

JOACHIM STASIEK

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników
ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 87-100 Toruń
e-mail: j.stasiek@impib.pl

Wpływ warunków wytłaczania z rozdmuchiowaniem folii polietylenowej na zmianę niektórych jej właściwości^{*)}

Streszczenie — Omówiono podstawowe zagadnienia związane z degradacją tworzywa polimerowego (w szczególności polietylenu) zachodzącą w procesie wytłaczania folii. Przedmiotem badań własnych były różne handlowe odmiany PE-LD i PE-LLD przetwarzane z wykorzystaniem doświadczalnej linii technologicznej wytłaczania z rozdmuchiowaniem. Podatność tworzywa na degradację oceniano na podstawie zmian wartości wskaźnika szybkości płynięcia (*MFR*), czasu indukcji utleniania (*OIT*) oraz przebiegu termogramów DSC. Określono wpływ wybranych elementów intensywnego mieszania lub ścinania ślimaka, a także warunków wytłaczania (normalnych bądź ekstremalnych, w zależności od rodzaju końcówki mieszającej, stopnia zasypu układu uplastyczniającego i wysokości szczeliny ścinającej) na stopień degradacji polietylenu powodującej zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego, a w efekcie zmianę właściwości mechanicznych folii, zwłaszcza pogorszenie wytrzymałości na rozciąganie. Określono poziom migracji globalnej substancji z folii do płynów modelowych imitujących żywność stwierdzając, że wpływ stopnia degradacji PE na poziom migracji jest nieistotny.

Słowa kluczowe: wytłaczanie z rozdmuchiowaniem, polietylen, folie, opakowania żywności, degradacja, właściwości użytkowe.

THE INFLUENCE OF THE CONDITIONS OF BLOWING EXTRUSION OF POLYETHYLENE FILM ON THE CHANGES OF SOME ITS PROPERTIES

Summary — The fundamental problems related to polymer (especially polyethylene) degradation, going during extrusion of the film, are discussed. Various commercial PE-LD and PE-LLD grades, processed in experimental technological line of blowing extrusion (Fig. 1), were the subjects of own investigations. Polymer degradability was evaluated on the basis of melt flow rate (*MFR*) changes, oxidation induction time (*OIT*) and DSC thermograms (Table 2). The effects of selected elements of intensive mixing or shear of a screw (Fig. 2) as well as extrusion conditions (normal or extreme ones, dependently on the type of mixing tip, shot degree of plasticizing system and shearing slot height on the degree of polyethylene degradation were determined. Degradation causes lowering of polymer molecular weight what results in changes of mechanical properties of the film especially deterioration of tensile strength (Table 3 and 4). The levels of total migration of the substances from the films to model liquids mimicking the food were determined (Table 3). It was found that the effect of PE degradation degree on migration level was insignificant.

Key words: blowing extrusion, polyethylene, films, food packaging, degradation, functional properties.

WPŁYW DEGRADACJI TWORZYWA NA WŁAŚCIWOŚCI WYTŁACZANEGO WYTWORU

Pod wpływem czynników fizycznych (np. ciepła lub naprężeń ścinających) i chemicznych (np. tlenu bądź wody) w tworzywie polimerowym zachodzą nieodwracalne przemiany strukturalne powodujące zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego (degradację) lub zmianę składu chemicznego (destrukcję). Procesom przetwarzania two-

rzywa [1–6] towarzyszy w związku z tym degradacja mechaniczna wywołana przez naprężenia ścinające oraz destrukcję ciepło-utleniającą pod wpływem oddziaływania ciepła i środowiska (tlenu z powietrza).

We współczesnych wytłaczarkach strumień ciepła generowany wskutek tarcia tworzywa polimerowego w układzie uplastyczniającym w większości procesów wytłaczania — zwłaszcza w wytłaczarkach szybkoobrotowych, zwanych też autotermicznymi i charakteryzujących się dużą wydajnością oraz znacznymi wartościami szybkości ścinania — jest wystarczający do podtrzymywania przebiegu tego procesu (tzn. proces wytłaczania jest prowadzony autotermicznie) (tabela 1). Występują

^{*)} Artykuł opiera się na treści referatu przedstawionego w ramach XII Profesorskich Warsztatów Naukowych „Przetwórstwo tworzyw polimerowych” Toruń—Bachotek, 4–6 czerwca 2007 r.

jednak przy tym problemy z uzyskaniem odpowiedniej intensywności przebiegu strumienia ciepła generowanego w tworzywie wzdłuż układu uplastyczniającego i głowicy wytaczarskiej, co powoduje miejscowe przegrzewanie przetwarzanego materiału a nawet jego degradację pogarszającą jakość wytworu [8—15].

T a b e l a 1. Podstawowa charakterystyka powszechnie stosowanych wyltaczarek jednoślindakowych ze ślindakiem średnicy 75 mm [5—12]

T a b l e 1. Basic characteristics of commonly used single-screw extruders with screw diameter 75 mm [5—12, 25]

Czynniki charakteryzujące wyltaczarkę	Typ wyltaczarki jednoślindakowej	
	klasyczna	autotermiczna
Ślindak		
Stosunek długości części roboczej do średnicy zewnętrznej, L/D	25÷36 (10÷12) ^{a)}	25÷36 (10÷12) ^{a)}
Głębokość kanału, mm		
Maksymalna szybkość obrotowa, s^{-1} , (min ⁻¹)	3 (180)	13,3 (800)
Maksymalna prędkość obwodowa, m/s	0,7	3,1
Układ napędu ślindaków:		
Moc, kW	120	320
Moment napędowy ślindaka, Nm	5700	4100
Szybkość ścinania tworzywa, s^{-1}		
— kanał ślindaka	do 70	do 300
— szczeliny elementów ścinających ślindaka	do 1400	do 6200
Wydajność wyltaczania, kg/h		
PP (rury, folia)	350 (rury)	do 1500 (folia)
PE-HD (rury)	460	600
PS (folia)	380	do 2000

^{a)} Głębokość kanału na końcu strefy zasilania ślindaka.

