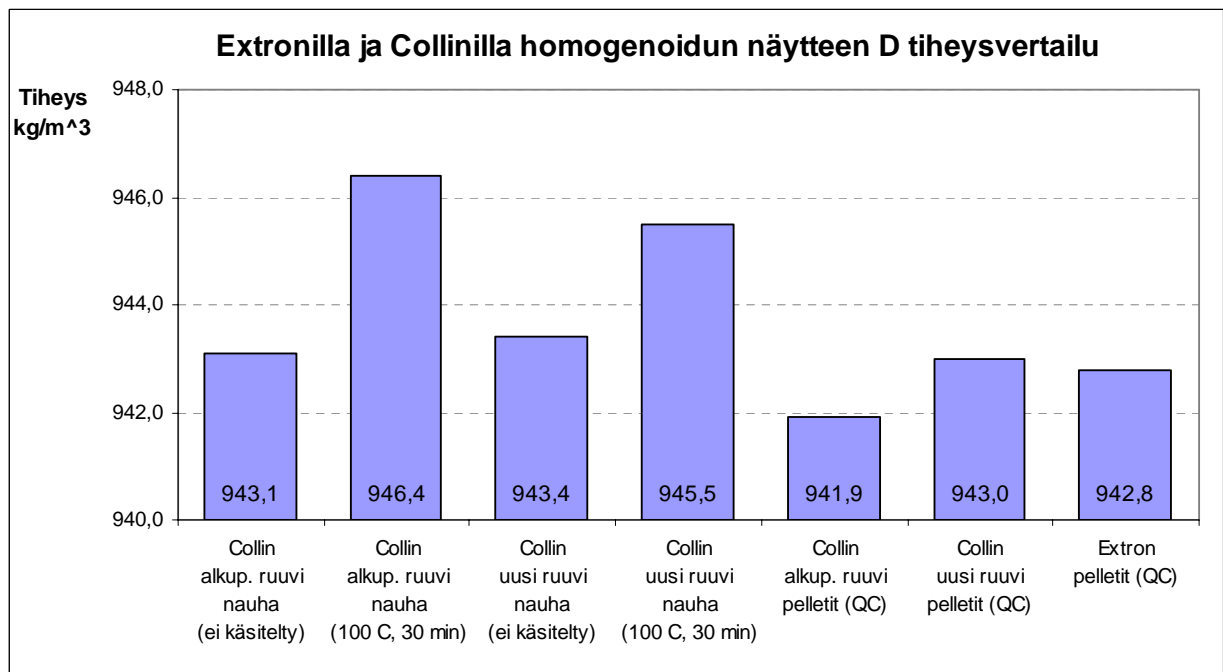
Kuva 8 Extronilla ja Collinilla homogenoidun näytteen sulamassavirta



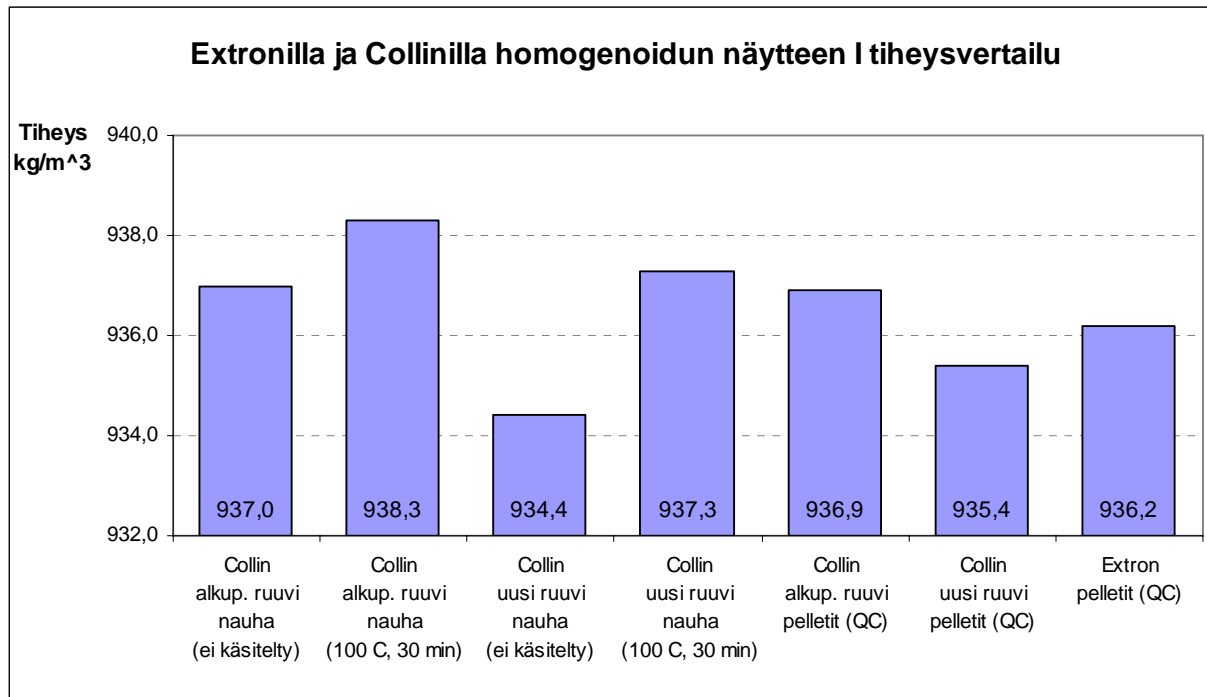
Kuva 9 Extronilla ja Collinilla homogenoidun näytteen sulamassavirta



