Egy- és többrétegű PE-LLD fóliák tulajdonságai a feldolgozási paraméterek függvényében

A polietilének egyik legfontosabb feldolgozási módja a fóliagyártás. A polietilének sokféle fajtája és a többrétegű fóliák változatos felépítése lehetőséget ad a fóliagyártóknak, hogy a legkényesebb igényeket is kielégíthessék. A fóliák tulajdonságait természetesen befolyásolják a feldolgozási paraméterek is. Míg az egyrétegű fóliákra találhatók erre vonatkozó adatok, a többrétegű fóliákra ilyen adatok nem állnak rendelkezésre. A Nova cég kutatói ezt a hiányt próbálták meg pótolni. A paramétereket természetesen nem csak beállítani, hanem ellenőrizni és szabályozni is kell. Az elv: mérni, amit mérni lehet.

Tárgyszavak: polietilén; PE-LLD; műanyag-feldolgozás; fóliafúvás; feldolgozási paraméterek; fóliatulajdonságok; ellenőrzés; szabályozás.

A polietilének különböző típusainak eltérő molekulaszerkezete van, ami erősen kihat feldolgozhatóságukra és a belőlük készített termékek tulajdonságaira. A szabad gyökös polimerizációval, nagy nyomás alatt előállított kis sűrűségű polietilén (PE-LD) hosszú elágazó láncokat képez. A Ziegler-Natta, krómtartalmú vagy egy-aktív-helyes (metallocén) katalizátorokkal kis nyomáson gyártott nagy sűrűségű polietilén (PE-HD) molekulaláncain kevés az elágazás. A butén, hexén vagy oktén komonomer jelenlétében Ziegler-Natta vagy egy-aktív-helyes katalizátorral szintetizált lineáris kis sűrűségű polietilén (PE-LLD) láncain rövid oldalláncok találhatók, amelyek zavarják a kristályképződést és csökkentik a polimer sűrűségét és olvadáspontját. A hosszú oldalláncok hiánya ebben a polietilénfajtában javítja a fizikai tulajdonságokat, de megnehezíti a feldolgozást. Fokozottan érvényes ez az 1990-es évek óta bevezetett metallocénes technikával gyártott PE-LLD-kre, amelyekben nagyon szűk a molekulatömeg-eloszlás, ezzel szemben egyenletesebb a komonomer eloszlása, és a belőle készített fóliáknak kiemelkedően magas az átszúrással szemben mutatott ellenállása és a dárdás ütésállósága.

A fóliagyártók megfigyelték, hogy a fólia tulajdonságait befolyásolja az ömledékben fellépő nyírófeszültség nagysága. Kis feszültség mellett a lamellák sugárirányban növekszenek és csavart szalag alakot képeznek, ahol az a- és b-tengely párhuzamos a fólia gyártási irányával és a növekedés irányával. Ezt a fúvott PE-fóliákra jellemző szerkezetet felfedezője „a-textúrá”-nak nevezte el. Nagy ömledékfeszültség fellépteкor a lamellák megcsavarodás nélkül növekszenek, és a molekulaláncok tengelye

(c-tengely) a gyártási iránnyal párhuzamosan rendeződik. Ezt a szerkezetet kizárólag PE-HD fóliákban észlelték, és „c-textúrá”-nak nevezték.

Többen vizsgálták egyrétegű PE-LLD fóliák tulajdonságainak (zsugorodás, modulus, húzószilárdság, tépőszilárdság, ütésállóság) függését a feldolgozás körülményeitől, de nincsenek hasonló adatok a többrétegű fóliákról. *Kanadai kutatók ezért egy Ziegler-Natta katalizátorral gázfázisban előállított buténtartalmú (jele: B), egy ugyancsak Ziegler-Natta katalizátorral oldószeres technológiával szintetizált okténtartalmú (jele: O) és egy egy-aktív-helyes katalizátorral készített okténtartalmú PE-LLD-ből (jele: S) fújt egyrétegű és többrétegű fóliák tulajdonságait vizsgálta a feldolgozási paraméterek függvényében.* A polimerek a **Nova Chemicals** cég gyártmányai, néhány tulajdonságukat az *1. táblázat* tartalmazza. Az oktén komonomert tartalmazó PE-LLD-ket a Nova cég oldószeres *Advanced Sclairtech* technológiájával állították elő.

