

Termelékenység-növelés a fűjt fólia gyártásában

A fóliafűvésznél az ömledéktörés megakadályozására fluorpolimereket (PPA) adagolnak, amelyek azonban kölcsönhatásba lépnek a többi adalékanyaggal. Egy kísérletsorozatban a PPA, HALS stabilizátorok és tapadásgátlók egymásra hatását tanulmányozták különböző feldolgozási paraméterek mellett. Általános szabály, hogy az extrudálás hőmérsékletének csökkentése és a kihozatali sebesség növelése maximalizálja a PPA hatásosságát.

Tárgyszavak: fóliafűvés; ömledéktörés; fluorpolimerek; tapadásgátló adalékok; HALS vegyületek.

A fluortartalmú polimer feldolgozási adalékanyagokat (PPA) széleskörűen használják az extrudált poliolefin tulajdonságainak javítására. *A polimerek egyik jól ismert feldolgozási hibajelensége az ömledéktörés, amelyet általában cápabőrnek is neveznek.* A PPA anyagokat gyakran használják arra, hogy megakadályozzák a cápabőr keletkezését.

A fluorpolimer alapú PPA adalékok a szerszámfal felületének bevonásával, „kondicionálásával” akadályozzák meg vagy csökkentik a cápabőrös ömledéktörést, vagyis a kialakított fluorpolimer réteg csökkenti a súrlódást a polimer-fém határfelületen, és az ömledék redukált feszültséggel szinte továbbcsúszik a szerszámfal mellett. A PPA bevonat az ömledéksebesség-profil különbségeit is csökkenti. Ez mérsékli a csúszás-tapadás jelenség kialakulását a szerszámon belül és az extrudátum felületének gyorsulását a szerszámból való kilépéskor, ezáltal késlelteti az ömledéktörés kialakulását.

Számos vizsgálattal tanulmányozták, hogy a *tapadásgátlók* milyen hatást fejtenek ki a PPA teljesítményére. Megállapították, hogy ez függ a részecskemérettől, a felület nagyságától és a tapadásgátló felületkezelésétől. Általánosan elfogadott, hogy a tapadásgátló kétféle módon hat a PPA működésére: egyfelől a fluorpolimer adszorbeálódik a szerves tapadásgátló részecskére, így az megakadályozza, hogy a PPA hatékonyan bevonja a szerszám felületét; másfelől a szerves részecskék koptatják a fluorpolimer-réteget.

A *HALS vegyületek* is hatnak a PPA-ra, ugyanis potenciális reakcióképesség alakul ki a HALS és a PPA között, és eközben a HALS és a PPA „versenyt fut”, hogy melyik tapadjon a szerszám felületére. A korábbi kísérleti munkák azt mutatták, hogy a negatív hatások csökkenthetők az adalékanyagok megfelelő kiválasztásával és a feldolgozási folyamat optimalizálásával.

Az extrudálás jellemzőinek (pl. ömledékfolyási- és nyírósebesség) a PPA-ra gyakorolt hatását is számos tanulmány vizsgálta. Megállapították, hogy az ömledékfolyási sebesség növelése extrudálásakor csökkenti azt az időt, ami ahhoz kell, hogy a PPA kondicionálja a szerszámot. A PPA cseppek migrálása az ömledékből a szerszám felületére sokkal gyorsabb a nagyobb sebességgradienseknek köszönhetően, ami kapcsolatba hozható a nagyobb nyírósebességgel.

A következőkben egy vizsgálat sorozatot ismertetünk, amelyben a PPA-HALS vegyületek kölcsönhatását, a PPA jelenlétében a hőmérséklet-nyírósebesség összefüggést és a tapadásgátlók koptató hatását tanulmányozták.

Vizsgálóberendezések és kísérleti módszerek

A kísérletekhez olyan 40 mm-es fóliafűvő extrudert használtak, amelynek hornyolt etetőszakasza, 24:1 L/D aránya és *Egan típusú* keverője volt. Első lépésként megtisztították a szerszám felületét és az extrudert a maradék anyagoktól, amihez szilícium tartalmú tisztító keveréket, majd PE-LLD-t használtak.

