

Többrétegű palackokhoz használt poliamid és a szilikonkaucsuk extrúziós fúvása

Többrétegű palackok extrúziós fúvással történő előállításához az oxigénáteresztés csökkentésére poliamidot is lehet alkalmazni. Egy kutatásban vizsgálták a fúvás szempontjából legfontosabb tulajdonságok – az ömledékviszkozitás és a deformálhatóságot jellemző modulusok – változását különböző modifikátorok hatására. Egy másik munkában a térhálósítás mértékének hatását vizsgálták a szilikonkaucsuk fúvási viselkedésére.

Tárgyszavak: műanyag-feldolgozás; extrúziós fúvás; oxigénáteresztés csökkentése; poliamid; szilikonkaucsuk.

Az extrúziós fúvással folyamatos eljárásban állítanak elő üreges testeket. A polimert extruderben ömlesztik meg, az ömledéket gyűrűformájú függőleges dúznin (fúvókán) keresztül egy nyitott szerszámba juttatják. Ezután a szerszám záródik és leválasztják az extruderről. A szerszámba alulról egy kalibráló tüskét helyeznek el, amely a levegő befúvására és a palack nyílásának kialakítására szolgál. A fúvás folyamán az ömledék a szerszám falán szilárdul meg. Koextrúzióval többrétegű palackot is ki lehet alakítani. Az extrúziós fúvás sikere szempontjából a legfontosabb az ömledékviszkozitás optimális megválasztása, illetve elérése az adott polimer módosításával.

Többrétegű palack előállítása szigorú higiéniai követelményekkel

A gyógyszerek és kozmetikumok csomagolására szolgáló palackok különleges követelményeket támasztanak a sterilitás és a záró (barrier) tulajdonságok tekintetében. Ezt általában több réteggel lehet elérni. A legkritikusabb alkalmazásoknál további követelmény lehet az, hogy a levegő a csomagolás megnyitása után se tudjon bekerülni a palack belsejébe. Erre speciális szabadalmaztatott megoldások szolgálnak, amelyek feltétele, hogy a palack belső rétege deformálható, összehúzódni képes legyen, vagyis egy „zacskó a palackban” („bag-in-bottle”) szerkezetet kell kialakítani.

Amennyiben a vízzárás mellett fontos a gázokkal szembeni zárás is, a külső falat adó polietilénnel együtt gyakran használnak etilén-vinilalkohol kopolimert (EVOH), amelynek a gázáteresztő képessége kicsi, viszont nem vízálló. A víz és a gázok teljes kizárása érdekében öt réteget kell alkalmazni, ahol az EVOH a két külső (legtöbbször poliolefin) réteg között helyezkedik el, és két ragasztó réteg is szükséges. A „bag-in-

bottle” szerkezethez olyan belső réteget kellett találni, amely deformálható és így alkalmas az ún. levegőt kizáró (airless) adagolásra.

Többrétegű palack fejlesztése poliamid beépítésével

A fejlesztésnél külső réteggként polipropilént használnak, amely megfelelően víz-záró. A gázáteresztés megakadályozására a poliamid szolgál. A palackban tárolandó érzékeny termékkel pedig egy etilén-metakrilsav ionomer érintkezik, ez lesz a legbelső harmadik réteg. Ahhoz, hogy a levegőt (és a szennyeződést) kizáró adagolást biztosítani lehessen, a belső rétegnek nem szabad tapadni a külső falhoz. A két belső rétegnek azonban jól kell egymáshoz kötődnie, hogy a deformáció folyamán ne keletkezzen feszültség.

A fenti feladat megoldásához a poliamid alábbi tulajdonságait kell módosítani:

- molekulatömeg emelése,
- a nyírási viszkozitás és olvadákmerevség növelése,
- a feldolgozhatósági tartomány szélesítése,
- az oxigénáteresztés további csökkentése,
- a zsugorodás optimalizálása.

Ismert, hogy a poliamidláncok elágazása, a részleges térhálósítás és a szélesebb molekulatömeg-eloszlás növeli az ömledék szilárdságát és ugyanakkor az anyag nyújthatóságát is, ami kedvező a fűvásnál.

A kísérleti munka során kiindulási anyagként két, a csomagolásokban már alkalmazott poliamid típust használtak: az egyik a *PA66/PA610* kopoliamid, a másik pedig a *PAMXD6/MXDI*, a polioxililén-adipamid és a m-xililén diizocianát kopolimerje. Módosításra a szokásos modifikátorokat, anhidrideket, oxazolinokat, epoxidokat, digliceridétert és peroxidokat is adagoltak, amelyekkel kétszigás extruderben keverték össze a kiindulási anyagokat. A kapott módosított poliamidokat granulálták, majd sokoldalúan vizsgálták. Vizsgálták a fűvás szempontjából legfontosabb tulajdonságok – az ömledékvizkozitás és a deformálhatóságot jellemző modulusok – változását a különböző modifikátorok hatására. Valamennyi modifikátor növelte a viszkozitást, a legnagyobb viszkozitást a *KV4* lánchosszabbító, egy etilén-akrilsavészter-maleinsavanhidrid (EAMH) eredményezte: *15% hozzáadásával a viszkozitás közel százszorosára nőtt.* A modifikátorok hatására nő a rugalmas részarányt mutató tárolási modulus. A nem térhálósított rendszerekben általában a viszkózus rész nagyságát mutató veszteségi modulus felülmúlja a rugalmassági modulusot. A *K4* modifikátorral gyártott *PA6/PA610*-nél ez változik: a tárolási modulus a teljes mérési tartományban felülmúlja a veszteségi modulusot. A tárolási modulus görbék lefutása részben térhálósított szerkezetre utal.

