

JOACHIM STASIEK¹⁾, EWA PIÓRKOWSKA²⁾, ANDRZEJ GAŁĘSKI²⁾

Wpływ procesu wytłaczania z rozdmuchiowaniem folii z poliamidu na jej strukturę i właściwości

THE INFLUENCE OF BLOWING EXTRUSION PROCESS OF PA FILM ON ITS STRUCTURE AND PHYSICAL PROPERTIES

Summary — The effect of the process of blowing extrusion of PA film on its structure and physical properties (measured by transmission microscopy, DSC, small angle light scattering, X-ray diffraction, IR spectroscopy) as well as mechanical properties at tension (Tables 3 and 4, Figs. 5—8) was characterized. The flow conditions affect (in complex way) the mechanisms causing molecular orientation of the molten plastic (Fig. 4) and the same way affect the mechanical properties. Strong bi-axial orientation of the film plane in comparison to the film thickness has been found. The reason of it is longitudinal drawing of the film sleeve. Lack of crosswise drawing is caused by negative degree of blow-up ratio. The orientation of macromolecules happens as a result of creation of the proper flow velocity gradients of the plastic, including strong lengthened flow at the enhanced relaxation time caused by lowering the temperature of plastic at the head nozzle. The analysis of experimental results show that film properties are strongly affected by the screw construction and extrusion conditions. In the classic PA6 film blowing extrusion good mechanical properties the same time similar in both directions of the film sleeve can be obtained which is important in case of using the film sleeve for packaging purposes, e.g. as covers for cured meat products, where the film load in transversal direction can be twice more than in longitudinal one.

Key words: blowing extrusion process, PA6 film, screw construction, temperature conditions, structure, properties.

Procesy technologiczne wytłaczania z rozdmuchiowaniem folii uległy w ostatnich latach znacznej intensyfikacji, głównie dzięki znacznemu zwiększeniu wydajności wytłaczania [1, 2]. Wprowadzenie zmian i dążenie do polepszenia jakości folii napotyka jednak na trudności wynikające z niepełnej znajomości kompleksowych zależności rządzących przebiegiem procesu technologicznego i z braku możliwości przewidzenia, jak proponowana zmiana odbije się na właściwościach folii. Na przykład, zwiększenie prędkości odbioru utrudniło równomierne ochładzanie folii rurowej i uzyskanie folii o małym rozrzucie grubości poprzecznej (rurę nazywa się tu także rękawem folii).

W technologii wytłaczania z rozdmuchiowaniem folii należy wyróżnić dwa podstawowe procesy, mianowicie wytłaczanie tworzywa oraz rozdmuchiwanie folii. W tym ostatnim procesie występują dwa etapy składo-

we — formowanie rury cienkościennej i jej rozdmuchiwanie. Najczęściej zmiany właściwości folii uzyskuje się zmieniając warunki rozdmuchiwania, jednak nie uwzględniając przy tym warunków wytłaczania. Obserwacje przemysłowych procesów technologicznych wskazują natomiast na duży wpływ warunków uplastyczniania i wytłaczania tworzywa na końcowe właściwości rozdmuchiwanej folii, co uzasadnia podjęcie odpowiednich badań laboratoryjnych.

Do badań wybraliśmy poliamid 6 (PA6) ponieważ w przeciwieństwie do poliolefin podczas wytłaczania metodą rozdmuchiowania folii z PA6 stopień jej rozdmuchiowania jest nieznaczny lub nawet ujemny, tzn. brak jest rozciągania folii rurowej w kierunku poprzecznym. Ponadto badania takie mają istotne znaczenie praktyczne ze względu na duże zapotrzebowanie na folie opakowaniowe, zwłaszcza wielowarstwowe [3], otrzymywane na drodze współwytłaczania z rozdmuchiowaniem; w foliach takich poliamid stanowi barierę dyfuzji tlenu.

Celem naszych obecnych badań było określenie wpływu konstrukcji układu uplastyczniająco-formującego i warunków wytłaczania folii z poliamidu 6 na

¹⁾ Instytut Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych METALCHEM, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 87-100 Toruń.

²⁾ Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN, ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź.

zmiany właściwości i struktury tego produktu. Aby zmniejszyć liczbę zmiennych, ustaliliśmy warunki rozdmuchiwania i ochładzania folii. Szczególną uwagę w badaniach zwróciliśmy na odpowiedni dobór charakterystyki geometrycznej ślimaka, zwłaszcza na kształt i przekroje kanałów przepływowych głowicy, które są odpowiedzialne za odkształcenia postaciowe stopionego tworzywa na drodze do dyszy pierścieniowej głowicy. Jak się okazuje, odkształcenia te wpływają na formowanie się struktury wytłaczanej folii [2].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Stanowisko badawcze

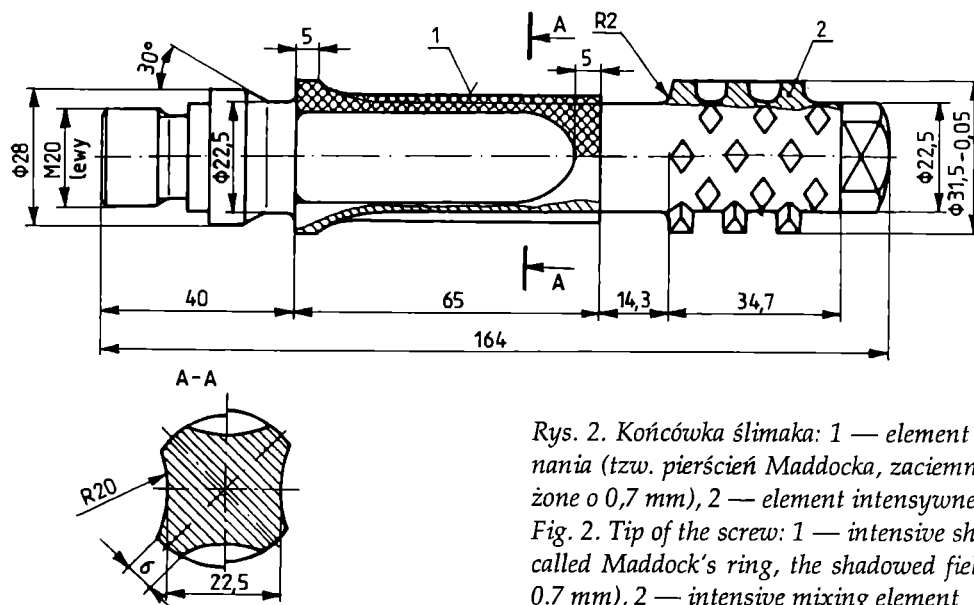
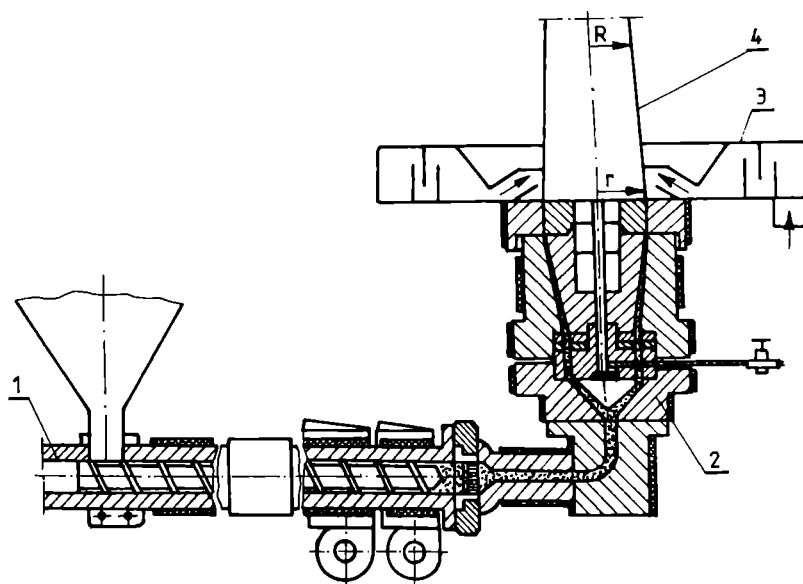
Badania procesu wytłaczania z rozdmuchiwaniem przeprowadzono na stanowisku badawczym, które składało się z następujących podstawowych elementów