Először tiszta PE-LLD-t extrudáltak 30 percig, ami alatt a nyomás és az ömledék-hőmérséklet elérte az egyensúlyi állapotot, majd hozzáadták a PPA-t és egyéb adalékokat, pl. csúsztatót, HALS-t, tapadásgátlót tartalmazó száraz blendet. Ezután mérték azt az időt, amely alatt teljesen megszűnt a fólia felületén az ömledéktörés. Meghatározták az ömledéktörés százalékos előfordulását a felületen 10 perces mintavételezéssel. A mérés során folyamatosan figyelték a csigasebességet, az ömledék hőmérsékletét, ez utóbbit állandó értéken tartották, valamint biztosították az állandó kihozatalt. A feltekerceselő sebességét úgy állították be, hogy a fóliák névleges vastagsága minden esetben 1 mm legyen. Adatokat gyűjtöttek a PPA bevonás idejéről, a gát ömledéknyomásáról és az ömledéktörés megszüntetéséhez szükséges összes PPA mennyiségéről. Ez utóbbi tulajdonképpen az anyag hatékonyságát mutatja.

A HALS, a hőmérséklet és a nyírósebesség hatása

A kísérletekhez használt alapanyag egy 0,9 g/10 min folyásindexű (190°C/2,16 kg), 0,918 g/cm³ sűrűségű hexén-kopolimer PE-LLD volt. Mindegyik receptúra tartalmazott 4000 ppm tapadásgátlót (bevont talkum) 50%-os PE-LLD mesterkeverék formájában. A három HALS vegyület *Chimassorb 944* (HALS-A), *Cyasorb UV 3529* (HALS-B) és *Uvinul 5050H* (HALS-C) típusú volt, mindhárom anyag koncentrációja a fóliában 2000 ppm volt 10%-os PE-LLD mesterkeverékben. A PPA-t (*Dynamar FX 9614*) 3%-os PE-LLD (2,0 folyásindexű, 0,918 g/cm³ sűrűségű, 1-butén kopolimer) koncentrátumban adagolták.

A vizsgálat elején az *FX 9614* koncentrációja 100 ppm volt. Amikor az ömledéktörés 60 perc extrudálás után is megmaradt, a koncentrációt 200 ppm-re növelték. Ha további 60 perc elteltével az ömledéktörés még mindig jelentkezett, a PPA tartalmat 300 ppm-re emelték. A kísérleti munkát az ömledéktörés megszűnéséig folytatták.

A kísérleti eredményeket az 1. táblázat foglalja össze. Az ömledéktörés megszüntetéséhez szükséges PPA mennyisége 0,55–2,65 gramm közötti. A táblázatból kitűnik, hogy a nyírósebesség jelentős hatással van a PPA teljesítményére. Ez megegyezik a korábbi irodalmi adatokkal, ahol a nagyobb nyírósebesség az ömledéktörés gyorsabb megszűnését és a PPA jobb hatékonyságát eredményezte. Így azok a tényezők, amelyek nagyobb extrúziós nyírósebességet okoznak, mint pl. a növelt kihozatal és a szűkebb szerszámrés, javítani tudják a PPA teljesítményét.

1. táblázat

HALS és PPA kölcsönhatás vizsgálatának eredményei

HALS	Látszólagos nyírósebesség s ⁻¹	Ömledék-hőmérséklet °C	Ömledéktörés megszűnéséhez szükséges idő min.	Gát nyomáscsökkenés %	Ömledéktörés megszűnéséhez szükséges PPA mennyiség gramm
–	150	193	70	13,8	1,59
–	150	232	74	5,4	1,72
–	400	193	42	23,1	0,55
–	400	232	54	18,7	0,70
HALS-A	150	193	96	4,7	2,59
HALS-A	150	232	177	0,8	6,77
HALS-A	400	193	52	7,6	0,67
HALS-A	400	232	88	7,9	1,48
HALS-B	150	193	97	11,1	2,65
HALS-B	150	232	97	9,1	2,63
HALS-B	400	193	53	19,6	0,67
HALS-B	400	232	68	19,6	0,98
HALS-C	150	193	93	5,8	2,45
HALS-C	150	232	79	2,6	1,90
HALS-C	400	193	52	17,1	0,68
HALS-C	400	232	56	12,2	1,09

Kiseb nyírósebességeknél több PPA szükséges az ömledéktörés megszüntetéséhez, mint nagyobb nyírásnál. Kis nyírás és hőmérséklet esetén az összes HALS tartalmú anyag csökkenti a PPA hatékonyságát a HALS nélküli anyaghoz képest, viszont csak nagyon kis különbség mutatkozott az egyes HALS típusok között. Ugyanakkor kis nyírásnál és nagy hőmérsékleten már megfigyelhető volt a HALS vegyületek különböző hatása. *A HALS-A csökkentette leginkább a PPA teljesítményét a HALS-B és HALS-C-hez viszonyítva.*

