

POLITECHNIKA POZNAŃSKA

WYDZIAŁ INŻYNIERII MECHANICZNEJ



Rozprawa doktorska

*Opracowanie receptury oraz technologii produkcji folii polipropylenowej typu
CAST o wymaganych właściwościach mechanicznych*

mgr inż. Damian Dziadowiec

Promotor:

dr hab. inż. Marek Szostak, prof. PP

Promotor pomocniczy:

dr hab. inż. Danuta Matykiewicz, prof.
PP

Poznań, 2024 r.

Podziękowania

*Serdeczne podziękowania dla:
dr hab. inż. Marek Szostak, Prof. PP oraz
dr hab. inż. Danuta Matykiewicz, Prof. PP,
dr hab. inż. Jacek Andrzejewski, Prof. PP
za opieką promotorską, udzieloną pomoc i wsparcie.*

Pracę dedykuję żonie i dzieciom

*Rozprawa doktorska została wykonana w ramach programu "Doktorat wdrożeniowy",
finansowanego z budżetu Państwa i realizowanego przy współpracy Politechniki Poznańskiej oraz
firmy Eurocast Sp. z o.o. Umowa nr DWD/4/22/2020*

Opiekun pomocniczy: mgr Robert Rosicki

Spis treści

1	Wprowadzenie.....	5
2	Analiza procesów technologicznych produkcji folii i ich modyfikacji.....	15
2.1	Polipropylen jako materiał opakowaniowy	15
2.2	Metody produkcji folii wylewnych z tworzyw sztucznych.	17
2.2.1	Rozdzielacz	19
2.2.2	Rozdzielacz wielokanałowy	22
2.3	Problemy technologiczne w produkcji wielowarstwowych folii na bazie poliolefin	23
2.4	Wytwarzanie i modyfikacja wylewanych folii PP	26
3	Cele, tezy i zakres pracy	32
3.1	Cele i tezy pracy	32
3.2	Zakres pracy	33
4	Prace badawcze	34
4.1	Analiza wpływu ilości modyfikatora na właściwości folii CAST PP	34
4.2	Analiza możliwości zastosowania wtórnego PP i ocena jego wpływu na właściwości folii CAST PP	36
4.2.1	Metodyka przygotowywania próbek	38
4.2.2	Wtryskiwanie próbek – wioselka	42
4.2.3	Wytłaczanie folii	43
4.2.4	Metodyka badań	44
4.2.5	Analiza wyników badań	45
4.2.6	Podsumowanie	53
4.3	Określenie wpływu dodatku bio-węgla na właściwości folii CAST PP	54
4.3.1	Wprowadzenie	54
4.3.2	Metodyka przygotowania próbek badawczych	57
4.3.3	Przygotowanie napełniacza bio-węglowego	57
4.3.4	Przygotowanie koncentratu i mieszanki polipropylenowej	59
4.3.5	Przygotowanie folii	60
4.3.6	Schemat blokowy przeprowadzonych badań	62
4.3.7	Metodyka badań	62
4.3.8	Wyniki badań i ich analiza	65
4.3.9	Wnioski	79
5	Prace wdrożeniowe	80
5.1	Przygotowanie do procesu wdrożenia modyfikowanej folii CAST PP	80
5.1.1	Wstępne parametry pracy linii technologicznej	80
5.1.2	Stosowane materiały	81
5.1.3	Opis linii technologicznej	84
5.2	Opis technologii wytworzenia prototypu folii CAST PP ze zdefiniowaną zawartością modyfikatora i ewentualnych napełniaczy	92
5.2.1	Wstępne parametry procesu produkcyjnego	92
5.2.2	Optymalizacja procesu wytwarzania	95
5.2.3	Badania wpływu zawartości regranulatów w warstwie rdzeniowej folii	99
5.3	Opracowany w ramach badań skład materiałowy folii CAST PP	100
5.4	Dokumentacja technologiczna i techniczna folii CAST PP.	103
5.5	Uzyskane atesty i certyfikaty.	105
5.5.1	Atesty i certyfikaty	105