Czynniki determinujące w procesie wyltaczania stopień degradacji tworzywa pod wpływem bądź oddziaływań mechaniczno-cieplnych, bądź też czynników chemicznych to m.in. [1—7, 16]:

- lokalne wartości temperatury i jej rozkład wzdłuż układu uplastyczniającego i głowicy;
- intensywność odkształcania i czas przebywania tworzywa w układzie uplastyczniającym;
- obecność w układzie uplastyczniającym tlenu oraz innych czynników chemicznych;
- skład środków pomocniczych, w tym stabilizatorów, np. przeciwutleniaczy.

Wpływ pierwszych dwóch z wymienionych czynników na degradację tworzywa w sposób istotny zależy od rozwiązania konstrukcyjnego układu uplastyczniającego i głowicy oraz warunków prowadzenia procesu wyltaczania, natomiast na czynnik kolejny, np. na obecność tlenu, można wpływać dzięki zastosowaniu atmosfery obojętnej w zasobniku układu uplastyczniającego, tak jak np. w procesie wyltaczania z granulowaniem po-

lipropylenu w postaci proszku. Ostatni spośród powyższych czynników — oddziaływanie środków pomocniczych na degradację — nie będzie uwzględniany w dalszym tekście dotyczącym badań własnych.

Jednym z najbardziej rozpowszechnionych tworzyw polimerowych — często stosowanym jako materiał opakowaniowy używany do kontaktu z żywnością — jest polietylen (PE). Szczegółowe badanie degradacji różnych odmian polietylenu podczas ich wyltaczania z powlekaniami materiałów opakowaniowych przeprowadzono w szwedzkiej firmie Tetra Pak (Lund) pod kierunkiem T. Andersson [17]. W procesie tym PE uplastyczniony w wyltaczance do wysokiej temperatury (280—325 °C) wypływa z głowicy szczelinowej na powlekany materiał. Tak intensywnie uplastyczniane tworzywo ulega dość znacznej degradacji, w tym utlenianiu, co powoduje m.in. jego dobrą adhezję do powlekanego materiału.

Celem pracy przedstawionej w niniejszym artykule była ocena stopnia degradacji polietylenu w procesie wyltaczania z rozdmuchiowaniem folii przeznaczonych do kontaktu z żywnością, zwłaszcza w krytycznych warunkach wyltaczania zmieniających właściwości tworzywa. Takie ekstremalne parametry wyltaczania folii uzyskano wskutek jednoczesnego zastosowania końcówki intensywnego ścinania ślindaka i niecałkowitego zasypu układu uplastyczniającego. W efekcie prowadziło to do dużej szybkości ścinania tworzywa w połączeniu z przedłużonym czasem jego przebywania w układzie uplastyczniającym. Istotne lokalne przegrzewania tworzywa występują przy tym w strefie intensywnego uplastyczniania materiału, na długości elementów ścinających ślindaka [18]; jest to spowodowane małą wartością współczynnika przewodzenia ciepła PE w stanie stopionym, mniejszą niż w przypadku tworzywa w stanie stałym [2, 19].

Dalszy cel pracy stanowiła też ocena migracji z folii do żywności niezidentyfikowanych substancji, które utworzyły się m.in. w procesie degradacji tworzywa. Uwzględnia się przy tym wymagania zawarte w Dyrektywie Komisji Europejskiej 2002/72/WE w sprawie materiałów i wytworów z tworzyw przeznaczonych do kontaktu ze środkami spożywczymi [20]. Dyrektywę tę wdraża w naszym kraju stosowne rozporządzenie Ministra Zdrowia z 2004 r. [21].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Do badań użyto kilku odmian polietylenu w postaci granulatu przeznaczonego do wyltaczania z rozdmuchiowaniem folii i jest on dopuszczony do kontaktu z żywnością. Stosowano następujące odmiany polimeru:

- a) PE-LD o nazwie handlowej „Malen” o symbolu GGNX, 18-D003; $MFR_{(190;2,16)} = 0,3$ g/10 min, gęstość 921 kg/m³, tworzywo nie zawiera przeciwutleniaczy;

b) PE-LD o symbolu FGNX, 23-D022; $MFR_{(190; 2,16)} = 1,6$ — $2,5$ g/10 min, gęstość 925 kg/m^3 , tworzywo nie zawiera przeciwutleniaczy;

c) PE-LLD o symbolu ExxonMobil LL 1001 XV (komonomer 1-buten); $MFR_{(190; 2,16)} = 1$ g/10 min, gęstość 918 kg/m^3 , tworzywo zawiera stabilizator cieplny;

d) PE-LLD o symbolu Innovex LL 0209AA (komonomer 1-buten); $MFR_{(190; 2,16)} = 0,9$ g/10 min, gęstość 920 kg/m^3 , tworzywo nie zawiera składników dodatkowych;

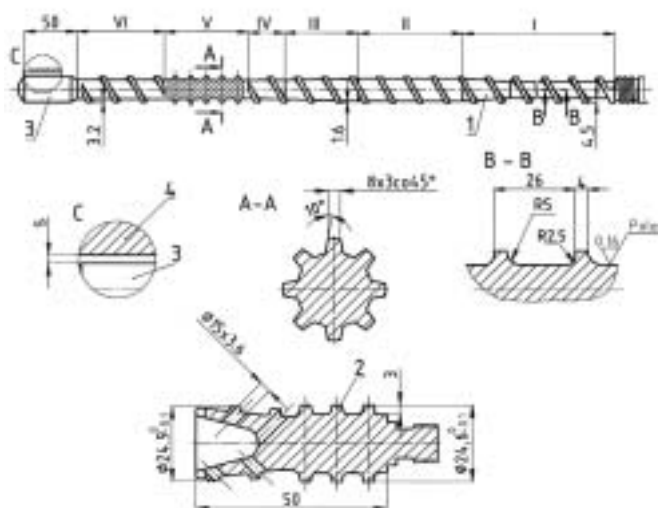
e) PE-HD o symbolu Liten FB 29; $MFR_{(190; 2,16)} = 0,15$ g/10 min, gęstość 951 kg/m^3 , tworzywo jest kopolimerem.