1. táblázat

A kísérletekben felhasznált PE-LLD típusok jellemzői

Tulajdonság	**Egység**	**B**	**O**	**S**
Katalizátor	–	Ziegler-Natta	Ziegler-Natta	egy-aktív-helyes
Komonomer	–	butén	oktén	oktén
Polimerizáció	–	gázfázisú	oldószeres	oldószeres
Márkajel	–	PF-0118-F	FG-120-A	kísérleti termék
Sűrűség	g/cm^3	0,918	0,920	0,917
Folyási szám	g/10 min	1,0	1,0	1,0
Komonomertartalom	mol%	5,4	3,5	2,8
Molekulatömeg, M_w	g/mol	101 600	103 200	89 700
Polidiszperzitás, M_w/M_n	–	2,84	3,38	2,19
Olvadáspont, T_m	°C	122	122	113
Kristályosodási hőmérséklet, T_c	°C	104	104	95

Előkísérletek során a B jelű PE-LLD-ből 1, 2, 3, 4 és 5-rétegű fóliát fújtak. Egy-egy réteg vastagsága 25 μm volt. *Megállapították, hogy a rétegek számának növekedésével valamelyest nő a fóliák szilárdsága, ütésállósága és csökken a homályossága, de a fólia használati értéke alig változik. A továbbiakban két 38 mm-es és három 32 mm-es extrudert tartalmazó gyártósoron 100 mm kilépő átmérőjű szerszámmal 160–230 °C közötti zónahőmérsékletekkel egyrétegű fóliákat fújtak a B, O és S jelű PE-LLD-ből, továbbá B/S/B/S/B felépítésű, 50:50 arányú ötrétegű fóliát (jele 5rét) is készítettek. A fóliák maximális vastagsága 100 μm volt.*

A fóliákat különböző gyártási paraméterekkel fújták. Változtatták a lehúzási és felfúvási arányt, a feltekercselés sebességét, a dermedési vonal magasságát és a szer-

számrés szélességét. A feldolgozási paramétereket hatásuk szempontjából három csoportba sorolták:

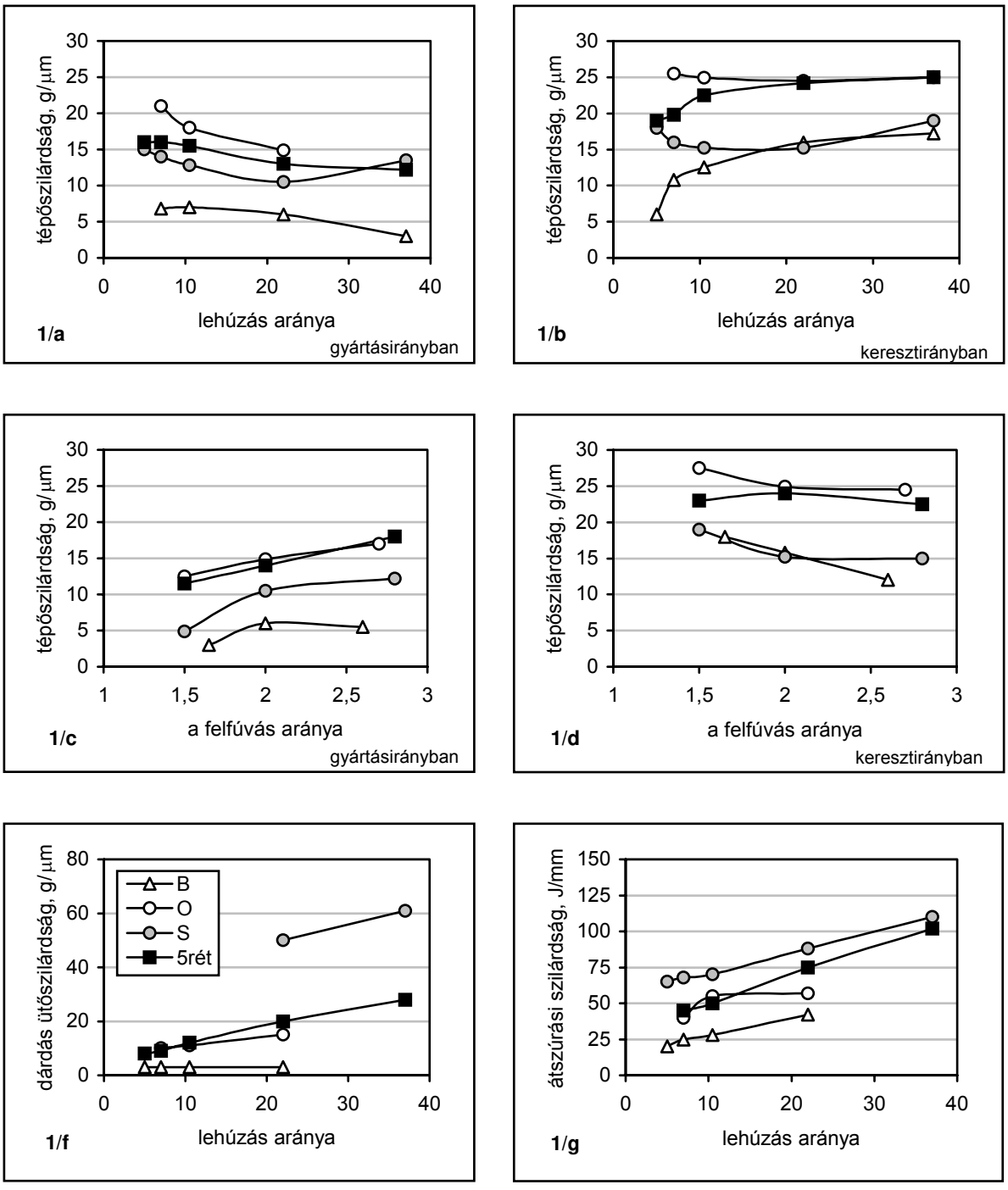
- Az ún. „nyújtási arány” a hosszirányú deformációnak a mértéke, amelyet a polimer a szerszámból kilépő ömledékállapot és a megszilárdulás között elszenved. A gyártásirányú nyújtási arány a fólia feltekerési sebességének (mértéke m/min) és a szerszámból kiáramló ömledék sebességének hányadosa. A keresztirányú nyújtási arány a felfújt ballon végső átmérőjének és a szerszám kilépő átmérőjének hányadosa.
- A „feldolgozás időtartama” az az idő, amely eltelik az ömledék szerszámból való kilépése és a fólia megszilárdulása között. Ha növekszik a feltekerés sebessége vagy csökken a dermedési vonal magassága, csökken a feldolgozás időtartama.
- A „szerszámban fellépő nyírósebesség” molekularendeződést vált ki az ömledékben még a szerszámon belül. A rendezett molekulák a feldolgozás időtartama alatt relaxálódhatnak. A szerszámban kialakuló nyírósebesség közvetlenül arányos a kihozatallal (mérőegysége kg/h) és fordítva arányos a szerszámrés szélességével.

A fújt fóliák Elmendorf tépőszilárdságát ASTM D-1922 szabvány, dárdás ütőszilárdságukat ASTM D-1709 szabvány, átszúrással szemben mutatott ellenállásukat a Nova cég saját módszere szerint, homályosságukat ASTM D-1003 szabvány szerint vizsgálták. Reológiai méréseket (az átlagos relaxációs idő mérését) lap/lap típusú reométerrel végezték.