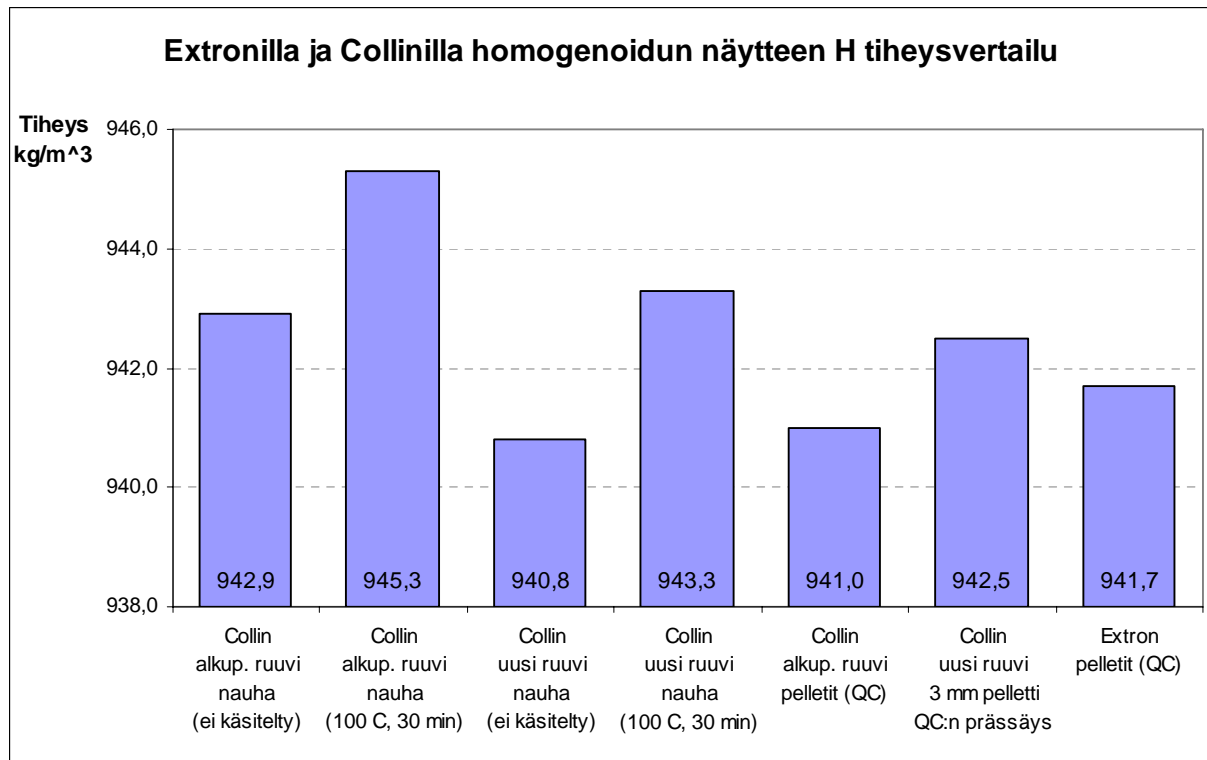
Kuva 1 Kahden eri ekstruderin vertailua näytteellä F