Linia technologiczna i przygotowanie próbek folii

Badania przeprowadzono w Instytucie Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych „Metalchem” w Toruniu, wykorzystując doświadczalną linię technologiczną wytłaczania z rozdmuchiwanym swobodnym pionowo w górę (rys. 1); jej podstawowym elementem składowym jest wytłaczarka jednoślindakowa W-30D (1), o sto-



Rys. 1. Linia technologiczna wytłaczania z rozdmuchiwanym folii: 1 — wytłaczarka, 2 — głowica, 3 — pierścień chłodzący, 4 — układ pomiaru grubości folii, 5 — kosz stabilizujący, 6 — urządzenie odbierające folię, 7 — urządzenie nawijające
Fig. 1. Technological line of blowing extrusion of the film: 1 — extruder, 2 — head, 3 — cooling ring, 4 — measuring system of film thickness, 5 — stabilizing basket, 6 — film collecting system, 7 — wind-up reel



Rys. 2. Elementy geometryczne ślimaka; strefy ślimaka (1): I — zasilenie, II — sprężanie, III — uplastycznianie, IV — rozprężanie, V — mieszanie, VI — dozowanie, 2 — końcówka intensywnego mieszania, 3 — końcówka intensywnego ścinania, 4 — cylinder, s — wysokość szczeliny ścinającej
Fig. 2. Geometrical screw elements; screw zones (1): I — feeding zone, II — compression zone, III — plasticizing zone, IV — decompression zone, V — mixing zone, VI — metering zone, 2 — intensive mixing tip, 3 — intensive shearing tip, 4 — cylinder, s — shearing slot height

sunku części roboczej ślimaka do jego średnicy $L/D = 30$. Wytłaczarkę wyposażono w silnik prądu stałego o mocy 4 kW i maksymalnej szybkości obrotowej $3,5 \text{ s}^{-1}$ oraz w układ tyrystorowy umożliwiający bezstopniową regulację szybkości obrotowej ślimaka. Cylinder w strefie zasypu i zasilania układu uplastyczniającego wytłaczarki nie miał rowków. Dodatkowo w linii znajdują się: głowica wytłaczarska kątowa (2) oraz urządzenia nadmuchiująco-chłodzące, spłaszczające, odbierające i nawijające folię.

Ślimak (rys. 2) ma konstrukcję umożliwiającą zmianę elementu intensywnego mieszania lub ścinania zamontowanego w końcowej części ślimaka. Kończówki intensywnego ścinania pozwalają na uzyskanie zróżnicowanej wysokości s szczeliny ($s = 0,3$ lub $0,5$ mm) między walcową powierzchnią zewnętrzną pierścienia a powierzchnią wewnętrzną cylindra wytłaczarki (rys. 2, szczegół C).

Kątowa głowica wytłaczarska do wytłaczania z rozdmuchiwanym folii ma dyszę pierścieniową średnicy 50 mm i szerokości 0,8 mm. Nad dyszą jest ustawiony pierścień do ochładzania folii. Powietrze rozdmuchujące i chłodzące folię doprowadza wentylator. Rozdmuchana (stopień rozdmuchania ok. 1:3), ochłodzona i spłaszczona folia zostaje wprowadzona pomiędzy dwa walce i następnie nawijana w urządzeniu nawijającym.

Warunki wytłaczania folii były następujące: temperatura stref cylindra i głowicy — PE-LD 170—180 °C, PE-HD 180—200 °C natomiast szybkość obrotową ślima-

ka ustalano każdorazowo z uwzględnieniem rodzaju końcówki ślimaka oraz zakładanej wydajności procesu.

Po uzyskaniu wymaganych wartości temperatury cylindra i głowicy uruchamiano silnik wycłaczarki a także urządzenia nadmuchująco-chłodzące oraz odbierające i rozpoczynano proces wycłaczania z rozdmuchiwaniami. W ciągu 30 min następowała stabilizacja cieplna wycłaczarki jak również całego procesu wycłaczania z rozdmuchiwaniami, tzn. stopień rozciągnięcia folii w kierunku wzdłużnym i poprzecznym nie ulegał już zmianie. Po ustabilizowaniu cieplnym procesu przystępowano do pomiarów czynników badanych.

W celu zwiększenia oddziaływań mechaniczno-cieplnych na wycłaczone tworzywo, badania procesu wycłaczania realizowano w warunkach zarówno pełnego, jak i niepełnego zasypu tworzywem układu uplastyczniającego w jego strefie zasilania. W tym ostatnim przypadku wycłaczarkę ze ślimakiem i końcówką intensywnego ścinania zasilano tworzywem za pomocą dozownika objętościowego ze stałą wydajnością 5 kg/h. W wyniku tak realizowanego procesu wycłaczania uzyskiwano jednocześnie dużą szybkość ścinania i przedłużony czas przebywania tworzywa w układzie uplastyczniającym.

Metody badań

— Wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie względne przy maksymalnym naprężeniu rozciągającym określano z zastosowaniem maszyny wytrzymałościowej TIRAtest 27025 firmy TIRA GmbH Schalkau, Niemcy. Prędkość przesuwu szczęk maszyny wynosiła 50 mm/min (według PN-EN ISO 527:1996, wiasełka typu 1A).

— Masowy wskaźnik szybkości płynięcia (*MFR*) wyznaczano w temp. 190 °C wg PN-EN ISO 1133 z zastosowaniem plastomeru obciążnikowego typu LMI 4003 firmy Dynisco, USA.

— Metodą STA (jednoczesna analiza DSC i TG) przy użyciu analizatora STA 625 firmy Polymer Labs. określano temperaturę topnienia i obliczano stopień krystaliczności zgodnie z PN-EN ISO 11357-1:2002 oraz ISO 11357-3:1999. Poza tym metodą DSC określano czas indukcji utleniania (*OIT*), który oznaczano zgodnie z PN-EN 728:1999.

— Do oceny powstawania wiązań chemicznych w badanych foliach wykorzystano spektrofotometr Genesis Series FT-IR firmy Mattson. Próbkę rozpuszczano w ksylenie i odwirowywano. Stopień usieciowania PE w foliach określano zgodnie z PN-EN 579:2001 metodą ekstrakcji rozpuszczalnikiem.