A nyújtási arány változtatásának hatása

Az *1/a* és az *1/b* ábrán látható a fóliák tépőszilárdsága hossz-, ill keresztirányban a gyártásirányú nyújtás függvényében. *A hosszirányú tépőszilárdság csökken, a keresztirányú növekszik, ha gyártás közben a fóliát gyártásirányban erősebben nyújtják. A keresztirányú nyújtás (a ballon erőteljesebb felfúvása) ellentétes hatású (1/c, 1/d ábra)*. Ez azt mutatja, hogy a tépőszilárdság érzékeny a hossz- és keresztirányú nyújtás arányára, ami azzal magyarázható, hogy a PE-LLD-ből fújt fóliákban a tépőszilárdság arányos azoknak a polimermolekuláknak a számával, amelyek a fólia síkjában merőlegesen helyezkednek el a tépés irányára. Mivel a PE molekulái főképpen gyártásirányba rendeződnek, mégpedig annál jobban, minél erőteljesebb a nyújtás, érthető, hogy hosszirányban könnyebben, keresztirányban nehezebben hasítható a fólia.

A dárdás ütőszilárdság és az átszúrással szembeni ellenállás egyaránt nő, ha erősebben nyújtják gyártásirányban a fóliát (1/f, 1/g ábra). Kisebb mértékű, de határozott növekedést észleltek keresztirányú nyújtás hatására is. Máskor is megfigyelték a fóliák hasonló viselkedését biaxiális nyújtás hatására. Ilyenkor ugyanis megnövekszik a kristálygócok sűrűsége. A fólia felületén átkristályosodással kialakul egy szuperszerkezetű réteg, amelyben a kristálylamellák merőlegesen helyezkednek el a felülethez képest. A nagy gócsűrűség miatt azonban a kristályok nem tudnak nagyra nőni, emiatt kevésbé törékenyek, és jobban ellenállnak a mechanikai hatásnak.



1. ábra Háromféle PE-LLD-ből gyártott egyrétegű
és egy B/S/B/S/B szerkezetű ötrétegű fólia szilárdsági jellemzőinek függése
a gyártás során alkalmazott nyújtás függvényében.
(Gyártási paraméterek a változtatott paraméter kivételével: kihozatal 20 kg/h,
szerszám résszélessége 1,1 mm, felfúvás aránya 2,0, dermedési vonal magassága
35 mm, fóliavastagság 25 µm).

A feldolgozás időtartamának hatása

Ez az az időtartam, amely alatt a szerszámban erős nyíró hatásnak kitett ömledékben részlegesen rendeződött molekulák relaxálhatnak. Minél hosszabb a feldolgozás időtartama, annál kevésbé valószínű, hogy a szerszámban vagy a nyújtás következtében kialakult rendezettség „belefagy" a fóliába. *Ha megnövelték a feltekercselés sebességét (és ezzel arányosan a szerszámból kiáramló ömledék mennyiségét), erősebben orientált fóliát kaptak, és a tépőszilárdság hasonlóan változott, mint a nyújtás növelésekor: gyártásirányban csökkent, keresztirányban nőtt.* A szerszámból kiáramló ömledékek relaxációs ideje minden esetben 1 s alatt volt; az O jelű PE-LLD-é 170 °C-on 0,63 s, 200 °C-on 0,41 s, 230 °C-on 0,25 s; a B jelűé ugyanezeken a hőmérsékleteken 0,16–0,10 s, az S jelűé 0,16–0,06 s.

A dermedési vonal magasságával is módosítható a polimer tartózkodási ideje a fóliafúvás zónájában. Ha felemelik, a nyújtási zóna, a ballon felfúvása is magasabbra kerül. A dermedési vonal beállításával tehát ellensúlyozhatók a más okból megváltozott feldolgozási időtartamok. A megfigyelések szerint a feltekercselés sebességének és a dermedési vonal magasságának alig van hatása az ütő- és az átszúrási szilárdságra.

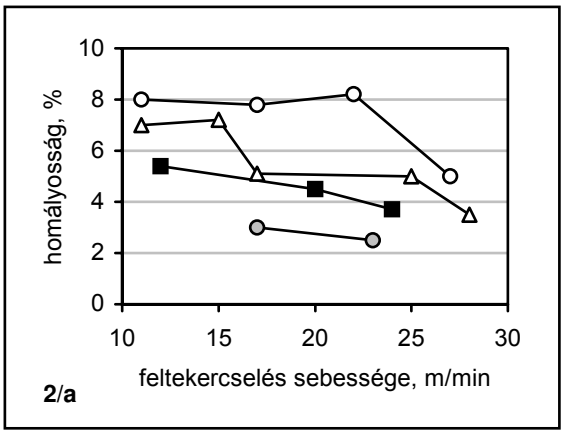
A gyártási paraméterek hatása a fólia homályosságára