5.5.2	<i>Opinie klientów</i>	106
5.6	Podsumowanie efektów realizacji prac wdrożeniowych	110
6	Wnioski końcowe	112
6.1	Wnioski poznawcze	112
6.2	Wnioski utylitarne.....	112
7	Kierunki dalszych badań	114
Bibliografia:		115
Streszczenie		127
Abstract		129
Spis Rysunków		131
Spis Tabel		135
Załączniki		137

1 Wprowadzenie

Opracowanie oryginalnej receptury oraz technologii produkcji folii polipropylenowej typu CAST (wylewanej) o podwyższonych właściwościach mechanicznych (w porównaniu do standardowej folii CAST PP), przy zastosowaniu optymalnej ilości modyfikatorów (plastomeru/elastomeru), pozwoli wykorzystywać nie tylko folię wysoko wytrzymałościową, oczekiwaną przez naszych klientów, ale również cieńszą, a w związku z tym lżejszą, w stosunku do aktualnie używanych folii opakowaniowych tego typu. Zabieg ten będzie miał bezpośredni wpływ na ilość wprowadzanych materiałów opakowaniowych na rynek. Opracowane w ramach doktoratu rozwiązania umożliwiają wytwarzanie znacząco ulepszonych wielowarstwowych folii polipropylenowych (PP), głównie dla przemysłu opakowaniowego, w wielu przypadkach bezodpadowo i ze 100% gwarancją powtarzalności. Przeprowadzone prace stworzyły unikalną w skali świata wiedzę techniczną, którą firma będzie mogła implementować w zastosowaniach praktycznych na polskim i europejskim rynku produkcji wielowarstwowych folii giętkich PP dla przemysłu opakowaniowego, czym przyczynić się będzie mogła do dalszego rozwoju tej branży. Uzyskane wyniki badań podjętych podczas realizacji doktoratu przełożą się również na rozwój branży wytwarzania folii PP metodą CAST w skali krajowej, jak i europejskiej.

Docelowym rynkiem firmy Eurocast jest światowy rynek opakowań do żywności ze szczególnym uwzględnieniem opakowań wyrobów piekarniczych przeznaczonych do procesu mrożenia. Opakowania te są rozwiązaniem coraz powszechniej stosowanym przez producentów żywności na całym świecie. Opakowania zapewniają możliwość zabezpieczenia upieczonego/przygotowanego wstępnie produktu przed niską temperaturą transportu i przechowywania, w temperaturze do -20°C . Ze względu na wysokie właściwości wytrzymałościowe folii opakowaniowej, żywność w nią zapakowana pozostaje zabezpieczona i jej przydatność do spożycia wydłuża się. Jednocześnie wysokie właściwości mechaniczne folii pozwalają wprowadzić materiał opakowaniowy o znacznie obniżonej grubości w stosunku do aktualnie występującego materiału opakowaniowego takiego typu. Analitycy uważają, że coraz większy nacisk będzie kładziony na rodzaj surowców, ich wpływ na środowisko, zużycie energii, sposób transportu opakowań, składowanie, usuwanie lub wprowadzanie materiałów opakowaniowych do ponownego obrotu. Dzięki wszystkim swoim cechom opakowania wytworzone z folii CAST PP przeznaczone na produkty do głębokiego mrożenia są znakomitą zamiennikiem opakowań z polietylenu (PE) i laminatów folii, ze względu na lepsze właściwości mechaniczne (w tym DART), wizualne oraz koszty wytworzenia materiału przeznaczonego do produkcji opakowania. Podstawowym jednak mankamentem aktualnie oferowanych opakowań jest

ich budowa, składająca się z kilku warstw różnych tworzyw sztucznych (w przypadku laminatów), przez co stają się one bardzo trudne w procesie recyklingu a ich właściwości wizualne (folie PE) charakteryzują się wysokim zamgleniem, niskim połyskiem oraz niską transparentnością. Wszystkie te cechy a dodatkowo także duża grubość folii PE (w granicach 60-80 mikronów) negatywnie wpływają na walory sprzedawanego produktu.