— Do oceny rozkładu ciężaru cząsteczkowego próbek posłużono się metodą chromatografii żelowej GPC (w Instytucie Chemii Uniwersytetu Opolskiego). Próbkę rozpuszczano w 1,2,4-trichlorobenzenu z dodatkiem stabilizatora Santanox-R w temp. 135 °C przez 6 h (PE-LLD) lub 24 h (PE-HD). Analizę prowadzono w apa-

racie Alliance GPCV 2000 firmy Waters z różnicowym detektorem refraktometrycznym i detektorem reometrycznym.

— Pomiary migracji całkowitej (zwanej w [21] migracją globalną) folii, tj. łącznej masy wszystkich substancji przenikających z folii, wykonywano zgodnie z wytycznymi PN-EN 1186-1:2004 oraz EN 1186-3:2002, stosując płyn modelowy w postaci 10-proc. roztworu alkoholu etylowego w ciągu 5 dni w temp. 70 °C. Były to warunki pomiaru bardzo rygorystyczne; uwzględniano przy tym powierzchnie kontaktu próbki folii oraz czas jej badania [20, 21]. Po zakończeniu migracji roztwory będące w kontakcie z próbkami odparowywano i ważono. Za wynik pomiaru przyjmowano masę pozostałości po odparowaniu płynów modelowych. Pomiary migracji specyficznej 1-decenu i 1-dodecenu z folii do płynu modelowego identycznego (jak w przypadku migracji całkowitej) wykonywano zgodnie z PN-EN 13130-1: 2004, wg metodyki przedstawionej w pracy [22].

— Organoleptycznie próbki folii oceniano w COBRO Warszawa z zastosowaniem próby trójkątowej zgodnie z PN-0-79114:1987, używając przy tym jako substancji wzorcowej wody pozbawionej zapachu i smaku. Ta metoda badań jest zgodna z DIN 10955:2004. Ocenę przeprowadzano po upływie 24 h badania w temp. 23±2 °C.

WYNIKI BADAŃ I ICH INTERPRETACJA

Wstępne badania procesu wycłaczania różnych odmian PE

Rozpoznawcze wycłaczanie folii prowadzono przy użyciu ślimaka z końcówką ścinającą ze szczeliną ścinającą wysokości $s = 0,5$ mm w następujących warunkach: niepełny zasyp układu uplastyczniającego granulatem, stała wydajność wycłaczania 5 kg/h oraz szybkość obrotowa $3,4 \text{ s}^{-1}$. Wyniki badań wybranych właściwości próbek granulatów i tak otrzymanych folii z różnych odmian PE przedstawiono w tabeli 2.

Badania czasu indukcji utleniania (*OIT*), będącego miarą odporności polimerów na utlenianie, wykazały istotne różnice między poszczególnymi odmianami PE. Największą stabilnością cieplną charakteryzowały się PE-LLD Innovex i PE-HD Liten. Różnice wartości *OIT* wynikają przede wszystkim z jakości przeciwutleniaczy stosowanych przez poszczególnych producentów polietyleny. Wpływ spowodowanej wycłaczaniem degradacji tworzywa na zmiany stopnia krystaliczności badanych odmian polietyleny i na ich temperatury topnienia był niewielki.

Analiza zmian wartości *MFR* omawianych materiałów w procesie ich wycłaczania wskazuje, że spośród dwóch odmian PE-LD bardziej podatny na degradację jest polietylen o małej wartości *MFR*, mianowicie o symbolu GGNX.

Do zasadniczych badań wybrano tworzywa, w przypadku których zaobserwowano w wyniku procesu wy-

T a b e l a 2. Podstawowe właściwości próbek granulatów i folii, charakteryzujące stopień degradacji
T a b l e 2. Basic properties of PE granulates and films, characterizing degree of degradation

Odmiana PE	$MFR_{(190; 2,16)}$, g/10 min		Czas indukcji utleniania (OIT) i temperatura jego oznaczenia		Stopień krystaliczności, %		Temperatura topnienia, °C	
	granulat	folia	granulat	folia	granulat	folia	granulat	folia
FGNX, 23-0022	2,4	2,4	200 °C 3	0,6	25,4	25,6	120,7	112,4
GGNX, 18-D003	0,35	0,44	190 °C 0,7	0,7	37	34	115,5	111
ExxonMobil LL 1001 XV	0,96	1,4	190 °C 9,3	5,8	23	15	122,4	124,2
Innovex LL 0209AA	0,93	2,1	200 °C 27	5,8	36,3	28,9	122,8	123
Liten FB 29	0,17	0,37	200 °C > 35 min	29,5	59	59	134	128,1

T a b e l a 3. Charakterystyka molekularna oraz wybrane właściwości użytkowe folii polietylenowej (z PE-LLD i PE-HD) uzyskanej w różnych warunkach wytłaczania
T a b l e 3. Selected properties of polyethylene films prepared in various extrusion conditions

Właściwość, metodyka badań	Rodzaj tworzywa					
	PE-LLD ExxonMobil			PE-HD Liten		
	Warunki wytłaczania					
	normalne	ekstremalne		normalne	ekstremalne	
	końcówka mieszająca	szczelina ścinająca, mm		końcówka mieszająca	szczelina ścinająca, mm	
		0,5	0,3		0,5	0,3
próbka: A	B	C	D	E	F	
Charakterystyka molekularna ^{*)} :						
— wagowo średni ciężar cząsteczkowy ($\bar{M} \cdot 10^{-3}$)	77,6	70,2	57,6	151,5	130,5	107,3
— polidispersyjność (\bar{M}_w/\bar{M}_n)	6	8	8,1	36,1	31,2	27,6
MFR (190 °C, 2,16 kg), g/10 min	0,79	1,4	3,1	0,17	0,28	0,67
Napężenie zrywające:						
— wzdłuż, MPa	34	27,8	22,1	43,8	36,4	36,0
— w poprzek, MPa	31,5	24	22,6	40,5	36,9	32,3
Wydłużenie względne:						
— wzdłuż, %	928	980	945	868	741	1117
— w poprzek, %	894	987	912	870	869	994
Wytrzymałość na uderzenie spadającego grotu, N	1,8	0,72	0,37	0,67	0,5	<0,34
Migracja całkowita do 10-proc. alkoholu etylowego, mg/dm ³	0,15	0,15	0,15	1,7	1,6	1