Nagy nyírásnál és alacsony hőmérsékleten az egyes HALS típusoknak a PPA teljesítményére gyakorolt hatása között nagyon kicsi a különbség, míg nagy nyírásnál és

magas hőmérsékleten a nagyobb nyírósebesség általában javítja a PPA hatékonyságát, mialatt a HALS típusok között csak jelentéktelen a különbség, amit a magasabb extrudálási hőmérsékletnek tulajdonítanak. A HALS-A mutatja a legerősebb kölcsönhatást a megemelt hőmérsékleteken, jóllehet ez sokkal kisebb, mint az alacsonyabb nyírósebességnél.

Tapadásgátló hatásának vizsgálata

A nyírófeszültség közvetlen kapcsolatban áll az extrudálás során a hőmérséklettel és a nyírósebességgel. Ahogy a polietilén ömledék-hőmérséklete nő, úgy csökken a nyírófeszültség. Ellenben, ha a nyírósebesség nő, akkor a nyírófeszültség is. Mivel az ömledék-hőmérséklet, a nyírófeszültség és a nyírósebesség kölcsönösen összefügg, ezért a feldolgozási paramétereket a kísérletekhez úgy kell megválasztani, hogy a feszültség azonos legyen.

A feldolgozási paraméterek meghatározásához a mPE-LLD alapanyagot reológiai vizsgálatoknak vetették alá (dinamikus mechanikai analízis párhuzamos lapú reométerrel). Meghatározták a komplex viszkozitást, ami közelebb áll a látszólagos viszkozitáshoz, mint az egyszerű nyírási adatok. Arrhenius egyenlet segítségével kiszámolták a folyási aktiválási energiát.

Az összes vizsgálatot azonos szerszámgeometriával végezték, hogy a nyírósebességet csak a kihozatali sebességgel lehessen szabályozni. A szerszámrés szélessége 0,91 mm, a hossz-rés arány 10 volt. A kihozatal 5,5 kg/h a legkisebb nyírósebességnél, és 12 kg/h a legnagyobbánál. Három hőmérsékletet állítottak be: 182, 207 és 232°C-t.

Az alapanyag 1,0 g/10 min. folyásindexű (190°C/2,16 kg), 0,918 g/cm³ sűrűségű metallocénes PE-LLD (hexén-kopolimer) volt. A fóliareceptúrák 7500 ppm bevonat nélküli talkumot 60%-os PE-LLD mesterkeverék, és 1500 ppm csúsztatót (5%-os PE-LLD mesterkeverék formájában) tartalmaztak. A PPA feldolgozási adalékokat (*Dynamar FX 5920A* és *9613*) (3%-os PE-LLD mesterkeverékként) 1200 ppm koncentrációban adagolták.

A kísérletek során vizsgálták az ömledéktörés megszűnéséhez szükséges időt és PPA mennyiséget. Figyelték az ömledéknyomás alakulását a gátnál. A regressziós analízishez *Minitab statisztikai szoftvert* használtak.

Az ömledéktörés megszüntetéséhez szükséges PPA mennyiségeket a 2. táblázat foglalja össze.

Ahogy várható volt, a gátnál az ömledéknyomás nő a nyírósebességgel és csökken a hőmérséklet emelkedésével, értékei viszonylag állandók az adott feldolgozási körülmények között. Az ömledéktörés megszüntetéséhez szükséges időknél csak nagyon kis különbség mutatkozott az *FX 5920A* és *FX 9613* PPA anyagok között. Átlagban az eltérés az adott feldolgozási körülmények között kevesebb, mint 15 perc volt.