Opracowana w ramach doktoratu folia CastfolPP XP002 pozwala zachować zalety opakowań grubszych, jednocześnie w zauważalny sposób poprawia ich parametry, a równocześnie jest odpowiedzią na propozycje UE dot. poziomu recyklingu odpadów opakowaniowych w 2030 r. (powinien wzrosnąć do 80%). Za 10 lat miałyby zacząć obowiązywać całkowity zakaz składowania tworzyw sztucznych, które nadają się do ponownego przetworzenia. Przewaga konkurencyjna firmy Eurocast na rynku będzie więc polegała na zaoferowaniu produktu, którego cechy w każdym aspekcie będą odpowiadały oczekiwaniom klientów przewidywanym przez analityków, a mianowicie (1) mniejszej materiałochłonności produkcji woreczka opakowaniowego wynikającej z następujących aspektów: zastąpienia wielowarstwowego laminatu monofolią PP oraz ze zmniejszeniem docelowej grubości opakowania (nawet do 25 μm), co przekłada się na wyższą efektywność innowacyjnego rozwiązania; (2) korzystniejszym wpływie na środowisko (materiał w pełni poddający się recyklingowi, pozwalający na zawrócenie go do obrotu, ze względu na wykorzystanie jednego rodzaju tworzywa sztucznego PP w wielowarstwowym materiale opakowaniowym).

Polipropylen jest polimerem najpowszechniej używanym w Europie, a jego użycie szacowane jest na poziomie 10 mln ton. Ostatnie lata to swoista rewolucja w sposobie postrzegania tworzyw sztucznych, ich produkcji, konsumpcji i oczekiwań konsumenckich. To konsument stanowi kluczowe ogniwo w projektowaniu opakowań do żywności i materiału wykorzystanego do jego produkcji. Konsumenci wywierają ciągłą presję na całym łańcuchu dostaw oraz na ustawodawcach w celu wprowadzania na rynek dóbr zapakowanych w sposób zgodny z gospodarką o obiegu zamkniętym.

Rynek opakowań z tworzyw sztucznych zdominowany jest przez tworzywa z rodziny poliolefin: polietylen oraz polipropylen. Polipropylen w stosunku do polietylenu charakteryzuje się większą odpornością chemiczną i termiczną. Jednocześnie mniejsza odporność na działanie czynników atmosferycznych powoduje, że polipropylen łatwiej ulega procesowi starzenia. Jest to tworzywo, które w procesie przetwórstwa bardzo łatwo można modyfikować, np. dodatkami poślizgowymi, antypireynami oraz barwnikami. Ze względu na swoje unikalne właściwości takie jak: wysoka odporność chemiczna, niska gęstość, odporność mechaniczna, duża sztywność, wysoka

ciągłość, niskie wchłanianie wilgotności, wysoka rozszerzalność temperaturowa, jest tworzywem coraz bardziej popularnym w przemyśle, np. opakowaniowym, meblarskim, samochodowym, medycznym i farmaceutycznym.