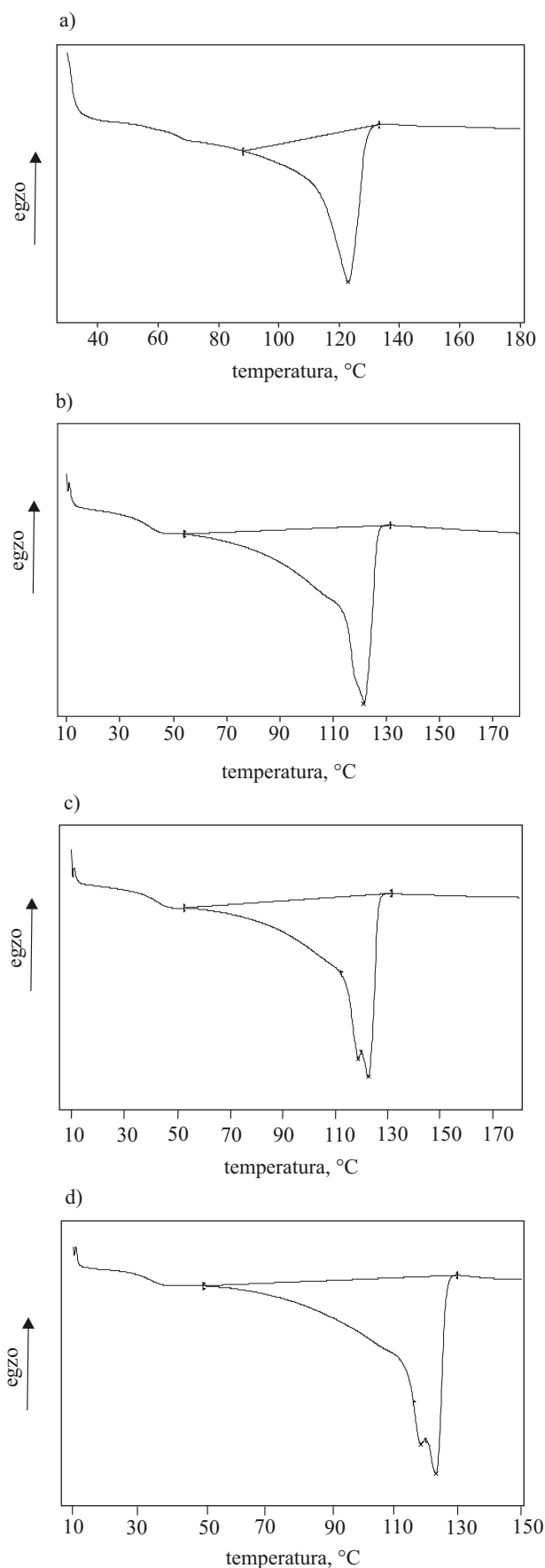
^{*)} Ciężar cząsteczkowy tworzyw w postaci granulatu: 1) ExxonMobil $\bar{M}_w = 80,9$ tys., $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 6,9$; 2) Liten FB 29 $\bar{M}_w = 160,1$ tys., $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 27,1$

tlaczania wyraźne zmiany bądź właściwości reologicznych (wartości MFR), bądź struktury (stopnia krystaliczności), odpowiednio PE-HD Liten FB 29 oraz PE-LLD ExxonMobil LL 1001 XV.

Badania podstawowe

Badano folie grubości 45 μm otrzymane przy użyciu doświadczalnej linii technologicznej pracującej bądź

w warunkach normalnych (tj. z zastosowaniem ślimaka z końcówką mieszającą, z pełnym zasypem układu uplastyczniającego ślimaka, $n_{sl} = 1,5 \text{ s}^{-1}$, wydajność = 5 kg/h), bądź też w warunkach ekstremalnych (tj. z wydajnością jak w warunkach normalnych lecz z niepełnym zasypem ślimaka oraz $n_{sl} = 3,4 \text{ s}^{-1}$). W tym drugim przypadku badania wykonywano stosując dwie końcówki intensywnego ścinania, mianowicie ze szczeliną ścinającą wysokości $s = 0,3$ albo 0,5 mm.



Rys. 3. Termogramy DSC PE-LLD ExxonMobil (oznaczenia próbek folii wg tabeli 3): a) granulata, b) folia wytłoczona przy użyciu końcówki mieszającej (próbka A), c) folia wytłoczona przy użyciu końcówki intensywnego ścinania, ($s = 0,5$, próbka B), d) folia wytłoczona przy użyciu końcówki intensywnego ścinania ($s = 0,3$, próbka C)

Fig. 3. DSC thermograms of ExxonMobil PE-LLD (denotations of films samples according to Table 3): a) granulated product, b) film extruded with use of mixing tip (sample A), c) film extruded with use of intensive shearing tip, $s = 0.5$ (sample B), d) film extruded with use of intensive shearing tip, $s = 0.3$ (sample C)

właściwości użytkowe oraz charakterystykę molekularną uzyskiwanych z nich folii.

W ekstremalnych warunkach wytłaczania folii (szczelina ścinająca ślimaka $s = 0,3$ mm) następował wzrost szybkości ścinania tworzywa oraz przedłużenie czasu jego przebywania w układzie uplastyczniającym, zatem wzrost stopnia degradacji tworzywa, a w konsekwencji — wyraźne zmiany właściwości folii. Polidispersyjność PE-LLD nie ulegała przy tym istotnym zmianom, a polidispersyjność PE-HD wykazywała niewielką tendencję wzrostową.

Zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego w wyniku degradacji polimeru powoduje znaczny wzrost wartości wskaźnika MFR. Degradacja jest także przyczyną spadku wytrzymałości na rozrywanie folii i na spadający grot. Na powierzchni zewnętrznej próbek folii PE-LLD oraz PE-HD uzyskanych w ekstremalnych warunkach wytłaczania (tabela 3, próbki C i F) zaobserwowano obszary (średnicy kilku mm) o jasnym zabarwieniu, tzw. żełe. Stopnie usieciowania PE-LLD nie przekraczały wartości 0,19 %, a PE-HD — wartości 0,4 %, są więc bardzo małe; fakt ten potwierdza nieznaczna liczba punktowych uszkodzeń występujących na powierzchni folii.