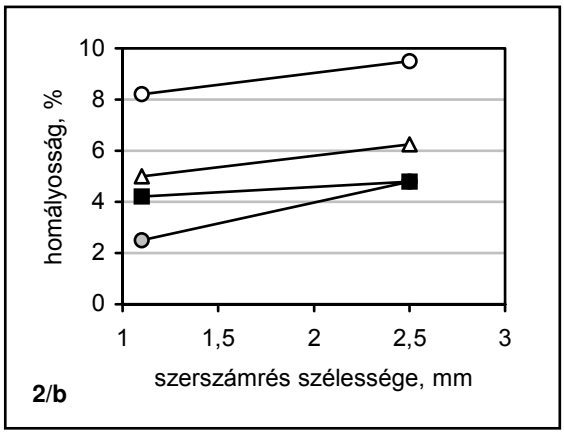
A homályosság a fóliában fellépő fényvisszaverődés és fényszórás eredménye, és elsősorban a kristályszerkezettől és az esetleges felületi hibáktól (nem kellően sima felület, ömledéktörés, „cápabőr" kialakulása) függ. A *2. ábrán* látható, hogy *a feltekercselés sebességének növelése csökkenti, a dermedési vonal felemelése növeli a homályosságot, a szerszámrés kevéssé befolyásolja azt.* A szerszámrés nem gyakorol számottevő hatást a fólia mechanikai tulajdonságaira sem *(2. táblázat)*.

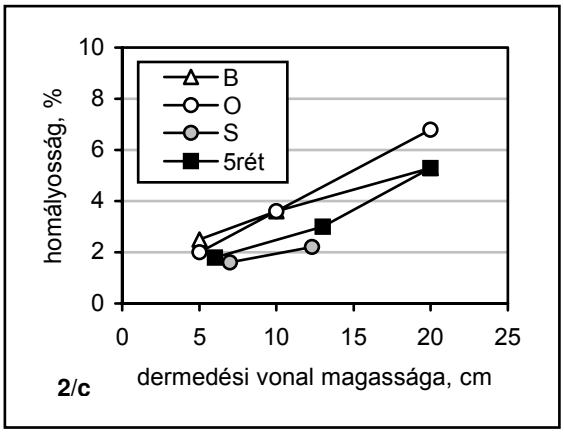
Mérni, amit mérni lehet

Amellett, hogy a feldolgozónak tudnia kell, hogyan befolyásolják a különböző paraméterek a fólia tulajdonságait, ugyanilyen *fontos, hogy* ezeket *a paramétereket folyamatosan ellenőrizzék*. A lefektetett fólia szélességét és vastagságát ma már 0,1 mm pontossággal lehet mérni. Ehhez kapacitív, radiológiai vagy optikai mérőeszközök állnak rendelkezésre. Nagyon fontos az extruder(ek)ből kiáramló anyagmennyiség – általában gravimetriás – ellenőrzése. *Többrétegű fóliáknak minden egyes rétegét külön-külön számon kell tartani.* A fóliát alkotó anyagok arányát pl. infravörös spektroszkópiával lehet ellenőrizni.

A mechanikai tulajdonságokat a gyártási folyamat alatt on-line módon nem lehet mérni, de ha a fólia és rétegeinek tömege, a nyújtási arányok és a feldolgozás egyéb körülményei állandók, csak kisebb eltérések adódhatnak. Csak laboratóriumban vizsgálhatók a termékre és a gyártó cégre jellemző különleges tulajdonságok.







2. ábra
A fóliák homályossága a feldolgozási paraméterek függvényében. (A nem változó paraméterek azonosak az 1. ábra aláírásában megadottakkal, kivéve a 2/c ábrát, amelynél a kihozatal 10 kg/h. A gyártásirányú nyújtás aránya 22.)