Duża elastyczność polipropylenu, a także jego bezworność sprawiają, że jest on bardzo często używany w przemyśle spożywczym. Ze względu na gęstość polipropylenu, niższą od polietylenu czy też politeraftalanu etylenu, opakowania z niego wykonane są lekkie, a zarazem wytrzymałe. Dzięki temu w odpowiedni sposób zabezpieczają zapakowaną żywność, zarówno w trakcie transportu, jak i magazynowania. Jednym z rodzajów opakowań polipropylenowych jest folia typu CAST. Otrzymywana jest metodą ekstruzji polegającej na wytłaczaniu z głowicy przez długą, wąską szczelinę płynnego jeszcze w tym momencie tworzywa na obracający się walec o zwierciadlanej, gładkiej powierzchni, spełniający jednocześnie funkcję odciągu. Zarówno ten główny walec, jak i kilka innych następujących po nim są intensywnie chłodzone, gdyż chłodzenie to decyduje o przebiegu niektórych procesów przy ostatecznym kształtowaniu się właściwości folii, a w efekcie o jej jakości. Dla zapewnienia lepszego przylegania folii do powierzchni walca, jak i w celu dodatkowego chłodzenia, w stronę folii kierowany jest też dodatkowy silny strumień powietrza. Otrzymywana w ten sposób folia nie podlegając żadnemu rozciąganiu nie jest tak bardzo ustabilizowana mechanicznie i dlatego pod tym względem ma właściwości podobne do PE. Natomiast gwałtowny proces jej schładzania powoduje, że ma dobre właściwości optyczne i z kolei pod tym względem podobna jest do OPP (orientowanego polipropylenu). Podkreślić też należy, że wzdłużny proces wylewania masy folii, a przez to wzdłużna orientacja cząsteczek powoduje, że chociaż nie ma w tym przypadku typowego jej rozciągania, folia ma jednak nieco różniące się od siebie właściwości wzdłużne - *machine direction* (MD) i poprzeczne – *transverse direction* (TD). Brak jakiegokolwiek procesu rozciągania powoduje, że folię tę nazywa się folią nieorientowaną, a popularnie często folią CAST (CPP).

Poprzez dodanie do podstawowej masy tworzywa w jego poszczególnych warstwach różnych składników można w ten sposób zmieniać:

- odporność termiczną, która przez jej podwyższenie umożliwia wykorzystanie folii do pakowania produktów wymagających pasteryzacji czy sterylizacji,
- temperaturę topnienia (zgrzewu) - przez jej obniżenie osiąga się pewniejszy zgrzew na bardzo szybkich maszynach,
- współczynnik tarcia (COF) – od bardzo niskiego wymaganego przy bardzo szybkich maszynach wykonujących woreczki czy pakujących, gdzie silne tarcie może hamować folię, powodować jej zmarszczenia i uniemożliwiać pracę maszyny, do bardzo wysokiego,

niezbędnego przy pakowaniu artykułów pończosznich, bielizny, tekstyliów, gdzie pożądanym jest, aby przy konfekcjonowaniu gotowych wyrobów podczas układania jedno na drugie nie „rozjeżdżały się”,

- stopień plastyczności, zwłaszcza grubszych folii, umożliwiając w ten sposób formowanie z nich opakowań do wyrobów wielkogabarytowych jak koce, kołdry, poduszki, płaszcze, nie poprzez zgrzewanie, a poprzez szycie,
- stopień odporności na zaparowanie wewnętrznej warstwy opakowania tzw. wykończenie “antifog” wykorzystywane przy pakowaniu np. świeżych warzyw i innych produktów parujących,
- barwę (folie przezroczyste, białe, kolorowe nieprzezroczyste i kolorowe przezroczyste).

Poprzez dodawanie różnych dodatków do poszczególnych warstw można też uzyskać:

- zwiększoną odporność na zjawisko silnego przywierania do siebie sąsiednich warstw folii zwane blokowaniem (*blocking*),
- zwiększoną odporność na powstawanie ładunków elektrostatycznych na folii,
- efekt pamięci niezbędny dla folii typu TWIST używanych do zawijania cukierków,
- folię antystatyczną do kart magnetycznych,
- folię tzw. oddychającą (*breathable*) o zwiększonej przepuszczalności tlenu.