Migracja całkowita wszystkich substancji przenikających z folii do płynu modelowego nie zwiększała się w istotnym stopniu, mimo wspomnianej już degradacji tworzywa pod wpływem oddziaływań mechaniczno-cieplnych towarzyszących wytłaczaniu. Wytłaczana folia doskonale spełnia wymagania formalne dotyczące dopuszczalnej wartości migracji całkowitej, która powinna wynosić mniej niż 10 mg/dm^2 [19, 20]. Mianowicie wszystkie wartości odnoszące się do migracji całkowitej z folii uzyskanej w ekstremalnych warunkach wytłaczania do płynu modelowego imitującego żywność są mniejsze od $1,7 \text{ mg/dm}^3$ i dlatego sprawdzanie zgodności z limitami migracji specyficznej nie jest obowiązkowe [19, 20]. Mimo to w naszym zespole przeprowadzono jednak dodatkowe badania metodą chromatograficzną, sprawdzające migrację specyficzną 1-decenu oraz 1-dodecenu z folii do płynów modelowych. W płynach modelowych nie stwierdzono obecności żadnego z tych dwóch związków [22].

Tabela 3 zawiera zestawienie wyników obrazujących wpływ warunków wytłaczania (normalne i ekstremalne) wytypowanych dwóch rodzajów polietylenu na

Wybrane próbki folii wytłoczone w warunkach ekstremalnych poddano ocenie organoleptycznej uzyskując wynik pozytywny — nie stwierdzono różnic w zapachu oraz smaku próbek badanych i kontrolnych.

Analiza termogramów DSC granulatu i folii otrzymanych z PE-LLD ExxonMobil (rys. 3) wskazuje, że w niektórych próbkach tych folii prawdopodobnie tworzą się dwie frakcje. Dotyczy to przypadków z zastosowaniem końcówki z elementami intensywnego ścinania o $s = 0,5$ mm lub $s = 0,3$ mm (rys 3c i 3d). Dlatego wykonano badania uzupełniające tej odmiany PE-LLD wykorzystując ślimak z końcówką ścinającą $s = 0,3$ mm w warunkach pełnego zasypu układu uplastyczniającego, a więc odbiegających od typowych warunków ekstremalnych. Tak uzyskane dwie dodatkowe próbki oznaczono symbolem H (wydajność wytłaczania 6,5 kg/h, szybkość obrotowa ślimaka $2,5$ s⁻¹) oraz I (wydajność wytłaczania 10,3 kg/h, szybkość obrotowa ślimaka $3,4$ s⁻¹). W tabeli 4 zestawiono wyniki badań wybranych właściwości tych próbek folii.

T a b e l a 4. Wybrane właściwości dodatkowych próbek folii z PE-LLD ExxonMobile

T a b l e 4. Selected properties of Exxon Mobile PE-LLD films

Właściwość, metodyka badań	Warunki wytłaczania		
	według danych producenta	pełny zasyp układu uplastyczniającego	
		próbka H	próbka I
grubość folii 0,03 mm		grubość folii 0,06÷0,08 mm	
Charakterystyka molekularna ^{*)} :			
— wagowo średni ciężar cząsteczkowy ($\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$)	80,9 ^{*)}	66,1	58,2
— polidispersyjność (\bar{M}_w/\bar{M}_n)	6,9 ^{*)}	6,2	6,1
MFR (190 °C, 2,16 kg), g/10 min	1,0	1,5	2,7
Napężenie zrywające:			
— wzdłuż, MPa	37	25,3	19,9
— w poprzek, MPa	32	23,6	20
Wydłużenie względne:			
— wzdłuż, %	630	1060	1022
— w poprzek, %	720	980	1017
Wytrzymałość na uderzenie spadającego grotu, N	2,7 ^{**)}	1,2	0,5

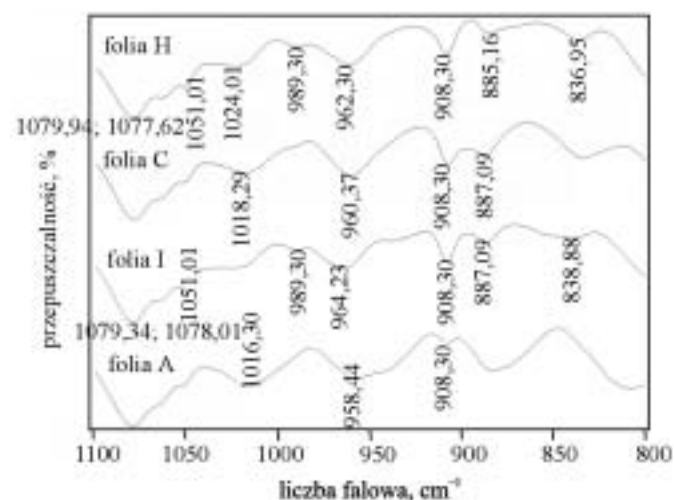
^{*)} Wartości dotyczą PE-LLD w postaci granulatu i były oznaczane w Instytucie Chemii Uniwersytetu Opolskiego.

^{**)} Wartość dotyczy folii grubości 0,07 mm; uzyskano ją w wyniku przeliczenia podanej przez producenta wartości wynoszącej 4 g/μm.