2. táblázat
A szerszám résszélességének hatása a fóliák tépőszilárdságára, dárdás ütőszilárdságára és átszúrással szembeni ellenállására

PE-LLD jele	Rés-szélesség	Tépőszilárdság, g/μm				Dárdás ütőszil.	Átszúrási ellenállás
		gyártásirány		keresztirány			
	mm	érték	szórás	érték	szórás	g/μm	J/mm
B	1,1	6,2	± 0,7	15,9	± 0,6	4,0	42
	2,5	4,0	± 0,3	15,2	± 0,7	3,4	39
O	1,1	14,5	± 0,6	24,6	± 0,5	14,8	57
	2,5	12,2	± 1,1	26,6	± 0,6	7,9	-
S	1,1	10,6	± 0,6	15,4	± 1,5	50,6	90
	2,5	10,8	± 1,1	17,0	± 0,5	43,2	84
5rét	1,1	12,9	± 1,1	24,4	± 0,7	19,5	75
	2,5	13,8	± 0,7	23,1	± 0,5	19,8	70

Az extruderek kihozatalán kívül az extruderekben mérni kell a csigák fordulatszámát, az egyes zónák hőmérsékletét, az ömledék hőmérsékletét és nyomását.

A fúvófejet ugyancsak különböző zónákra osztják, és mindegyiket külön mérik. A ballon átmérőjét tapogatókarokkal vagy érintésmentesen ultrahangos szenzorokkal határozzák meg, és a belső levegővel szabályozzák. Mind a külső, mind a belső levegő mennyiségét, hőmérsékletét gondos ellenőrzés alatt tartják. A fólia fektetése előtt vagy után mérik a vastagságprofilt. Ennek szabályozására a fúvófej belső kerülete mentén elhelyezett fűtőpatronok vagy a hűtőgyűrűk fúvókái (a beáramló levegő mennyisége és hőmérséklete) szolgálnak.

A ballon „lehúzása" után a laposra fektetett fóliát a tekercselőhöz vezetik. Ennek útját is több húzózónára oszták, és az egyes zónákat külön-külön ellenőrzik és szabályozzák.

A **Windmöller & Hölscher KG**-nél gyártott hétrétegű fóvia fúvásakor pl. összesen *578 on-line értéket mértek, és számos más jellemzőt számítással kaptak meg. A vastagság ellenőrzésekor egyetlen érzékelő 360 adatot küldött a ballon kerületéről. A paraméterek száma, amelyet a gépkezelő egy hétrétegű fólia fúvásakor meghatározhat, elérheti az 1000-et. A karbantartó személyzet pedig akár 40-60 ezer adatnak is utána tud nézni.*

Mivel a paraméterek hatása összefügg egymással, egyetlen hibás paraméter is veszélyeztetheti a termék minőségét. Ezért a termék gyártási paramétereit „receptekben" tárolják. Ismételt gyártáskor ezt a „receptúrát" hívják elő és táplálják be a gépsorba.

Ha a gyártás alatt mégis hibás termék jön le a gépről, annak okát meg kell keresni. Leggyakoribb ok a hőmérséklet-ingadozás, az alapanyagok minőségének vagy arányának megváltozása. Ez a nagyszámú adatból viszonylag könnyen kideríthető.

Egy hétrétegű fólia gyártásakor pl. azt észlelték, hogy a fólia szélessége 4 perces periódusokban 1,207–1,211 mm között változott. A folyamatparaméterek elemzése alapján megállapították, hogy a külső levegő hőmérséklete ugyancsak 4 perces periódusokban 1,5 °C-on belül ingadozott. Ennek megszüntetése után a fólia ismét egyenletes szélességben került rá a tekercselőre.

Összeállította: Pál Károlyné

Elkoun, S.; Huneault, M. A. stb.: LLDPE-based mono- and multilayer blown films: effect of processing parameters on properties. = Polymer Engineering and Sciemce, 45. k. 9. sz. 2005. p. 1214–1221.
Backmann, M.: Messen, was messbar ist. = Plastverarbeiter, 57. k. 2. sz. 2006. p. 78–79.

Egyéb irodalom

Blown film extrusion's future ballons. (Az extrúziós fúvás jövője.) = Modern Plastics World Encyclopedia, 2005. p. 92–94.