A 2. táblázat alapján megállapítható, hogy az ömledéktörés megszűnéséig eltelt idő erősen függ a feldolgozási jellemzőktől. Ez az időintervallum a vizsgálatok során 50–147 perc volt. Mind a hőmérséklet, mind az ömledék nyírási sebessége jelen-

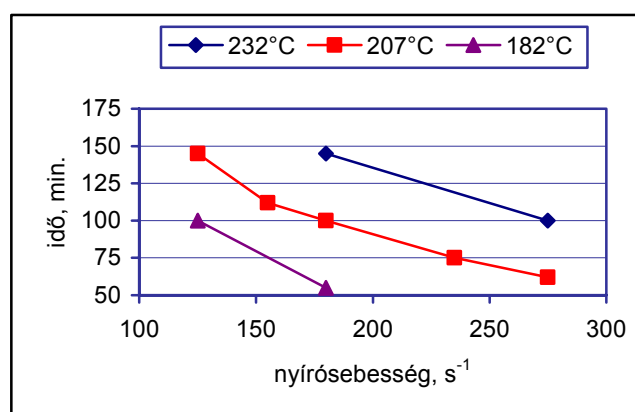
tős hatással van a PPA teljesítményére. Az előbbi csökkenésével és az utóbbi növelésével rövidül az ömledéktörés megszűnéséig eltelt idő. *A PPA bevonás sebessége gyorsabb nagyobb nyírásnál és alacsonyabb hőmérsékleten, ami azt mutatja, hogy a PPA teljesítményére a nyírófeszültségnek és az ömledékviszkozitásnak van hatása (1. ábra).*

2. táblázat

Az ömledéktörés megszüntetéséhez szükséges PPA mennyiségek

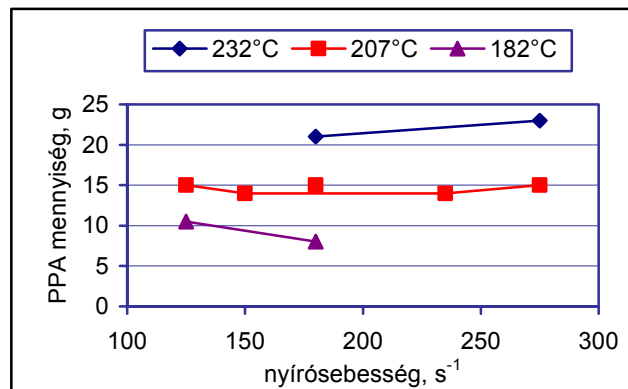
Hőmérséklet °C	Látszólagos nyírósebesség s^{-1}	Gát ömledéknyomás nulla időpontban* MPa		Ömledéktörés megszüntetéséhez szükséges PPA mennyiség g		Ömledéktörés megszüntetéséhez szükséges idő min.	
		FX 5920A 1200 ppm	FX 9613 1200 ppm	FX 5920A 1200 ppm	FX 9613 1200 ppm	FX 5920A 1200 ppm	FX 9613 1200 ppm
182	125	16,8	17,1	9,29	11,38	91	110
182	180	19,7	20,3	7,10	7,98	50	56
207	125	14,1	14,7	13,57	15,44	130	147
207	150	15,1	15,4	15,50	12,91	126	104
207	180	17,2	17,4	15,20	15,36	101	102
207	232	19,5	19,7	12,93	14,79	67	76
207	275	21,4	21,9	13,85	15,29	61	67
232	180	13,5	14,2	22,50	20,44	147	134
232	275	18,0	17,9	22,26	16,49	96	72

Megjegyzés: nulla időpont = a PPA beadagolás előtti időpont.



1. ábra Az ömledéktörés megszűnéséig eltelt idő a nyírósebesség függvényében különböző hőmérsékleteken

A különböző feldolgozási beállítások jelentős különbséget okozhatnak a felhasznált PPA mennyiségében (2. ábra). A PPA hatékonyságára erősen kihat az extrudálás hőmérséklete, az *alacsonyabb hőmérséklet jobb teljesítményt eredményez*. Ugyanakkor a nyírósebesség növelése csak kis mértékben (vagy lényegében nem) volt hatással erre a tényezőre. Az analízisek azt is jelzik, hogy a PPA bevonás hatékonysága nemcsak a nyírófeszültségtől függ a PE-LLD extrudálásakor, hanem más tényezőktől is. Ez lehet pl. az, hogy a kísérleti receptúrák mindegyike tartalmazott tapadásgátlót, valamint, hogy a polimer feldolgozási adalék ömledékreológiája különbözik a PE-mLLD reológiájától.