Az extrúziós fűvásra való alkalmasságot a kész palackok minősége alapján értékelték. A *KVI* modifikátor (EMHA és egy szerves peroxid) hatására már az extruderben megindul a térhálósítás, így a palack nagyon rideg lett. Jobb eredmény adódott az EMHA-val magában, vagy epoxidált lenolajjal kombinálva. Az utóbbinál viszont megnőtt a gélrészecskék száma.

Az egyes alkotók tapadásának vizsgálatára végül az optimálisnak bizonyult KV4 jelű modifikátorral készült poliamiddal koextrudált fóliát gyártottak, és a különböző rétegek közötti tapadás erősségét a DIN 55543-5 szabvány szerint vizsgálták. A PP és a PA közötti tapadási erő 15,1N volt, a módosított PA és az ionomer közötti tapadás olyan nagy volt, hogy nem is lehetett mérni.

A fenti kísérletek alapján megállapítható, hogy a legjobbnak bizonyult modifikátorral megoldható a homogén palack előállítás, és elérhető a megcélzott tapadási viszonyok. A fejlesztés következő lépései a kiválasztott összetételű háromrétegű koextrudált fűvott fólia és a háromrétegű palack előállítási technológiájának kidolgozása.

Szilikonkaucsuk extrúziós fűvása

A szilikonkaucsukok kiváló tulajdonságaik – rugalmasság, hő- és vegyszerállóság – alapján széleskörűen alkalmazhatók, főleg az orvostechikában és az elektronikában. A szilikonkaucsuk is azon polimerek közé tartozik, amelyek eredeti formájukban nem alkalmasak extrúziós fűváásra, mivel ömledékszilárdságuk alacsony. Ennek növelésére a szilikonkaucsukot peroxiddal térhálósítják. Az aacheni műegyetem, az RWTH műanyagfeldolgozó intézete, az IKV kutatói részletes vizsgálatsorozatban vizsgálták a térhálósítás mértékének hatását a szilikonkaucsuk fűvási viselkedésére.

A kísérleteket a Momentive Performance Materials GmbH *Addisil 2060 E IND* típusú szilikonkaucsukjával végezték. A kiindulási kaucsuk teljes térhálósításához 0,74% diklór-benzoil peroxidra (2,4DCBP – gyártó: Wacker Chemie AG) van szükség. Mivel már a részleges, esetünkben a teljes mennyiség néhány százalékának térhálósítása elegendő, a kísérleteket a kaucsuk 1-4%-ának térhálósításával végezték. 6%-os térhálósítástól az extrudálás már nem lehetséges.

A szilikonkaucsukot egy 19 mm átmérőjű 20D hosszúságú extruderrel gyűrű formájú nyíláson keresztül speciálisan erre a célra kialakított szerszámba adagolták. A szerszámban két hőmérsékletzónát alakítottak ki. A felső részen hűtéssel akadályozták meg a túl korai térhálósodást. A térhálósodás a szerszám alsó részén, 80 mm hosszú zónában, 120 °C hőmérsékleten megy végbe. Ezt a zónát úgy méretezték, hogy az ömledék tartózkodási ideje 3 perc legyen. A szerszám alján a 14 mm átmérőjű és 1,83 mm résszélességű gyűrűn áthaladva az ömledék megduzzad. A duzzadás mértéke a viszkoelasztikus tulajdonságoktól, azaz a térhálósítás mértékétől függ, annak növekedésével nő.

A fenti kísérletben előállított különböző térhálósodási fokkal készített előformákkal fűvási kísérleteket végeztek. A fűvást kétféle hőmérsékleten végezték: szobahőmérsékleten és 110 °C-on, ez esetben közvetlenül az extruder után.

Szobahőmérsékleten egy 13 cm hosszú előformát fűjtak fel 0,2 bar nyomású levegővel, és kamerával rögzítették a folyamatot. A vizsgálatot 0–5% térhálósítási tartományban végezték. Megállapították, hogy a maximálisan szakadás nélkül elérhető átmérő és a nyújthatóság is a térhálósítás mértékével nő. 1% térhálósodásnál az anyag még alig különbözik a térhálósítatlan anyagtól, csak kis rövid buborék fűjtható, és az is hamar beszakad. A deformálhatóság 3% térhálósításig nő, utána szinten marad.

Az extruderből kilépő előforma fúvásakor a hőmérséklet 110 °C volt. Itt már csak a 4%-ig térhálósított előformákkal végezték a kísérleteket. A magasabb fúvási hőmérsékleten az előforma lényegesen könnyebben volt deformálható, ezáltal magasabb lett a fúvási sebesség és az elérhető átmérő. Ezen kívül megállapították azt is, hogy magasabb hőmérsékleten egyenletesebb a deformáció eloszlása a hossz mentén.

A gyakorlatban a fúvással adott méretű üreges testet állítanak elő. Ezt az esetet úgy modellezték, hogy a polimert egy 280 mm hosszú és 75 mm átmérőjű üvegpalackba fújták fentről lefelé. A kísérletben megállapították, hogy míg a termoplasztok fúvásnál először középen deformálódnak, a szilikonkaucsuk a fúvás hatására először a felső zónában tölti ki a formát, majd lefelé nyúlik. Az elvégzett kísérletek és mérések azt igazolják, hogy a megfelelő mértékű térhálósítással a szilikonkaucsuk alkalmas üreges testek extrúziós fúvással történő előállítására.

Összeállította: Máthé Csabáné dr.

Castellon, S. M., Bölz,U., Bonten,C.: Wie der Beutel in die Flasche kommt = Kunststoffe, 108. k. 3. sz. 2018. p. 104–108.

Hopmann, C., Schäfer, S.: Flexible Blasformteile aus Silikomkauschuk = Kunststoffe, 108. k. 3. sz. 2018. p. 109–113.