Bardzo ważną cechą wykorzystywaną przy doborze materiału opakowaniowego jest jego barierowość czyli odporność na przenikanie przez niego określonych substancji. Stanowią je najczęściej gazy, w tym tlen i dwutlenek węgla oraz wilgoć (para wodna). Mogą to być też inne substancje np. pary olejków eterycznych, zapachy. Dla folii polipropylenowej nieorientowanej (CPP) o grubości 25 μm przebadane wartości przedstawiają się następująco:

Przenikalność pary wodnej (*water vapour transmission* – WVTR) $11,0 \pm 1,4$

WVTR: ASTM F1249 (38°C – 90%RH) g / (m²x24h)

Przenikalność tlenu (*oxygen transmission* – OTR) 3000 ± 32

OTR: ASTM D1434 (25°C – 0%RH) cc / m²x24h

W niektórych zastosowaniach folii bardzo pożądaną właściwością jest ich odporność termiczna. Ze względu na wysoką temperaturę topnienia polipropylenu (ok. 165°C) folia CAST PP znakomicie nadaje się do wykorzystywania bądź pojedynczo bądź jako warstwa laminatu do pakowania produktów wymagających sterylizacji (121°C, 40', 4 bary) np. chleb, narzędzia chirurgiczne. Należy nadmienić, że PE w tych warunkach topi się.

Właściwości te mają również wpływ na zgrzewalność folii PP. Stosowany system zgrzewu dla folii CAST to tzw. “gorący nóż” (*hot knife*) lub “gorący drut” (*hot wire*). Podczas tego procesu folia jest

jednocześnie zgrzewana i ucinana. Jest on podobny do zgrzewania PE, jednak temperatura zgrzewu jest wyższa, a jej zakres mniejszy. Ostateczny poziom temperatury zgrzewu zależy od rodzaju surowca użytego do produkcji folii (homopolimer czy kopolimer) lub użytych dodatków. Stąd istnieje konieczność ściślejszej kontroli temperatury i profilu elementów zgrzewających. Gorące szczęki można stosować do zgrzewu CAST-u jedynie w przypadku, gdy tworzy on jedną z warstw laminatu z folią OPP zgrzewalną lub niezgrzewalną (PLAIN). Ale wówczas winien to być zgrzew typu A-A (wewn. / wewn.), gdzie folią mającą bezpośredni kontakt z gorącymi szczękami jest OPP.

Możliwość tworzenia laminatów z innymi foliami jest kolejną bardzo korzystną właściwością folii CAST. Odpowiedni dobór właściwości poszczególnych warstw laminatu pozwala bowiem na optymalny dobór jego finalnej barierowości lub wytrzymałości mechanicznej niezbędnej do pakowania danego typu produktu. Najbardziej rozpowszechnionym laminatem z udziałem folii CAST jest laminat z folią polipropylenową orientowaną (OPP) do pakowania makaronów. Folia CAST, najczęściej o grubości 25 μ , stanowiąca wewnętrzną warstwę tego laminatu zabezpiecza opakowanie przed możliwością jego przebicia przez ostre końce makaronu dając też silny zgrzew przy pakowaniu i transporcie tak dużej masy produktu. Ma też bardzo dobrą przezroczystość. Z kolei folia OPP, najczęściej o grubości 20 lub 25 μ , stanowiąca jego warstwę zewnętrzną zapewnia odpowiednią sztywność wymaganą na szybkich maszynach pakujących. Zadruk wewnętrznej strony tej folii stanowiący w efekcie zadruk międzywarstwowy (*sandwich*) odznacza się wysokimi walorami estetycznymi (druk widoczny jest przez warstwę folii dającą efekt połysku), funkcjonalnymi (nadruk nie ściera się) oraz higienicznymi (nie istnieje obawa bezpośredniego kontaktu pakowanego produktu z nadrukiem). Nie istnieje też niebezpieczeństwo przyklejania się farby do gorących szczęk podczas formowania opakowania na maszynie pakującej. Daje to większą swobodę w opracowywaniu szaty graficznej opakowania.