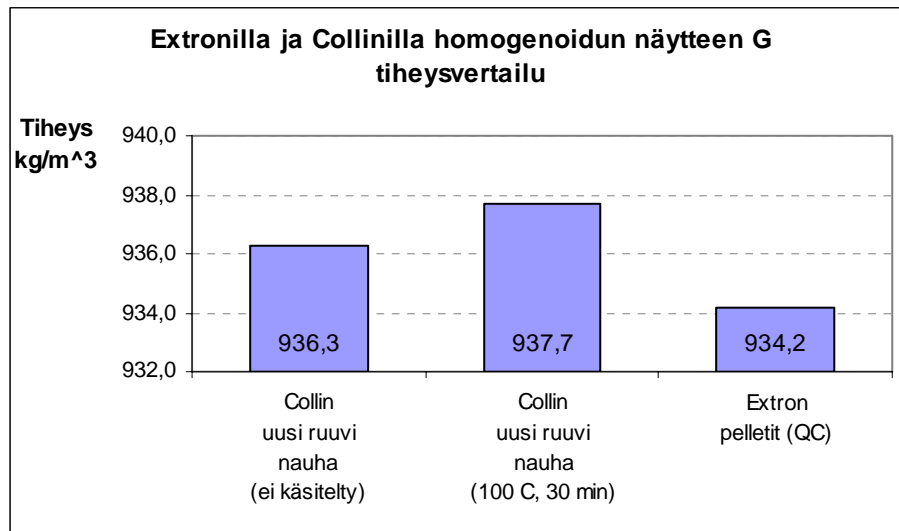
Kuva 2 Kahden eri ekstruderin vertailua näytteellä D



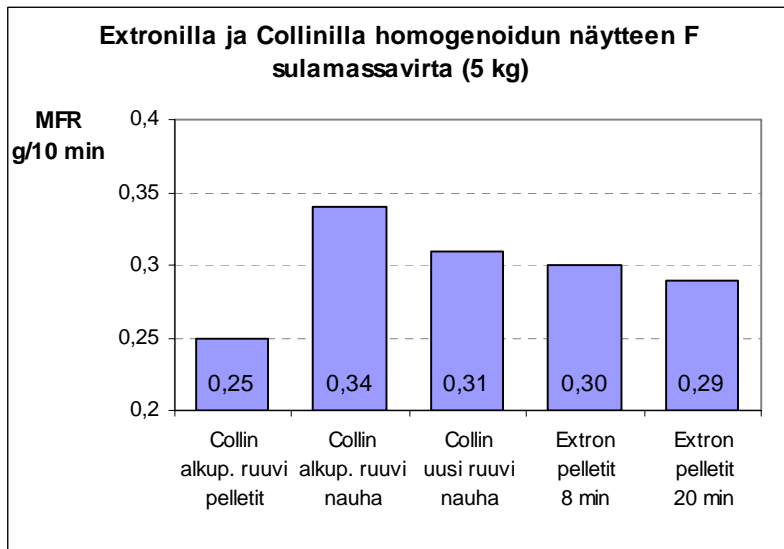
Kuva 3 Kahden eri ekstruderin vertailua näytteellä I



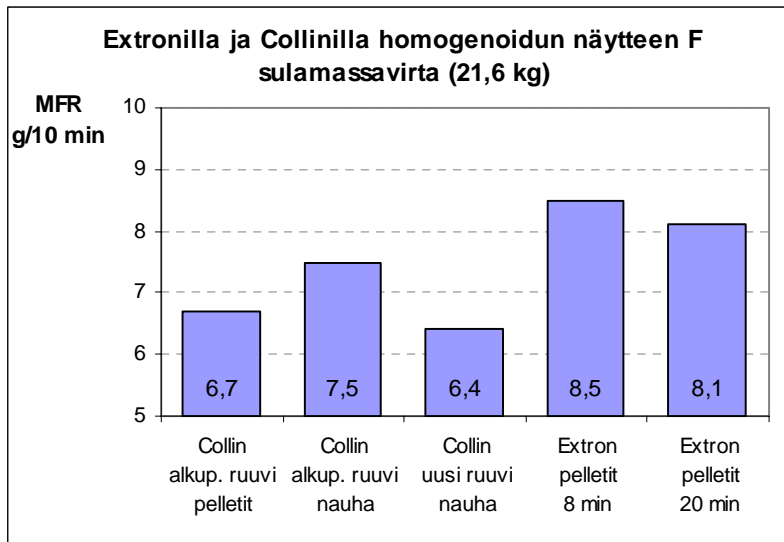
Kuva 4 Kahden eri ekstruderin vertailua näytteellä H