(rys. 1): wytłaczarki jednoślímakowej, głowicy z dyszą średnicy 90 mm, chłodzącego pierścienia nadmuchiowego i obrotowo-nawrotowego urządzenia odbierającego folie. Ślimak wytłaczarki (długości $28D$ i średnicy 25 lub 32 mm) miał wymienną końcówkę, wyposażoną w element ścinający oraz mieszający (rys. 2). Ślimak ten charakteryzował się obniżonym stopniem redukcji objętości kanałów (<3).

Stanowisko badawcze było wyposażone w aparaturę niezbędną do pomiaru m.in. natężenia przepływu tworzywa, temperatury poszczególnych stref grzejnych układu uplastyczniającego i głowicy, temperatury i ciśnienia tworzywa w kanale doprowadzającym do głowicy, obciążenia silnika napędu ślimaka, a także w układ rejestracji rozkładu grubości folii w przekroju poprzecznym rękawa. Poza tym stanowisko umożliwiało dokładną regulację intensywności chłodzenia folii w celu uzyskania odpowiedniej wysokości linii krystalizacji.

Rys. 1. Schemat fragmentu linii do wytłaczania z rozdmuchiwaniem folii: 1 — wytłaczarka ϕ 32, 2 — głowica kątowna, 3 — pierścień chłodzący, 4 — formowana folia rurowa [r — promień dyszy pierścieniowej, R — promień folii rurowej na wysokości linii krystalizacji (stopień rozdmuchania — R/r)]

Fig. 1. Scheme of the fragment of blowing extrusion line of the films: 1 — ϕ 32 extruder, 2 — crosshead die, 3 — cooling ring, 4 — formed sleeve film [r — annular die radius, R — sleeve film radius at freeze line (blow-up ratio — R/r)]



Rys. 2. Końcówka ślimaka: 1 — element intensywnego ścinania (tzw. pierścień Maddocka, zaciemnione miejsca obniżone o 0,7 mm), 2 — element intensywnego mieszania
Fig. 2. Tip of the screw: 1 — intensive shearing element (so called Maddock's ring, the shadowed fields are reduced by 0.7 mm), 2 — intensive mixing element

Materiały i próbki do badań

Do ogólnego scharakteryzowania procesu wytłaczania i określenia czynników wpływających na jego stabilność wykorzystano następujące odmiany PA6 przeznaczone do wytłaczania folii (tj. o dużej lepkości względnej η_w mieszczącej się w przedziale 3,2—4): „Ultramid B4FN” ($\eta_w = 4$) firmy BASF; „Durethan B40F” ($\eta_w = 4$) firmy Bayer; „Stilamid S-32” ($\eta_w = 3,2$) firmy Stilon SA; „Tarnamid T-30” ($\eta_w = 3,7$) produkcji Zakładów Azotowych SA. „Ultramid B4FN” zawierał środki smarne i zarodkujące ułatwiające przetwórstwo oraz polepszające właściwości użytkowe.

Do stanowiącego również istotny cel naszej pracy zbadania wpływu warunków procesu wytłaczania folii na jej strukturę i właściwości stosowaliśmy wyłącznie „Tarnamid T-30”. Podstawowe właściwości tego poliamidu (wg danych producenta) zawiera tabela 1. Przedmiotem tych badań była folia z PA6 „Tarnamid T-30” niebarwionego, uzyskana w procesie wytłaczania z użyciem wytłaczarki ϕ 25. Warunki wytłaczania: średnica dyszy głowicy 90 mm, temperatura w poszczególnych strefach grzejnych cylindra (odpowiednio, w strefie zasilania, przemiany oraz dozowania i ujednorodniania): 225, 235, 257°C, temperatura w poszczególnych strefach głowicy 248, 233, 228°C.

T a b e l a 1. Podstawowa charakterystyka PA6 typu „Tarnamid T-30”

T a b l e 1. Basic characteristic of PA6 Tarnamid T-30 grade

Właściwość	Wartość
Gęstość (temp. 23°C, wg ISO 1183), g/cm ³	1,14
Lepkość względna (1 g polimeru w 100 ml 96-proc. H ₂ SO ₄ , temp. 23°C)	3,7
Objętościowy wskaźnik szybkości plynienia MVR _(250; 2,16) (wg ISO 1133), cm ³ /10 min	5
Temperatura topnienia (metoda DSC, ISO 3146), °C	221
Ciepło topnienia (ASTM D 3417), J/g	80
Temperatura krystalizacji (ASTM E 794), °C	170
Ciepło krystalizacji (ASTM D 3417), J/g	-70
Zawartość wilgoci, %	<0,1
Właściwości mechaniczne folii jednowarstwowej (ISO 1184) wytłoczonej metodą rozdmuchiwania:	
— moduł sprężystości przy rozciąganiu, MPa	500
— naprężenie zrywające, równoległe/prostopadle, MPa	50/45
— wydłużenie przy zerwaniu, równoległe/prostopadle, %	300/250

Próbki folii oznaczone jako A i B uzyskano w wyniku wytłaczania na stanowisku doświadczalnym (stopień rozdmuchiwania 0,9) z tym, że próbkę A otrzymano z wydajnością wytłaczania (tj. natężeniem przepływu) 6 kg/h, natomiast próbkę B — z wydajnością 8,4 kg/h. Próbkę folii oznaczoną jako C została otrzymana w Zakładach Azotowych Tarnów SA w linii produkcyjnej składającej się z wytłaczarki jednoślindakowej (średnica

ślindak 45 mm, $\phi_{dyszy} = 100$ mm, stopień rozdmuchiwania 0,95).

Metody badań

Badania struktury nadcząsteczkowej próbek folii wykonano przy użyciu następujących technik: mikroskopii prześwietleniowej, skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), rozpraszania światła pod małymi kątami, dyfrakcji promieni Roentgena oraz spektroskopii IR.

Strukturę sferolityczną folii scharakteryzowano metodą mikroskopii prześwietleniowej między skrzyżowanymi polaryzatorami oraz metodą rozpraszania światła pod małymi kątami, z zastosowaniem lasera He-Ne o długości fali 632,8 nm.

Badania temperatury topnienia i stopnia krystaliczności wykonano metodą DSC za pomocą aparatu DSC 2000 firmy DuPont. Próbki nagrzewano od temperatury -30°C do temperatury 250°C z szybkością 10°C/min.