Analiza wyników z tabeli 4 wskazuje na znaczną zmianę próbek folii H oraz I w porównaniu z właściwościami folii podanymi przez producenta. Zaobserwowany wzrost MFR i wydłużenia względnego w połączeniu z pogorszeniem napężenia zrywającego to skutek

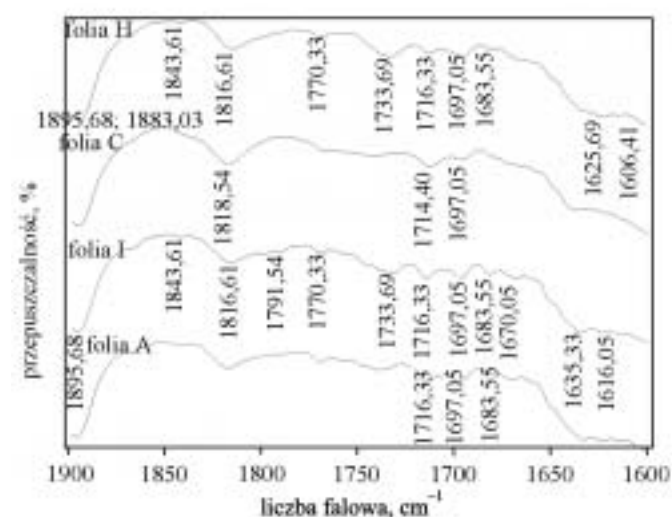
zmniejszenia ciężaru cząsteczkowego pod wpływem opisywanych w niniejszej publikacji warunków wytłaczania. Wraz ze wzrostem wydajności procesu o ok. 60 % — z 6,5 kg/h (póbka H) do 10,3 kg/h (próbka I) — nastąpił spadek ciężaru cząsteczkowego PE-LLD o 12 %, co spowodowało zmniejszenie napężenia zrywającego o 21 % (wzdłuż) bądź o 15 % (w poprzek).

Badania spektroskopowe FT-IR wykazały, że widma poszczególnych próbek folii różnią się nieznacznie.



Rys. 4. Widma FT-IR próbek folii PE-LLD ExxonMobil w przedziale liczby falowej 800—1100 cm⁻¹ (oznaczenie próbek wg tabel 3 i 4)

Fig. 4. FT-IR spectra of ExxonMobil PE-LLD films samples in the range of wave number 800—1100 cm⁻¹ (denotations of films samples according to Table 3 and 4)



Rys. 5. Widma FT-IR próbek folii PE-LLD ExxonMobil w przedziale liczby falowej 1600—1900 cm⁻¹ (oznaczenie próbek wg tabel 3 i 4)

Fig. 5. FT-IR spectra of ExxonMobil PE-LLD films samples in the range of wave number 1600—1900 cm⁻¹ (denotations of films samples according to Table 3 and 4)

Występują w nich takie same pasma absorpcyjne, co świadczy o podobnej budowie polimerów tworzących te folie. Porównywano widma transmisyjne w podczerwieni w zakresach liczb falowych od 800 do 1100 cm^{-1} oraz od 1600 do 1900 cm^{-1} próbek A, C, H oraz I, uwzględniając w tej analizie dane z literatury [23, 24]. W zakresie pierwszym (rys. 4) ocenie poddano pasma absorpcyjne o liczbach falowych 886 cm^{-1} ($\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$), 908 cm^{-1} ($\text{RCH}=\text{CH}_2$) oraz 990 cm^{-1} ($\text{RCH}=\text{CH}_2$) (grupy winylowe) i 960 cm^{-1} ($\text{RCH}=\text{CHR}'$) (grupy winylenowe). Można zauważyć, że w przypadku próbek folii C, H oraz I wytłaczanych z PE-LLD w warunkach ekstremalnych następuje zmniejszenie intensywności pasma przy liczbie falowej 886 cm^{-1} oraz wzrost intensywności pasm przy liczbie falowej 908 cm^{-1} i 990 cm^{-1} . Intensywność pasma pochodzącego od grup winylenowych pozostaje bez zmian.

Pasmo charakterystyczne w przedziale liczb falowych od 1600 do 1900 cm^{-1} występują w następujących położeniach: 1640 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{C}-$), 1705 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ kwasowa), 1718 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ ketonowa), 1730 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ aldehydowa). W widmach wspomnianych uprzednio próbek (rys. 5) są obecne pasma odpowiadające absorpcji grup ketonowych i aldehydowych oraz absorpcji wiązania $-\text{C}=\text{C}-$.

PODSUMOWANIE

Degradacja polietylenu zachodząca podczas wytłaczania z rozdmuchiowaniem folii polietylenowych prowadzi w konsekwencji do nieodwracalnych lub — rzadziej — odwracalnych zmian właściwości i struktury polimerowego tworzywa folii, co w następstwie wywiera niekorzystny na ogół wpływ na walory użytkowe wytworów. Zmiany nieodwracalne są powodowane przede wszystkim przemianami chemicznymi występującymi w toku degradacji, sieciowania i utleniania natomiast odwracalne są głównie zmiany wywoływane, działającymi także w tych procesach czynnikami fizycznymi, takimi jak krystalizacja i relaksacja naprężeń. Zjawisko degradacji stanowi więc skutek jednoczesnego przebiegu procesów chemicznych i fizycznych.

Degradację podczas wytłaczania powodują naprężenia ścinające oraz temperatura a jej stopień zależy od czasu działania tych czynników. Degradacja polega w istocie na zmianach ciężaru cząsteczkowego, które z kolei zmieniają lepkość produktu w stanie uplastycznionym. Ponieważ lepkość określa się przy tym na ogół do celów przetwórczych, to jej miarą jest wartość wskaźnika szybkości płynięcia (MFR).

Opisane w niniejszej publikacji badania procesu wytłaczania z rozdmuchiowaniem folii z różnych odmian polietylenu przeznaczonego do kontaktu z żywnością wykazały, że w ekstremalnych warunkach wytłaczania zjawisko degradacji polimeru odgrywa bardzo istotną rolę, ponieważ zmienia reologiczną i mechaniczną charakterystykę uzyskiwanej folii. Z porównania rezulta-

tów prób wytłaczania z rozdmuchiowaniem w warunkach normalnych oraz w warunkach ekstremalnych wnioskuje się, o znacznym spadku w wariancie ekstremalnym ciężaru cząsteczkowego polimeru i związanym z tym wyraźnym pogorszeniem wytrzymałości folii na rozciąganie.

Stopień degradacji polietylenu zależy nie tylko od jego odmiany, ale także w bardzo znacznej mierze od warunków przetwarzania, konstrukcji ślimaka, cylindra i innych elementów układu uplastyczniającego oraz od szybkości obrotowej ślimaka. Czynniki te określają m.in. tak ważny, wpływający na degradację parametr jakim jest szybkość ścinania tworzywa w układzie uplastyczniającym. Stopień degradacji przetworzonego materiału zależy również od rozwiązania konstrukcyjnego głowicy wytłaczarskiej, przede wszystkim zaś od przewodności kanałów przepływowych głowicy.