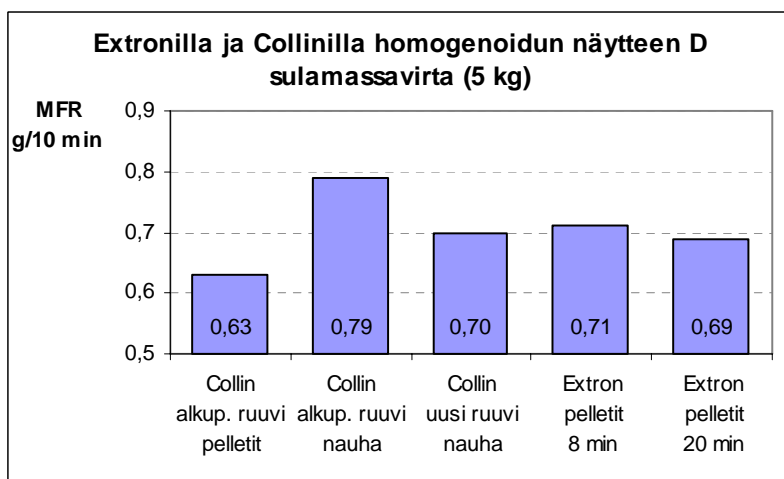
Kuva 5 Kahden eri ekstruuderin vertailua näytteellä ZZF-3620