Ponieważ najczęściej spotykanym sposobem zgrzewu w takich przypadkach jest zgrzew typu A/A (wewn./wewn.) na zewnętrzną warstwę laminatu można użyć folię OPP niezgrzewalną – podobną do folii do owijania kwiatów – która zapewniając równie znakomite, jak zgrzewalna właściwości mechaniczne, to posiada jeszcze większą przejrzystość i połysk.

Inne przykłady materiałów opakowaniowych, gdzie folia CAST wykorzystywana jest jako jedna z warstw to:

- torby z laminatu CPP / PE z nadrukiem międzywarstwowym do pakowania detergentów w proszku (zastąpiły pudełka kartonowe),

- laminaty wymagające zwiększonej wytrzymałości mechanicznej materiału opakowaniowego do pakowania produktów o ostrych krawędziach (np. słone paluszki),
- laminaty stosowane do pakowania produktów wymagających sterylizacji np. PET / AL. / CPP (opakowania do żywności wstępnie gotowanej i/lub produktów „mokrych”),
- laminaty stosowane na bardzo szybkich maszynach pakujących i w związku z tym wykorzystujące obniżoną temperaturę zgrzewu,
- laminaty do pakowania wyrobów mrożonych (choć w tym zakresie prace nad doskonaleniem uzyskanych właściwości jeszcze trwają),
- laminat papier / CPP (talerze jednorazowego użytku).

Wysoka odporność mechaniczna folii polipropylenowych nieorientowanych, a co za tym idzie odporność na przedarcie (tear resistance) powoduje, że można je bez obaw perforować. Pozwala to uzyskać opakowanie „oddychające” nie ulegające zamgleniu po jego wewnętrznej stronie przy parowaniu zapakowanego produktu – świeże warzywa i owoce, kwiaty, świeży chleb oraz przedłużające trwałość zapakowanych wyrobów. Ułatwiony jest też ich transport i sprzedaż. Łatwa zgrzewalność z kolei stwarza możliwość wtopienia czy wklejenia wielokrotnych błyskawicznych zamknięć strunowych lub wieszaków. Aktualnie trwają też prace nad rozszerzeniem możliwości wykorzystania folii CAST do wykonywania etykiet do różnego rodzaju pojemników metodą „in-mould”.

Podczas procesu produkcyjnego uformowana już ostatecznie w postaci taśmy folia ma gładką powierzchnię, która uniemożliwia dalsze jej uszlachetnianie poprzez zadruk, laminowanie z innymi materiałami, metalizację, powlekanie. Dlatego też należy w ostatniej fazie przed końcowym nawinięciem zwiększyć przyczepność tej powierzchni. Uzyskuje się to poddając folię działaniu ładunków elektrostatycznych działających na nią między dwoma długimi na całą jej szerokość elektrodami. Podczas, gdy jedna z elektrod emituje ładunki w kierunku jednej strony folii, druga ze stron „ślizga się” po drugiej, uziemionej, pokrytej dielektrykiem elektrodzie nie będąc poddawana zmianom zachodzącym na jej powierzchni (zmianom jej napięcia powierzchniowego). Do procesu tego można również zastosować płomienie ze specjalnych palników gazowych. Proces ten nazywany jest procesem aktywacji / jonizacji (*corona treatment*) i określany jest w dynach / cm. W Polsce folia polipropylenowa nieorientowana CAST dopiero w ostatnich latach zdobywa sobie popularność, chociaż wydaje się, że jej właściwości i wynikające z nich możliwości zastosowania wciąż nie są jeszcze w pełni doceniane i wykorzystywane. Niemniej jednak stosowana jest ona najczęściej do produkcji:

- woreczków do artykułów spożywczych (chleb, pieczywo, słodycze),

- woreczków do wyrobów tekstylnych (koszule, dzianiny, bielizna, artykuły pończosznice, pościel),
- opakowań do świeżych warzyw,
- opakowań do wyrobów wymagających pasteryzacji (chleb),
- opakowań wykonywanych metodą szycia do poduszek, kołder, koców, ubiorów,
- opakowań do kwiatów ciętych i w doniczkach (woreczki, arkusze),
- opakowań do zawijania cukierków,
- laminatów do wyrobów spożywczych (makarony, suszone warzywa, wyroby cukiernicze, chipsy),
- laminatów do detergentów,
- laminatów do produktów wymagających sterylizacji (żywność wstępnie gotowana, produkty „mokre”),
- artykułów biurowych („koszulki” do dokumentów, ofertówki, teczki),
- albumów (do zdjęć, monet, wizytówek),
- opakowań do wyrobów papierniczych (kartki okolicznościowe, czasopisma),
- opakowań do zabawek,
- opakowań do płyt DVD,
- antystatycznych opakowań do kart magnetycznych,
- opakowań do wyrobów medycznych wymagających sterylizacji (narzędzia chirurgiczne).

Jak wynika z przedstawionych informacji, cechy charakterystyczne folii polipropylenowych CAST to:

- bardzo wysoka przezroczystość i połysk,
- wysoka barierowość na przenikanie pary wodnej,
- bardzo dobra zgrzewalność na urządzeniach typu „gorący drut” czy „gorący nóż”, daje też bardzo silny zgrzew gorącymi szczękami jako wewnętrzna warstwa laminatu,
- wysoka odporność na przedarcie i przebicie (łatwo daje się perforować),
- nadaje się do pakowania produktów wymagających pasteryzacji i sterylizacji,
- nadaje się do zadruku metodą tak flekso jak i rotograwiury,
- nadaje się do laminowania z innymi materiałami,
- nadaje się do metalizacji,
- nadaje się do barwienia w masie,
- nadaje się do modyfikacji dla uzyskania efektu skrętności („pamięci”),

- ze względu na niski ciężar właściwy ($0,90 \text{ g/cm}^3$) daje większą wydajność niż inne folie o tej samej grubości.

W porównaniu z folią OPP cechuje ją wyższy stopień elastyczności, miękkości oraz wytrzymałości na rozdarcie i przebicie. Pomimo wyższego progu temperatur zgrzewu wykazuje dużą stabilność termiczną i daje bardzo dużą wytrzymałość zgrzewu. Silny zgrzew, również przy zastosowaniu „gorącego drutu”, sprawia, że świetnie nadaje się do produkcji woreczków. Duże znaczenie mają tutaj też właściwości optyczne (przezroczystość, połysk), które są znacznie lepsze od PE. Lepsze od PE są również niektóre parametry wytrzymałościowe. Powodują one, że dla osiągnięcia tych samych warunków można obniżyć grubość opakowania, a zatem obniżyć zużycie masy materiału. Duża odporność termiczna powoduje, że jest dobrym rozwiązaniem tam, gdzie w grę wchodzi sterylizacja czy zastosowanie podwyższonych temperatur. Jak widać potwierdza się przedstawiona wcześniej opinia, że mechanicznie jest ona podobna do PE, natomiast optycznie do OPP. Połączenie tych cech powoduje, że jest ona coraz bardziej doceniana, a większa wiedza o niej sprzyja temu, że coraz więcej użytkowników stosuje ją i ogólne zużycie wzrasta.

Opracowana i wdrożona w ramach doktoratu wdrożeniowego folia CastfolPP XP002 jest produktem, który spółka dostarczać będzie na rynkach w całej Europie do produkcji głównie woreczków typu „wicket”, ulepszonym zarówno pod względem mechanicznym oraz materiałochłonnym. Wprowadzając folię o dużo mniejszej grubości np. dajemy możliwość znacznego zmniejszenia wagi opakowania oraz zwiększenia wydajności. Dzięki temu oraz dzięki nowemu składowi folii z udziałem wytypowanego modyfikatora udarności, klienci firmy będą mogli zaoszczędzić również na opłatach związanych z wprowadzaniem opakowań na rynek, do których są zobowiązani ustawowo. Folia CastfolPP XP002 wpisuje się również w grupę folii do produkcji woreczków do pakowania świeżych warzyw i owoców na pionowych automatach pakujących. Jest to bardzo wymagająca aplikacja pod względem wytrzymałości mechanicznej. Powyżej wspomniana folia idealnie wpisuje się w ten trend, bo dzięki niej możliwe będzie zmniejszenie grubości opakowania co obecnie jest niemożliwe ze względu na obniżoną odporność mechaniczną. Taka oszczędność będzie doskonałym orężem w walce z innymi polimerami oraz trendami rynkowymi dążącymi do zmniejszenia wagi opakowań.