Do badań metodą szerokokątowej dyfrakcji promieniowania X zastosowano dyfraktometr (wyposażony w komputer i goniometr sterowany silnikami krokowymi). Promieniowanie było emitowane ze źródła CuK α — napięcie 30 kV, natężenie prądu 30 mA. Linia CuK α była filtrowana elektronicznie oraz przez filtr Ni. Badania przeprowadzono w transmisji i w odbiciu w odniesieniu do dwu różnych pozycji próbek względem padającej wiązki — poziome i pionowe ustawienie folii.

Widma IR (wykonane w Zakładzie Chemii Fizycznej UMK Toruń) rejestrowano spektrofotometrem „FT-IR Spectrum 2000” firmy Perkin-Elmer.

W badaniach właściwości mechanicznych zastosowano próbki w kształcie wiosełek o części pomiarowej 10 × 5 × 0,04 mm. Wiosełka zostały wycięte w 2 kierunkach: równoległe i prostopadle do kierunku wytłaczania folii. Próbki rozciągano przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Instron z prędkością 10 mm/min.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Badanie procesu wytłaczania

Celem badań procesu wytłaczania z rozdmuchiwaniem folii — przy użyciu wytłaczarki jednoślindakowej ze ślindakiem średnicy 25 mm — było bliższe poznanie zagadnień dotyczących m.in. doboru warunków wytłaczania oraz określenie elementów konstrukcyjnych ślindak i głowicy wywierających istotny wpływ na stabilność przebiegu procesu i na właściwości mechaniczne wytłaczanej folii. Określono przetwarzalność kilku gatunków poliamidów (barwionych i niebarwionych) przeznaczonych do wytłaczania folii. Przetwarzalność tę określano na podstawie:

— stabilności kształtu wytłaczanej folii rurowej w procesie jej formowania, a następnie spłaszczania,

— poboru energii napędu ślindak oraz wartości ciśnienia stopionego tworzywa na wlocie do głowicy,

— przebiegu temperatury wzdłuż układu uplastyczniającego i głowicy,

— właściwości mechanicznych folii (naprężenie i wydłużenie przy granicy plastyczności) w kierunku równoległym i prostopadłym do kierunku wytłaczania folii,

i na początku strefy dozowania faza krystaliczna przetwarzanego tworzywa ulega stopieniu.

W badaniach procesu wytłaczania określono przedstawione w dalszym tekście korzystne rozwiązanie strefy ujednorodnienia ślimaka (rys. 2) oraz warunki wytłaczania folii (tab. 2).

T a b e l a 2. Wybrane warunki wytłaczania z rozdmuchiwaniami i właściwości wytrzymałościowe próbek folii z PA6 „Tarnamid T-30”

T a b l e 2. Selected blowing extrusion conditions and strength properties of PA6 films Tarnamid T-30

Lp.	Wytłaczarka — D (w mm) oraz stosunek L/D	Głowica — φ dyszy, mm	Folia, średnica ręka wa x grubość, mm	Prędkość obwodowa ślimaka, m/s	Wydajność wytłaczania kg/h	Naprężenie zrywające, równoległe/ prostopadle, MPa	Wydłużenie przy zerwaniu, równoległe/ prostopadle, %
1.	25; L/D = 28	90	80×0,06	0,13	6	58/44	313/244
2.	25; L/D = 28	90	80×0,06	0,2	8	51/53	289/323
3.	32; L/D = 28	90	80×0,06	0,17	11	57/57	312/328
4.	45	100	73×0,06	0,09 ⁾	20 ⁾	63/50	357/295

⁾ Wartości średnie

— rozkładu grubości folii w przekroju poprzecznym folii.

Proces rozdmuchiwania folii z PA ze względu na mniejszą lepkość tego tworzywa w stanie stopionym niż w przypadku poliolefin oraz na jego małą wytrzymałość w tym stanie, charakteryzuje się bardzo małą stabilnością kształtu rury cienkościennej opuszczającej dyszę głowicy. Na stabilny przebieg procesu rozdmuchiwania folii wpływają nie tylko warunki wytłaczania i dobór rozwiązania konstrukcyjnego kanałów przepływowych głowicy, ale także rodzaj i ilość składników dodatkowych wprowadzanych do PA w procesie wytłaczania.

Barwniki, w zależności od właściwości przetworzonych tworzywa stosowanego jako ich nośnik, mają istotny wpływ na stabilność przebiegu procesów wytłaczania i formowania folii rurowej, w tym na warunki wytłaczania. Stosowanie PA6 o większej lepkości względnej lub dodanie kilku % mas. amorficznego poli-amidu, np. typu „Selar PA 3426” produkcji firmy DuPont, w dużym stopniu poprawia tę stabilność.

Na rozkład temperatury wzdłuż układu uplastyczniającego wspomnianej wytłaczarki jednoślindakowej (z grzejnikami zainstalowanymi tylko na cylindrze) i głowicy duży wpływ, oprócz rozwiązania ślimaka oraz kanałów głowicy, wywiera lepkość PA. Ze wzrostem tej lepkości i osiąganego stopnia krystaliczności (np. stopień krystaliczności granulatu PA w przypadku B40F wynosił ok. 50%, natomiast w przypadku „Tarnamidu T-30” — ok. 35%) wzrasta zarówno obciążenie silnika napędu ślimaka, jak i temperatura drugiej oraz trzeciej strefy cylindra. Największy przyrost temperatury występuje w drugiej strefie cylindra; jest to spowodowane głównie wzrostem strumienia ciepła generowanego wskutek tarcia tworzywa na początku strefy przemiany. Temperatura w tej strefie zaczyna obniżać się, gdy granulki tworzywa mięknią i zwiększa się ich zagęszczenie między zwojami ślimaka. Na końcu strefy przemiany

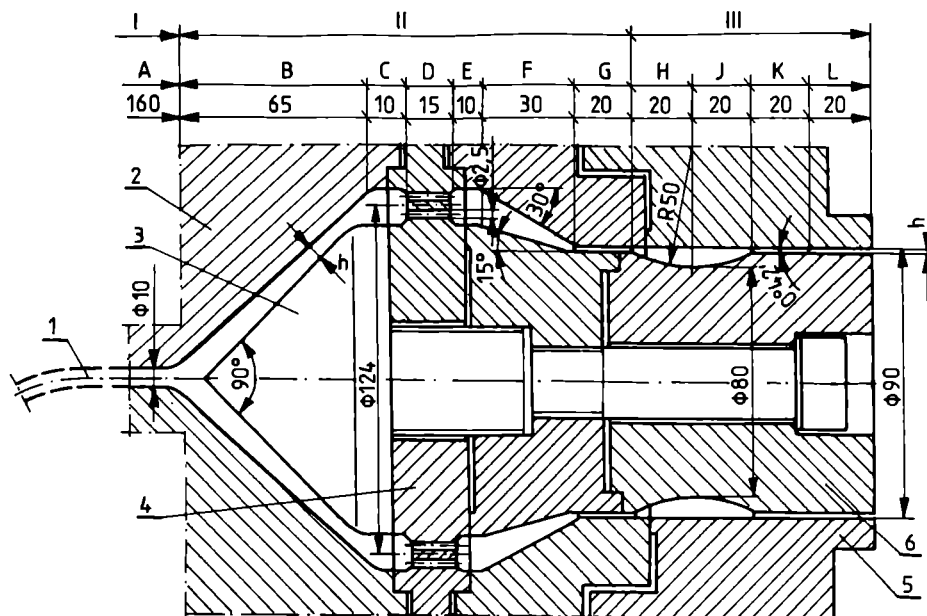
Wybrane właściwości mechaniczne próbek folii otrzymanej w linii doświadczalnej zarówno przy użyciu wytłaczarki D25, jak i wytłaczarki D32 przedstawiono w tabeli 2 (Lp. 1—3). W tabeli tej — w celu porównawczym — zamieszczono też wyniki badania właściwości folii z linii produkcyjnej w Zakładach Azotowych Tarnów (Lp. 4).