Kuva 1 Kahdella eri ekstruuderilla homogenoidun näytteen F sulamassavirta

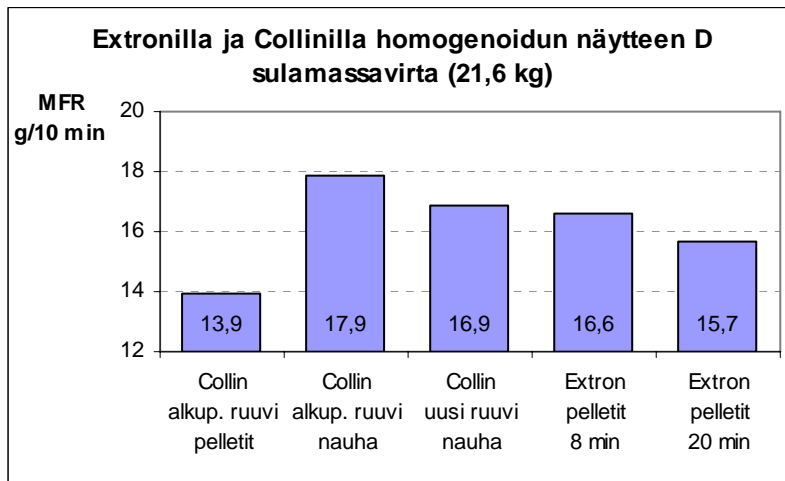


Kuva 2 Kahdella eri ekstruuderilla homogenoidun näytteen F sulamassavirta

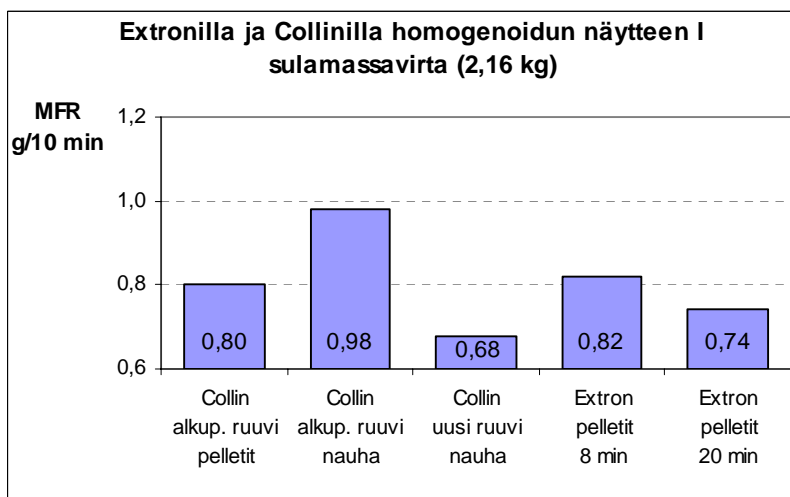


Kuva 3 Kahdella eri ekstruuderilla homogenoidun näytteen D sulamassavirta

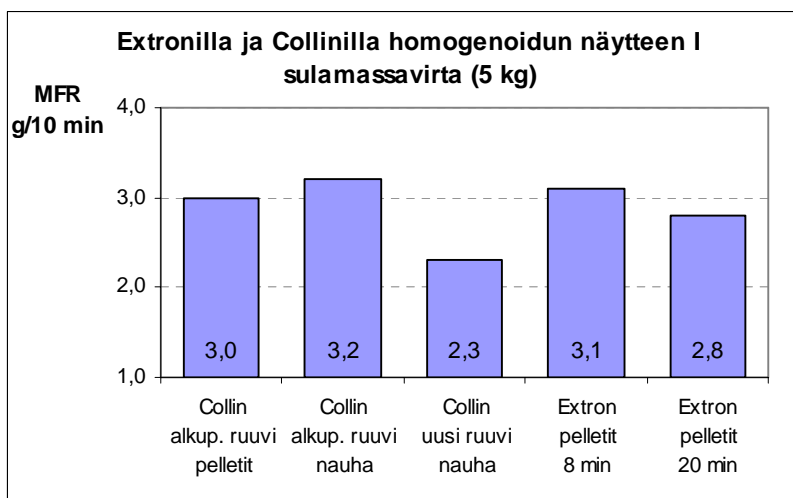




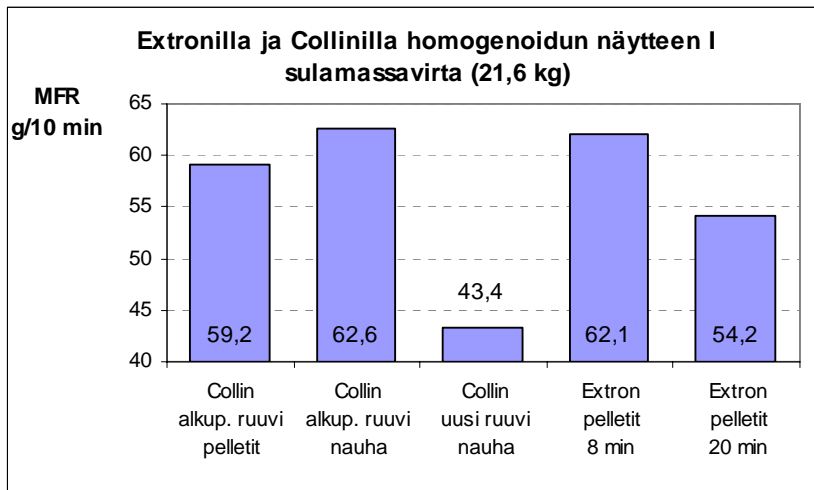
Kuva 4 Kahdella eri ekstruuderilla homogenoidun näytteen D sulamassavirta



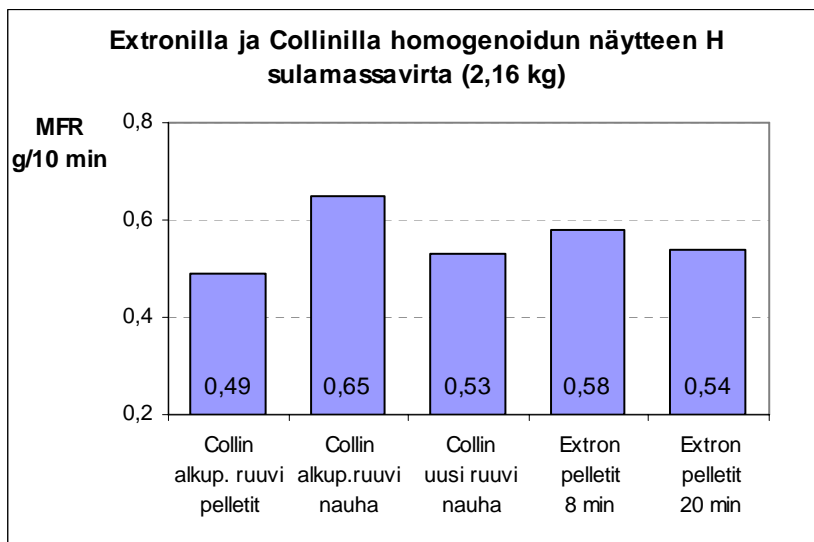
Kuva 5 Kahdella eri ekstruuderilla homogenoidun näytteen I sulamassavirta