Uzyskane wartości całkowitej migracji substancji z folii są znacznie mniejsze od określonej Rozporządzeniem Ministra Zdrowia wartości dopuszczalnej, która wynosi 10 mg/dm^2 . Wpływ stopnia degradacji polietylenu na migrację okazał się nieistotny.

Praca finansowana z grantu MNiI nr 3 T08E 035 28.

LITERATURA

1. Rauwendaal C.: „Polymer Extrusion”, Hanser Publishers, Munich — Vienna — New York 1990.
2. Sikora R.: „Tworzywa wielkocząsteczkowe. Rodzaje, właściwości i struktura”, Wydawnictwo Uczelniane, Lublin 1991.
3. Żuchowska D.: „Polimery konstrukcyjne”, WNT, Warszawa 2000.
4. Pielichowski K., Njuguna J.: „Thermal Degradation of Polymeric Materials”, Rapra Technology, Shawbury 2005.
5. Sikora R.: „Przetwórstwo tworzyw polimerowych”, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 2006.
6. Stasiak J.: „Wytłaczanie tworzyw polimerowych. Zagadnienia wybrane”, Wydawnictwo Uczelniane Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego, Bydgoszcz 2007.
7. Wilczyński K., White J. L.: *Polimery* 2008, **58**, 754.
8. Sikora R.: „Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych”, Wydawnictwo Edukacyjne, Warszawa 1993.
9. Sikora J. W., Klepka T.: *Polimery* 2005, **50**, 748.
10. Düchting R.: „High speed extrusion”, 4th Symposium „Plastics Processing”, Münster, April 2006.
11. Stasiak J.: *Przetwórstwo Tworzyw* 2007, nr 1, 4.
12. Sikora J. W.: *Polimery* 2006, **51**, 285.
13. Informacje dotyczące wytłaczarek szybkoobrotowych firm: Kuhne (Niemcy), Cincinnati (Austria), Welex (USA); *Kunststoffe* 2007, **97**, 39.
14. Sasimowski E.: *Polimery* 2008, **53**, 47.
15. Sikora J. W.: „Selected problems of polymer extrusion”, Wydawnictwo Naukowe WNGB, Lublin 2008.

16. Stasiek J.: XI Seminarium „Tworzywa Sztuczne w Budowie Maszyn”, Kraków 2006, *Mechanika* 2006, 453.
17. Andersson T. i in: *J. App. Polym. Sci.* 2002, **86**, 1580; 2004, **91**, 1524; 2005, **95**, 583 i 847; 2005, **96**, 1767.
18. Kantz G., Rao N.: *Kunststoffe* 1976, **66**, 545.
19. Torner P. V. „Teoreticheskie osnovy pererabotki polimerom”, wyd. Khimija, Moskwa 1977.
20. Commission Directive 2002/72/EC of 6 August 2002 relating to plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuff.
21. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 8 czerwca 2004 w sprawie wykazu substancji, których stosowanie nie jest dozwolone w procesie wytwarzania lub przetwarzania materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych, a także sposobów sprawdzenia zgodności tych materiałów i wyrobów z ustalonymi limitami (Dz. U. Nr 157, poz. 1643).
22. Kamińska-Bach G.: *Przetwórstwo Tworzyw* 2007, nr 4, 110.
23. Hinsken H., Moss S.: *Polym. Degrad. Stabil.* 1991, **34**, 279.
24. Czaja K.: „Poliolefyny”, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2005.

W kolejnym zeszycie ukaza się m.in. następujące artykuły:

- P. Król — Poliuretany — przegląd 60-letniego rozwoju ich syntezy i zastosowań
- W. Ochędzan-Siodlak, K. Dziubek, K. Czaja — Porównanie imidazoliowych i pirydyniowych cieczy jonowych jako środowisk dwufazowej polimeryzacji etylenu prowadzonej wobec katalizatora tytanocenowego (*j. ang.*)
- B. Grabowska — Sieciowanie mikrofalami kompozycji poliakrylowych z udziałem dekstryny i wykorzystanie ich jako spoiw do mas odlewniczych
- J. Pagacz, J. Polaczek, J. Pielichowski, M. Migdał, A. Tokarska — Zastosowanie promieniowania mikrofalowego w syntezie biodegradowalnego kopolimeru kwasu asparaginowego z kwasem mlekowym
- E. Bociąga, T. Jaruga, R. Sikora — Wybrane zagadnienia wtryskiwania precyzyjnego. Cz. II. Czynniki wpływające na jakość wyprasek precyzyjnych
- J. Kucińska-Lipka, H. Janik, A. Balas — Synteza, budowa i właściwości chemiczne nienasyconych oligo(alkilenoestro-etero)dioli
- M. Nour, M. Elgazery, W. Awad, M. Amer — Otrzymywanie i charakterystyka nanokompozytów polietylenu małej gęstości z modyfikowaną gliną montmorylonitową
- M. M. A. Nikje, F. H. A. Mohammadi — Trójskładnikowy układ sorbitol/glicerol/woda jako nowy czynnik glikolizujący w chemicznym, wspomaganym mikrofalami recyklingu elastycznej pianki poliuretanowej (*j. ang.*)
- M. Maryniak, N. Guskos, J. Typek, D. Petridis, A. Szymczyk, A. Guskos, K. Goracy, Z. Roślaniec, M. Kwiatkowska — Termiczna charakterystyka kompozytów polimerowych zawierających nanokrystaliczny maghemit (*j. ang.*)
- S. Brzeziński, M. Żenkiewicz, S. Połowiński, D. Kowalczyk, I. Karbownik, S. Lutomirski, G. Malinowska — Zastosowanie wyładowań koronowych do modyfikowania warstwy wierzchniej włókienniczych materiałów poliestrowych
- A. F. Hamed, S. M. Sapuan, M. M. Hamdan, B. B. Sahari — Teoretyczne wyznaczenie rozkładu naprężeń i odkształceń w grubościennnej nawijanej rurze kompozytowej (*j. ang.*)
- A. Z. Ahmadzai, A. H. B. Vesh — Doświadczalne badanie penetracji wody podczas formowania polipropylenu w procesie wtryskiwania wspomaganego wodą (*j. ang.*)