Odpowiednie rozwiązanie konstrukcyjne układu uplastyczniającego oraz głowicy, a także wybór korzystnych warunków wytłaczania pozwalają na uzyskanie folii o dobrej charakterystyce wytrzymałościowej zarówno w kierunku wytłaczania folii, jak i — co wyjątkowo ważne — w kierunku prostopadłym, pomimo ujemnego stopnia rozdmuchiwania folii (tabela 2, Lp. 3). Dzięki takim właściwościom folia rurowa lepiej spełnia wymagania stawiane jej podczas stosowania np. jako osłonki do produkcji wędlin. Występujące podczas napełniania osłonek wędlin nadciśnienie wywołuje bowiem naprężenie w powłoce walcowej w kierunku poprzecznym (obwodowym) dwukrotnie większe niż w kierunku wzdłużnym.

W dalszym tekście przedstawiamy analizę warunków wytłaczania i przepływów tworzywa przez kanały w głowicy, wpływających na orientację molekularną i anizotropię formującej się struktury nadcząsteczkowej. Na podstawie wniosków z tej analizy można było zmodyfikować wartości istotnych parametrów wytłaczania oraz ustalić korzystne rozwiązanie konstrukcyjne głowicy.

Rysunek 3 przedstawia parametry geometryczne kanałów przepływowych, a tabela 3 zawiera zestawienie wartości wybranych wielkości charakteryzujących przepływ tworzywa przez poszczególne kanały głowicy kątownej w warunkach stałej wartości strumienia masy wynoszącego 8,4 kg/h.

Nominalną szybkość ścinania $\dot{\gamma}$ tworzywa w poszczególnych kanałach można określić, np. w przypadku kanału prostego o przekroju kołowym, z zależności:



Rys. 3. Fragment przekroju wzdłużnego głowicy kątowej: 1 — centralny kanał wlotowy tworzywa, 2 — korpus głowicy, 3 — rozdzielacz stożkowy, 4 — wspornik wielootworowy rdzenia, 5 — dysza, 6 — rdzeń, h — wysokość kanału; oznaczenia kanałów przepływowych głowicy: A — kołowy zakrzywiony, B — pierścieniowy prosty rozbieżny o malejącej wysokości, C — pierścieniowy prosty, D — wielootworowy, E — pierścieniowy prosty, F — pierścieniowy prosty zbieżny podwójnie, G — pierścieniowy prosty, H — pierścieniowy rozbieżny kołowo, J — pierścieniowy zbieżny kołowo, K — pierścieniowy prosty zbieżny, L — pierścieniowy prosty

Fig. 3. Fragment of the longitudinal section of crosshead die: 1 — central inlet channel of the plastic material, 2 — die body, 3 — conical distributor, 4 — mandrel screen plate, 5 — annular die, 6 — mandrel, h — channel height; description of the flow channels of the head: A — circular (curved); B — straight annular, divergent; C — straight annular; D — screen plate; E — straight annular; F — straight annular, double convergent; G — straight annular; H — annular, circular divergent; J — annular, circular convergent; K — straight annular, convergent; L — straight annular

T a b e l a 3. Podstawowe wielkości charakteryzujące przepływ tworzywa przez kanały przepływowe głowicy (por. rys. 3); natężenie przepływu 8,4 kg/h

T a b l e 3. Basic parameters characterizing the flow of plastic through the die head channels (see Fig. 3); flow intensity 8.4 kg/h

Wielkość	Kanały przepływowe głowicy										
	A	B	C	D	E	F	G	H	J	K	L
Wysokość (średnica) kanału, mm	φ 10	5—8	12	φ 2,5 ×117	12	maks. 12	1,1	maks. 12	maks. 5	maks. 0,9	0,65
Średnia prędkość przepływu, mm/s	29		0,5	0,4	0,5		7	min. 1,6	min. 1,6	min. 9	12,5
Nominalna szybkość ścinania, s ⁻¹	23,3	2—3	0,5	12,8	0,5		34,4	min. 1,9	min. 1,9	min. 56	108
Średnia szybkość rozciągania, s ⁻¹						0,22		-0,3	0,4	0,18	
Czas przebywania tworzywa w kanałach przepływowych głowicy, s ⁻¹	5,5	36,4	20	3,7	20	31	2,8	7,2	7,2	1,9	1,6

$$\dot{\gamma} = \frac{32\dot{V}}{\pi D^3} \quad (1)$$

średnią prędkość przepływu — z zależności:

$$v_{sr} = \frac{4\dot{V}}{\pi D^2} \quad (2)$$

a średnią szybkość rozciągania, np. w przypadku kanału liniowego zbieżnego, ze wzoru:

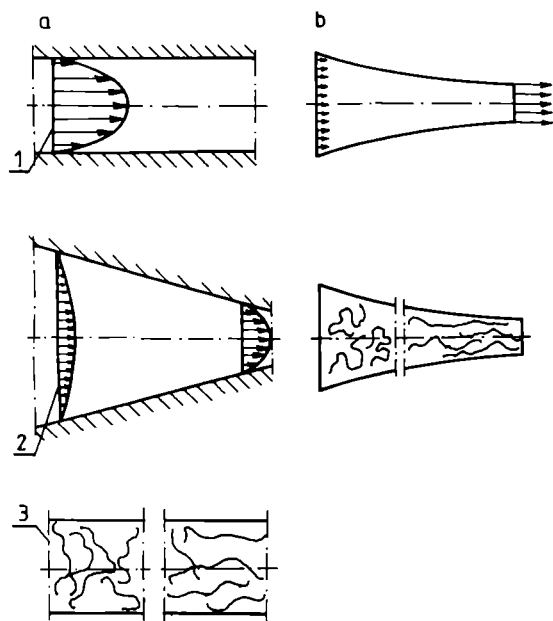
$$\dot{\epsilon}_{sr} = \frac{\Delta v_{sr}}{\Delta l} \quad (3)$$

gdzie: D — średnica kanału, \dot{V} — objętościowe natężenie przepływu, Δv_{sr} — różnica średnich prędkości przepływu strumienia na dopływie i odpływie z kanału, Δl — długość kanału.

Tworzywo przepływając przez poszczególne kanały głowicy (rys. 3) podlega zróżnicowanym odkształceniom, które zależą zarówno od właściwości reologicznych tworzywa oraz warunków jego przepływu (natężenia i warunków cieplnych), jak i od złożonej charakterystyki geometrycznej kanałów. Warunki przepływu w sposób skomplikowany oddziałują na mechanizmy

wywołujące orientację molekularną tworzywa w stanie stopionym, a tym samym wpływają na zmianę właściwości mechanicznych folii.