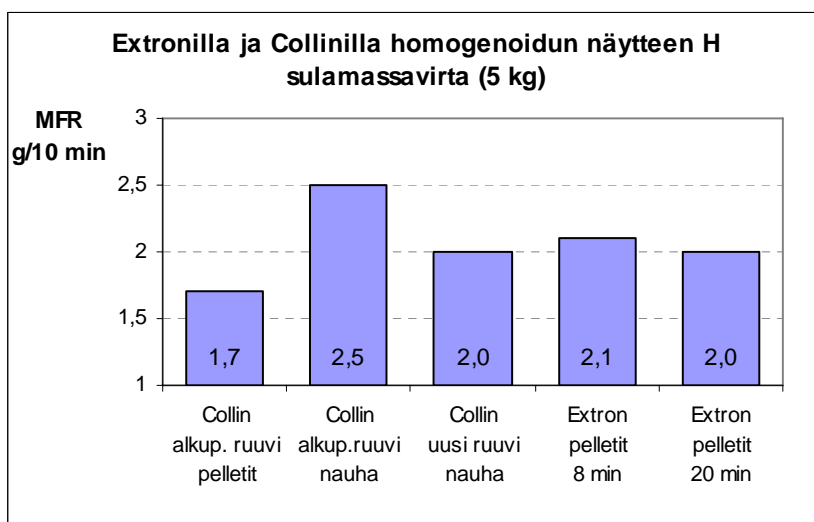
Kuva 6 Kahdella eri ekstruuderilla homogenoidun näytteen I sulamassavirta



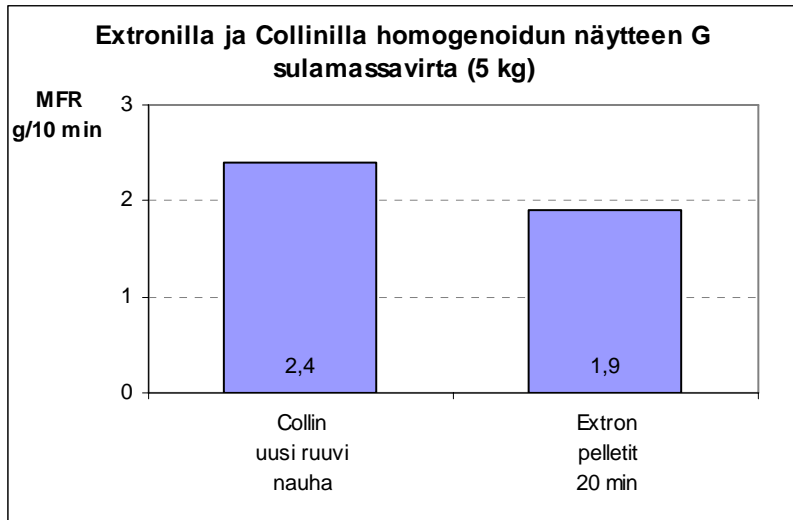
Kuva 7 Kahdella eri ekstruuderilla homogenoidun näytteen I sulamassavirta



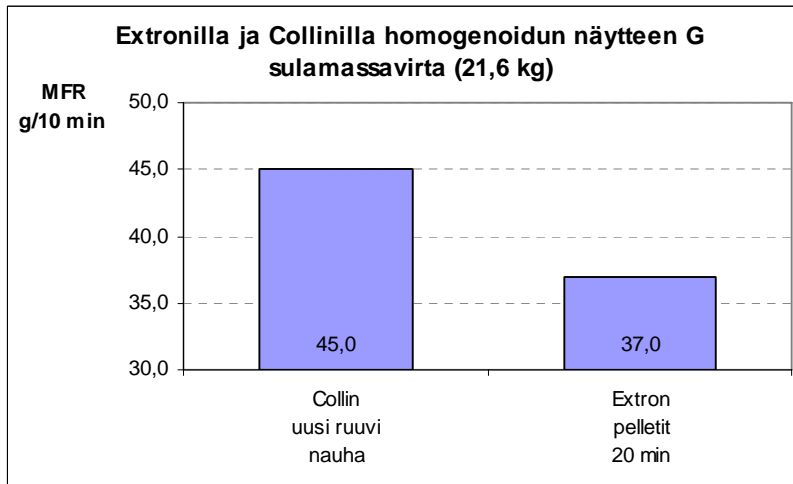
Kuva 8 Kahdella eri ekstruuderilla homogenoidun näytteen H sulamassavirta



Kuva 9 Kahdella eri ekstruuderilla homogenoidun näytteen H sulamassavirta



Kuva 10 Kahdella eri ekstruuderilla homogenoidun näytteen G sulamassavirta



Kuva 11 Kahdella eri ekstruuderilla homogenoidun näytteen G sulamassavirta