2. ábra Az ömledéktörés megszüntetéséhez szükséges PPA mennyisége a nyírósebesség függvényében különböző hőmérsékleteken

PPA dekoncionálási kísérletek

A PPA eltávolítását a tapadásgátló koptató hatása gyorsítja. Ezt a folyamatot nevezik „dekoncionálásnak”, és ezzel lehetővé válik a tapadásgátló koptató hatásának közelebbi vizsgálata. A dekoncionálási kísérletekhez használt anyagok az alábbiak voltak: mPE-LLD (a korábbi vizsgálatoknál is használt), 1500 ppm csúszató, 7500 ppm tapadásgátló, 1200 ppm *FX 5920A*. A kihozatal (7,9 kg/h) és a nyírósebesség (180 s⁻¹) állandó volt, csak az extrudálási hőmérséklet változott: 182, 207 és 232 °C-ra állították be. A vizsgálatok során először az PPA-val teljesen megszüntették az ömledéktörést, majd a PPA-t eltávolították a receptúrából, és a fólia extrudálást addig folytatták, míg az ömledéktörés újból 100%-ig megjelent, és az extrudálási nyomásértékek visszatértek a PPA adagolását megelőző szintre.

Az eredményeket a 3. táblázat foglalja össze, amelyből két eltérő hatás olvasható ki: 1) a PPA kondicionálási idő csökkent alacsonyabb hőmérsékleten, és 2) a PPA leggyorsabban magasabb hőmérsékleteken távolítható el. A gyorsabb kondicionálás kisebb hőmérsékleteken követi a hőmérséklet-nyírósebesség modellt a PPA teljesítményére. A nagyobb feszültség, amely alacsonyabb hőmérsékleten és nagyobb nyírósebességnél fordul elő, elősegíti a PPA migrációját és adhézióját a szerszámfalhoz. Bár a polietilén koptató hatása alacsonyabb hőmérsékleteken nagyobb, a PPA eltávolításához szükséges idő sokkal hosszabb.

A dekoncionálási kísérletek eredményei

Ömledék-hőmérséklet °C	PPA kondicionálási idő min.	PPA dekoncionálási idő min.
182	50	290
207	110	190
232	150	160

Az extrudálási hőmérsékletek jelentős hatással vannak az mPE-LLD és a PPA reológiájára, viszont nem befolyásolják a szerves tapadásgátlók folyási tulajdonságait. A magasabb hőmérsékletek kisebb feszültségeket, így kisebb koptatóerőket eredményeznek, és hatással vannak a PPA ömledéviszkozitására is, ami módosíthatja a szerszámfalhoz való tapadását, főleg koptató adalékanyagok, mint pl. tapadásgátlók jelenlétében. Valószínűleg a fluorpolimer viszkozitásának csökkenése emelt hőmérsékleten elősegíti a PPA koptatással való eltávolítását.

Összefoglalás

A kísérleti eredmények azt mutatják, hogy a hőmérséklet, a nyírósebesség és az adalékanyagok kölcsönhatásának típusa jelentősen befolyásolja a PPA bevonás folyamatát. A hőmérséklet szerepe főleg azoknál a receptúráknál fontos, amelyek olyan adalékokat tartalmaznak, amelyek befolyásolják a PPA bevonást, mint pl. gátolt amin fénystabilizátorok és tapadásgátlók. Hatással van továbbá a reaktivitás fokára (HALS-PPA kölcsönhatás esetében) és a PPA kopás sebességére (tapadásgátlóval való kölcsönhatás esetén). A nyírósebesség kihat a PPA teljesítményére főleg olyan körülmények között, ahol a kölcsönhatás módja a szerszámfalhoz való tapadást módosítja, amint az megfigyelhető volt a HALS vegyületekkel.

Az PE-LLD ömledék reológiája fontos tényező a PPA bevonás kinetikájában, mivel a bevonási idő nagyobb nyírásoknál csökkent. Emellett a PPA folyási tulajdonságai is kihatnak a bevonás folyamatára. A PPA-tapadásgátlók kölcsönhatásai új megvilágításba kerültek ebben az összefüggésben. A PPA viszkozitásának változása az extrudálás hőmérsékletével módosíthatja a PPA ellenállását a koptatással szemben, így a PPA teljes hatékonyságát is.

A vizsgálatok megmutatták, hogy a fóliagyártók a segédanyagok maximális hatékonyságát a feldolgozási körülmények és az adalékanyag csomagok gondos kiválasztásával érhetik el. Általános szabály, hogy az extrudálás hőmérsékletének csökkentése és a kihozatali sebesség növelése maximalizálja a PPA hatásosságát.

Összeállította: Dr. Lehoczki László

Neumann, P.: Enhancing productivity in blown film: a new perspective on additive interactions and optimizing polymer processing additive efficiency through process parameters = Dynamar Polymer Processing Additives, 36. sz. p. 1–14.