Tworzywo dopływa (rys. 3, poz. 1) kołowym zakrzywionym kanałem A do pierścieniowo-rozbieżnego kanału B, gdzie występuje pole prędkości o gradiencie złożonym — zarówno poprzecznym, jak i podłużnym, w kierunku obwodowym. Przepływające tworzywo podlega tutaj orientacji dwuosiowej [4] powodującej istotne polepszenie właściwości mechanicznych także w kierunku poprzecznym do kierunku wytłaczania folii rurowej. W kanałach pierścieniowo-zbieżnych F oraz K, tzn. w kanałach o zmniejszających się przekrojach poprzecznych, występuje oprócz gradientu poprzecznego znaczny gradient podłużny, który powoduje wyciąganie strumienia tworzywa, a tym samym silniejsze wyprostowywanie się i orientowanie elementów strukturalnych niż w polu o gradiencie tylko poprzecznym [5, 6].



Rys. 4. Schematy mechanizmów orientacji: a) orientacja strumieniowa w kanałach głowicy: 1 — w kanale pierścieniowym, w którym występuje pole o gradiencie poprzecznym, 2 — w kanale pierścieniowo-zbieżnym, w którym występuje pole o gradiencie zarówno poprzecznym, jak i podłużnym, 3 — istota powstawania struktury zorientowanej; b) orientacja strumieniowa podczas wyciągania swobodnego uplastycznionego tworzywa z dyszy głowicy

Fig. 4. Schemes of orientation mechanisms: a) stream orientation in the head channels: 1 — in annular channel of cross-sectional flow gradient, 2 — in annular convergent channel of cross-sectional as well as longitudinal flow gradient, 3 — mechanism of arising of the oriented structure; b) stream orientation at free drawing of the softened plastic from the extrusion die-head

Analiza procesu wytłaczania z rozdmuchiwaniem folii wskazuje, że można wyróżnić dwa zasadnicze me-

chanizmy molekularne (rys. 4) odpowiedzialne za efekty orientacji, tj.:

- orientację strumieniową podczas przepływu w kanałach głowicy,
- orientację strumieniową podczas wyciągania strumienia stopionego tworzywa z dyszy pierścieniowej głowicy.

Pierwszy mechanizm orientacji powoduje wyprostowywanie się i orientowanie elementów strukturalnych podczas przepływu w kanałach głowicy (rys. 3), zwłaszcza w kanałach G oraz L o małej wysokości ($h = 1,1$ i $0,65$ mm), gdzie występuje znaczny poprzeczny gradient prędkości przepływu tworzywa. Stopień orientacji tworzywa [7] wzrasta ze zwiększaniem wydajności wytłaczania i długości kanałów, a maleje ze wzrostem wysokości kanału. Powyższą tezę potwierdzają wyniki badań procesu wytłaczania, gdy uwzględnia się polepszenie właściwości mechanicznych folii na drodze zwiększenia wydajności wytłaczania (tabela 2), a także wskutek modyfikacji wysokości szczelin kanałów G oraz L.

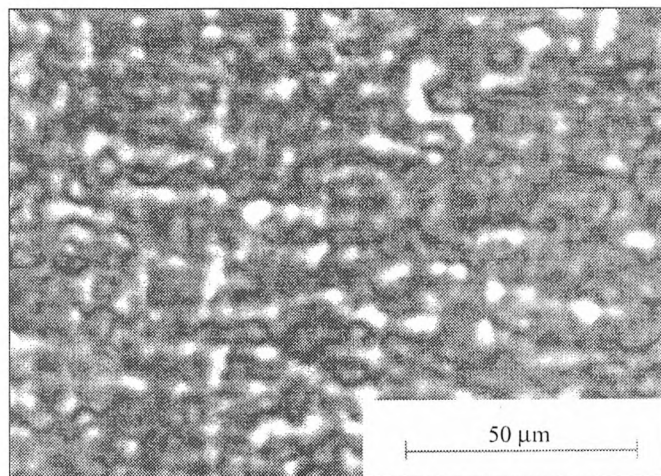
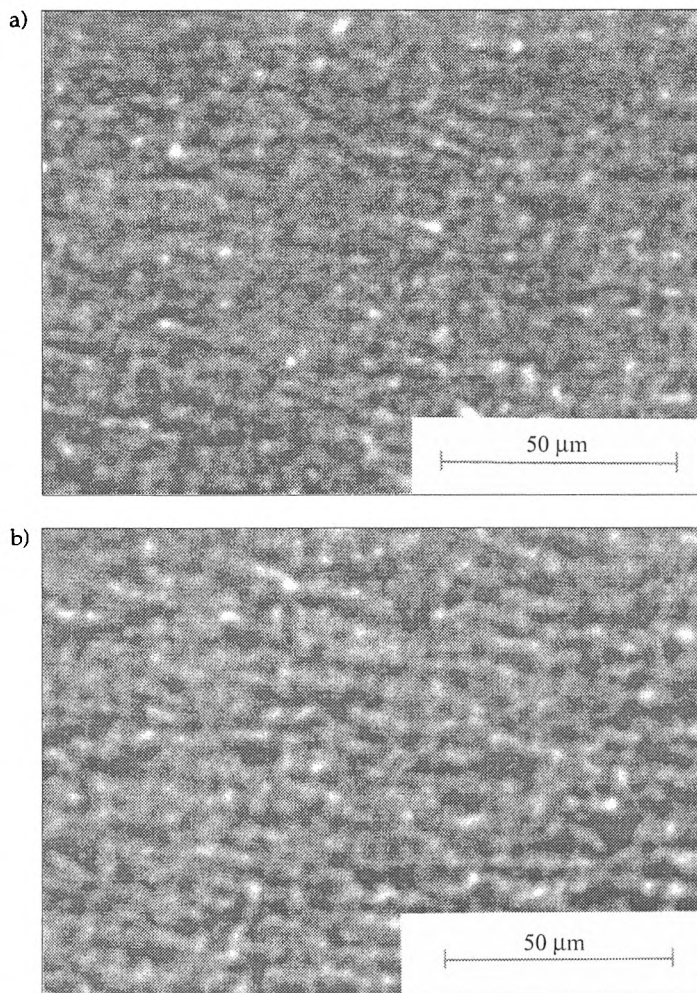
Orientacja strumieniowa jednostek strukturalnych występująca podczas przepływu przez kanały pierścieniowo-zbieżne głowicy (rys. 4a, poz. 2) zachodzi w znacznie mniejszym zakresie niż podczas wyciągania swobodnego strumienia tworzywa z dyszy pierścieniowej głowicy (rys. 4b). Orientacja jednoosiowa podczas takiego wyciągania, kiedy to stopień rozciągania folii w kierunku wzdłużnym przekracza wartość 10, zależy od iloczynu podłużnego gradientu prędkości i czasu relaksacji, który jest proporcjonalny do lepkości tworzywa i zależy od przebiegu zestalania [7].

Obydwa typy orientacji wytwarzają trwałe stany orientacji tylko wówczas, gdy następuje odpowiednio szybkie zestalanie polimeru, tzn. proces wytłaczania jest realizowany w warunkach znacznego obniżenia temperatury dyszy głowicy w porównaniu z temperaturą korpusu głowicy oraz odpowiedniego ochładzania folii w celu uzyskania położenia linii krystalizacji w niedużej odległości od dyszy głowicy. Na zwiększenie szybkości zestalania oraz na zwiększenie lepkości tworzywa na wyjściu z dyszy, a tym samym na przedłużenie czasu relaksacji tworzywa korzystnie wpływa obniżenie temperatury dyszy głowicy (III strefy) do wartości $<230^{\circ}\text{C}$.

Powyższa analiza pozwoliła na sformułowanie zaleceń dotyczących warunków wytłaczania tworzywa i rozwiązania elementów konstrukcyjnych wytłaczarki oraz głowicy. Zaleca się mianowicie następujący program temperaturowy dotyczący układu uplastyczniającego i głowicy:

- strefy ślimaka: zasilania $220\text{--}240^{\circ}\text{C}$, przemiany $245\text{--}255^{\circ}\text{C}$, dozowania i ujednorodniania $240\text{--}250^{\circ}\text{C}$;
- strefy głowicy: korpus (I i II strefa) $240\text{--}250^{\circ}\text{C}$, dysza $225\text{--}235^{\circ}\text{C}$.

Ślimak powinien charakteryzować się niewielką redukcją objętości kanałów. Poza tym w strefie dozowania (na końcowym odcinku), gdzie zastosowano deredukcję objętości kanałów, należy umieścić elementy intensyw-



Rys. 5. Fotografie struktury folii z PA6 „Tarnamid T-30” [A (a), B (b) i C (c) — por. tekst] w mikroskopie świetlnym między skrzyżowanymi polaryzatorami

Fig. 5. The photographs of PA6 film Tarnamid T-30 [A (a), B (b) and C (c) — see text] placed between two crossed polarizers in the transmission electron microscope

nego ścinania i mieszania w celu uzyskania właściwego stopnia ujednorodnienia cieplnego tworzywa przetłaczanego do głowicy. Układ uplastyczniający powinien też generować w sposób stabilny wymagane ciśnienie niezbędne do pokonywania oporów przepływu tworzywa przez głowicę (7—14 MPa) z odpowiednim natężeniem przepływu oraz powodujące powstawanie (w wyniku tarcia wewnętrznego) nieznacznego tylko strumienia ciepła w przetwarzanym tworzywie (brak przegrzewania w dyszy głowicy).

Wykorzystując opracowane zalecenia, wytłoczono dwie partie folii stosując dwie różne wartości natężenia przepływu tworzywa. Folie te stały się następnie obiektem badań strukturalnych i wytrzymałościowych (folie A oraz B — por. Część doświadczalna). Wyniki tych badań porównano z niezależną od badań producenta oceną folii z Zakładów Azotowych w Tarnowie (folia C).

Badania struktury i ocena właściwości fizycznych folii

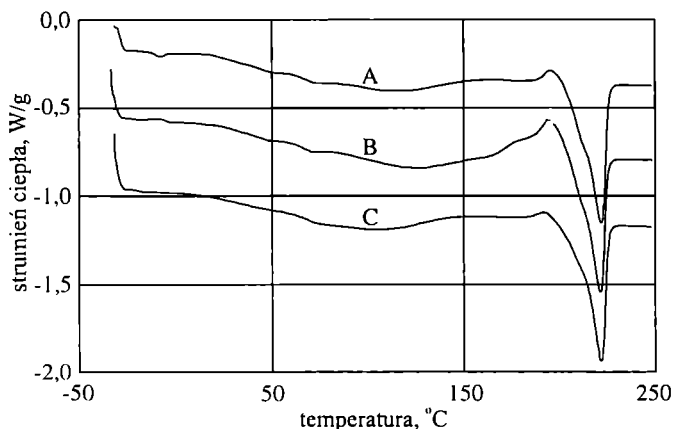
Rysunki 5a, b, c przedstawiają fotografie mikrostruktury folii widziane w mikroskopie świetlnym (skrzyżowane polaryzatory). We wszystkich trzech próbkach wi-

doczna jest struktura sferolityczna. Średnie wartości promieni sferolitów, określone na podstawie zdjęć mikroskopowych, wynoszą w przypadku próbek A oraz B ok. 6,5 μm . W próbce B jest widoczna pewna anizotropia struktury sferolitycznej — ułożenie sferolitów w kierunku prostopadłym do kierunku wytłaczania folii. W próbce C występują sferolity większe, o promieniu wynoszącym 8,5 μm . Szczegóły struktury sferolitycznej są nierozróżnialne, ze względu na zbyt dużą grubość folii.

Średnie promienie sferolitów określone metodą rozpraszania światła pod małymi kątami wynoszą: 5,0, 4,5 i 6,0 μm , odpowiednio w odniesieniu do próbek A, B oraz C.

Na krzywych DSC omawianych folii (rys. 6) są widoczne płaskie, szerokie piki endotermiczne związane ze skurczem termicznym — największym w przypadku folii B z maksimum w temp. ok. 125°C, słabszym w folii A z maksimum ok. 115°C i najsłabszym w folii C z maksimum ok. 105°C.

Przed topnieniem we wszystkich próbkach obserwuje się dodatkową krystalizację spowodowaną wygrzewaniem: największą w próbce B, mniejszą w A, najmniejszą w C. Wszystkie trzy próbki mają zbliżoną temperaturę topnienia, co wskazuje na zbliżone grubości lamel krystalicznych. Uwzględniając skurcz termiczny i rekrystalizację, uzyskuje się następujące wartości stopni krystaliczności: 27%, 12% i 26%, odpowiednio w odniesieniu do folii A, B oraz C. Najmniejszy określony w ten sposób stopień krystaliczności wykazuje więc folia B (duże natężenie przepływu w układzie uplastyczniającym), lecz trzeba podkreślić, że w przypadku tej folii trudno rozdzielić zjawiska skurczu termicznego, dodatkowej krystalizacji i topnienia.



Rys. 6. Termogramy DSC folii (A, B, C) z PA6 „Tarnamid T-30”

Fig. 6. DSC thermograms of PA6 film Tarnamid T-30 (A, B, C)

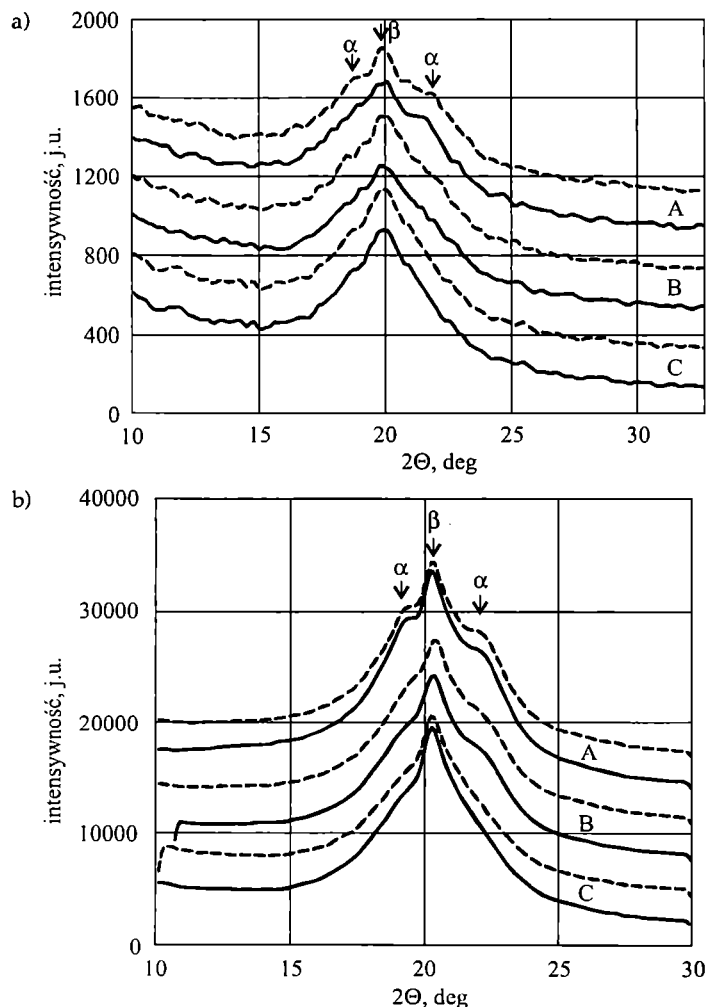
Wyniki badań metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich próbek folii A, B oraz C przedstawia rys. 7. Dyfraktogramy zarejestrowane w transmisji (rys. 7a) wskazują we wszystkich próbkach na obecność fazy

krystalicznej β , a w próbce A również fazy α . Porównanie wyników uzyskanych w warunkach różnego ustawienia próbki w stosunku do padającej wiązki nie świadczy o dużej anizotropii orientacji fazy krystalicznej w płaszczyźnie folii. Sygnały uzyskane w odbiciu (rys. 7b) są o wiele intensywniejsze niż uzyskane w transmisji, co wskazuje na duży stopień orientacji dwuosiowej w badanych foliach. W przypadku folii A, dyfraktogramy otrzymane w odbiciu wskazują na obecność fazy α oraz na istotną anizotropię w płaszczyźnie folii. Dyfraktogramy w odbiciu folii B wykazały również obecność fazy α , jednak jej udział jest mniejszy niż w folii A. Anizotropia orientacji w płaszczyźnie folii jest mała. W przypadku folii C, anizotropia orientacji w płaszczyźnie folii jest nieznaczna, a zawartość fazy α — minimalna.

Do badań właściwości mechanicznych używano wiosełek opisanych w Części doświadczalnej. Uśrednione wyniki pomiarów właściwości mechanicznych są przedstawione na rys. 8a, b, c oraz w tabeli 4.

Tabela 4. Właściwości mechaniczne folii A, B oraz C w kierunkach równoległym i prostopadłym do kierunku wytłaczania folii
T a b l e 4. Mechanical properties of A, B and C films in parallel and perpendicular directions of the film extrusion

Próbka	Moduł sprężystości przy rozciąganiu, GPa	Napężenie na granicy plastyczności MPa	Wydłużenie na granicy plastyczności %	Wydłużenie przy zerwaniu %
A równoległe	1,02	75	25	120
A prostopadłe	1,09	71	25	135
B równoległe	1,15	81	25	125
B prostopadłe	1,17	77	21	220
C równoległe	0,89	67	22	175
C prostopadłe	0,59	51	26	195

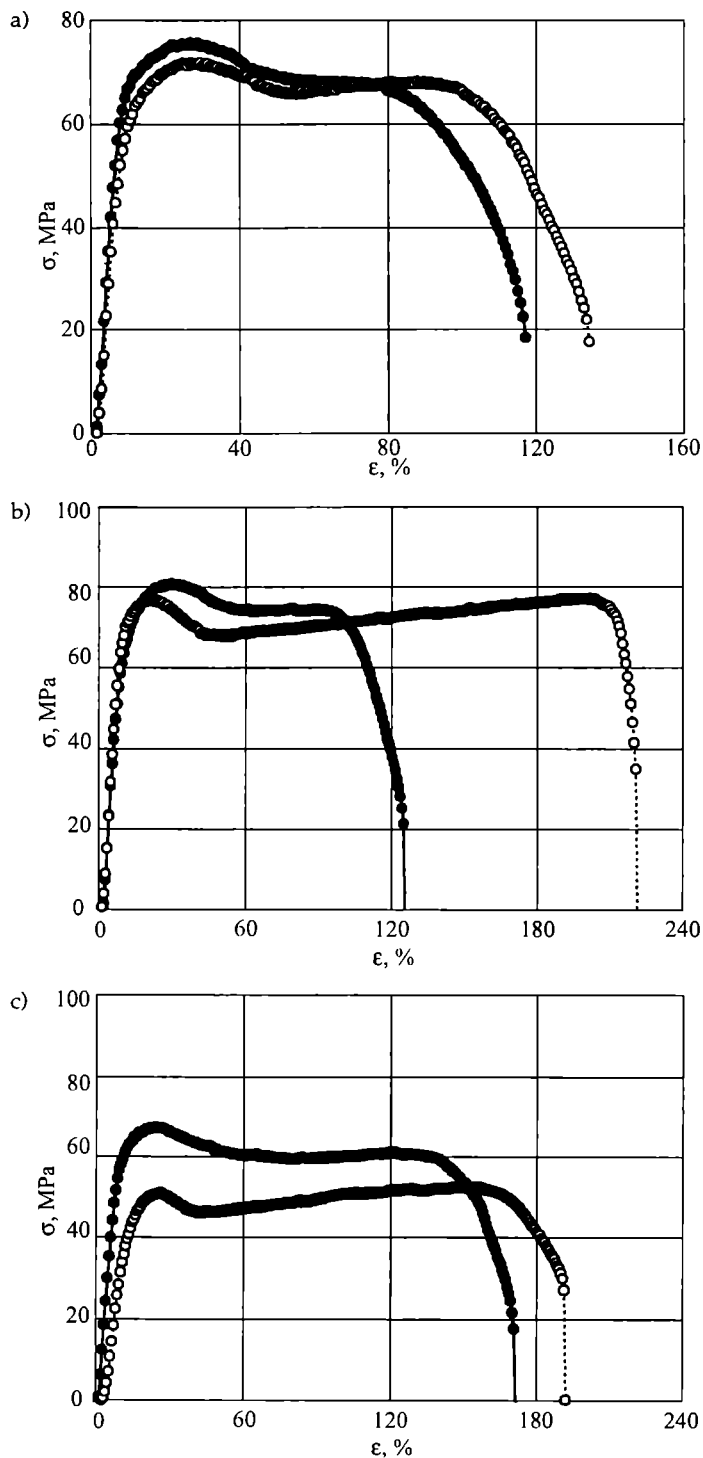


Wszystkie wiosełka, niezależnie od kierunku wycięcia, odkształcały się z wytworzeniem szyjki. Wskazuje to na brak dużego stopnia orientacji w płaszczyźnie folii we wszystkich trzech rodzajach folii, co potwierdza wyniki badań morfologicznych.

Dyfrakcja promieni X wykazała występowanie dużej orientacji dwuosiowej w płaszczyźnie folii w stosunku

Rys. 7. Dyfraktogramy folii z PA6 „Tarnamid T-30” (A, B, C), zarejestrowane w transmisji (a) i w odbiciu (b); próbki ustawiono tak, aby kierunek wytłaczania folii pokrywał się z kierunkiem poziomym (linia ciągła) lub pionowym (linia przerywana)

Fig. 7. Diffractograms of PA6 film Tarnamid T-30 (A, B, C) registered in transmission (a) and reflexion (b) procedures; setting of the samples: extrusion direction of the film agreeing with horizontal direction (continuous line) and vertical direction (dashed line)



Rys. 8. Zależności odkształcenie (ϵ) — naprężenie (σ) folii z PA6 „Tarnamid T-30” A (a), B (b) oraz C (c) w odniesieniu do wioselek wyciętych równolegle (czarne kółka) i prostopadle (białe kółka) do kierunku wytłaczania folii

Fig. 8. Elongation at break (ϵ) versus tensile strength (σ) registered for PA6 film Tarnamid T-30 A (a), B (b) and C (c) for test specimens cut out in parallel (black circles) and perpendicular (white circles) directions of the film extrusion

do grubości folii we wszystkich badanych próbkach. Anizotropia orientacji w płaszczyźnie folii jest nieznacz-

na w przypadku folii B i C, większa zaś w przypadku folii A. Folia A zawiera znaczną ilość fazy α usztywniającej strukturę, co tłumaczy stosunkowo małe wydłużenia przy zerwaniu tej próbki i niewielką anizotropię właściwości mechanicznych. Próbki B i C wykazują mniejszą anizotropię orientacji w płaszczyźnie folii i również mniejszą zawartość fazy α , natomiast większą anizotropię właściwości mechanicznych. Mianowicie, w kierunku prostopadłym do kierunku wytłaczania folii próbka B ma znacznie większe wydłużenie przy zerwaniu, próbka C wykazuje zaś mniejsze naprężenie na granicy plastyczności. Do anizotropii właściwości folii B może przyczyniać się orientacja ułożenia sferolitów widoczna w mikroskopie świetlnym.

Wyniki analizy widm IR folii wskazują, że w próbce C pojawiają się dodatkowe pasma będące prawdopodobnie skutkiem degradacji łańcuchów poliamidowych spowodowanej niekorzystnym rozwiązaniem charakterystyki geometrycznej ślimaka, gdyż strefa dozowania o zmniejszonej głębokości kanału jest przyczyną znacznego tarcia wewnętrznego wytłaczanego tworzywa wywołanego dużą szybkością ścinania i naprężeniami ścinającymi występującymi wzdłuż całej długości strefy.

WNIOSKI

Na strukturę folii poliamidowej otrzymywanej metodą wytłaczania z rozdmuchiwaniami wywierają wpływ liczne kolejne operacje technologiczne, w tym proces wytłaczania tworzywa, zwłaszcza jego orientacji występującej już podczas przepływu stopionego tworzywa w kanałach głowicy. Struktura nadcząsteczkowa folii, częściowo krystalicznej w stanie stałym, warunkuje w sposób istotny jej końcowe właściwości.

Podczas procesu formowania rury cienkościenniej (rękawa) ze stopionego tworzywa w kanałach głowicy następuje orientowanie łańcuchów makrocząsteczek w wyniku wytworzenia odpowiednich gradientów prędkości przepływu, w tym intensywnego przepływu wydłużeniowego stopionego tworzywa i równoczesnego przedłużenia czasu relaksacji wskutek obniżenia temperatury tworzywa w dyszy głowicy.

Analiza wyników badań doświadczalnych wytłaczania folii z PA6 wskazuje, że na właściwości fizyczne folii istotny wpływ wywiera konstrukcja ślimaka i warunki wytłaczania. Zastosowanie ślimaka z elementami intensywnego ścinania i mieszania na końcowym odcinku strefy dozowania o zwiększonej głębokości kanału, w tym realizacja procesu uplastyczniania ze stosunkowo dużymi wartościami natężenia przepływu tworzywa, powoduje wzrost orientacji makrocząsteczek PA6 także w kierunku poprzecznym do kierunku wytłaczania folii. Uwidocznia się to w przypadku wytłaczania folii B w porównaniu z folią A i zwłaszcza — z folią C otrzymaną w produkcji przemysłowej.

W procesie konwencjonalnego wytłaczania z rozdmuchiwaniami folii z PA6 (z pominięciem procesu wy-

tlaczania z dwuosiowym orientowaniem folii) można osiągnąć dobre i jednocześnie zbliżone do siebie właściwości mechaniczne folii w obu kierunkach (równoległym i prostopadłym w stosunku do kierunku wytłaczania) pomimo braku występowania rozciągania folii rurowej (rękawa) w kierunku poprzecznym ze względu na ujemny stopień jej rozdmuchiwania. Uzyskanie korzystnych właściwości mechanicznych folii jest ważne w przypadku zastosowania folii rurowej bezpośrednio na opakowania, np. jako osłonki wędlin, gdzie obciążenia folii na rozciąganie w kierunku poprzecznym mogą być dwukrotnie większe niż w kierunku wzdłużnym.

LITERATURA

1. Spirgatis J., Wortberg J.: *Kunststoffe* 2000, 90, nr 10, 108.

2. Stasiek J.: „Experimental Study of Film Extrusion Processes”, Fachtagung VVD 2000 „Verarbeitungsmaschinen und Verpackungstechnik — Flexibel und Zuverlässig”, Technische Universität Dresden 2000.
3. Hennes J., Rüegg T.: *Kunststoffe* 2001, 91, nr 9, 86.
4. Menges G., Predöhl W.: *Plastverarbeiter* 1972, 23, nr 5, 338.
5. Ferguson J., Kemblowski Z.: „Reologia stosowana płynów”, Wydawnictwo MARCUS S.C., Łódź 1995.
6. Pornnimit B., Ehrenstein G. W.: *Kunststoffe* 1989, 79, nr 7, 631.
7. Ziabicki A.: „Fizyka procesów formowania włókien”, WNT, Warszawa 1970.

Otrzymano 11 XII 2001 r.

Wersja skorygowana 11 VI 2002 r.

W kolejnym zeszycie ukaza się następujące artykuły:

- Katalizatory reakcji cyklotrimeryzacji i cyklopolimeryzacji izocyjanianów wykorzystywanych w technologii produkcji poliuretanów
- Struktura fizyczna i topologia sieci przestrzennych elastomerów
- Poliimid. Cz. II. Przetwórstwo, właściwości użytkowe i zastosowanie
- Homopolimeryzacja metakrylanu 3-chloro-2-hydroksypropylu i jego kopolimeryzacja z metakrylanem metylu
- Pochodne karboksymetylocelulozy o małej hydrofilowości (*j. ang.*)
- Kompozycje polimerowe na podstawie butoksyloowanej żywicy melaminowo-formaldehydowej modyfikowanej prepolimerami uretanowymi z końcowymi grupami izocyjanianowymi
- Zastosowanie optymalizacji wielokryterialnej do wyznaczania stopnia krystaliczności polimerów semikrystalicznych
- Badanie metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego (ESR) w wersji sondy spinowej procesów relaksacyjnych w poli(tereftalanie butylenu) (PBT) — *Komunikat szybkiego druku (j. ang.)*