Rynkiem docelowym dla spółki Eurocast będą Europejscy odbiorcy tzw. „konwerterzy”, rozumiani jako firmy produkujące opakowania typu woreczki. Obecnie Eurocast sprzedaje folie CPP w wybranych krajach Europy, w zależności od posiadanych kontaktów handlowych, konkurencyjności rynku oraz opłacalności działalności na danym obszarze. Spółka w przyszłości skupiać się będzie na rynkach znanych jej, ale z nowymi produktami aktywnie będzie poszukiwać

nowych odbiorców. Współcześni konsumenci dokonując wyborów przy zakupie zapakowanych produktów mogą czuć się rozdarci. Po pierwsze chcą zwiększyć swoją wygodę, mając jednak na uwadze to, że materiał opakowaniowy musi spełniać rygorystyczne wymagania wytrzymałościowe, a dodatkowo chcą żyć w zgodzie ze środowiskiem i mieć jak na nie jak najmniejszy negatywny wpływ. Chcemy żyć wygodnie i odpowiedzialnie, więc i przemysł opakowaniowy musi znaleźć na to rozwiązanie.

Głównym kierunkiem sprzedaży nowego produktu będzie największy w ostatnich latach, pod tym względem rynek, czyli Polska. Według szacunków Polskiej Izby Opakowań wartość polskiego rynku opakowań osiągnęła około 56 mld PLN. Procentowy udział opakowań żywności to 47%. W Polsce spółka Eurocast posiada głównych odbiorców i to tutaj największe zużycie dotyczy folii do produkcji woreczków na wyroby piekarnicze. Odbiorcy z którymi spółka współpracuje lub też współpracowała w ostatnich latach to najwięksi producenci opakowań dla sektora piekarniczocierniczego. Opakowania te to głównie woreczki typu „wicket”. Najwięksi producenci tych typów opakowań w Polsce to firmy – P.P.H.U. EFEKT Sp. Jawna Janusz Frąckowiak i Spółka, HADEPOL FLEXO Sp. z o. o., Amerplast Sp. z o. o., PACKSERVICE Ltd., Hellopak Kocyk & Wspólnicy Spółka Jawna. Zakładając, że nie jesteśmy jedynym dostawcą można przyjąć, że tylko dla tych największych odbiorców potencjał na folie CPP do produkcji woreczków kształtuje się na poziomie 2.500 - 3.000 ton.

Firma Eurocast jako lider rynku zajmuje się produkcją folii propylenowych typu CAST od 2003 roku. W tym czasie opracowano szereg receptur oraz technologii produkcji nowych typów folii PP, unikalnych dla szerokiego rynku opakowaniowego. Spółka prowadzi produkcję w nowoczesnym zakładzie o powierzchni około 14.000 m² a jej park maszynowy jest jednym z najnowocześniejszych w Polsce. Wyposażony jest w dwie maszyny technologiczne przeznaczone do produkcji folii wylewanej PP typu CAST, o całkowitej wydajności 12 tys. ton rocznie, umożliwiającej produkcję folii trójwarstwowej o strukturze ABA oraz ABC. Jako technolog a następnie Kierownik Działu Badan i Rozwoju uczestniczyłem bezpośrednio w rozwiązywaniu codziennych problemów technologicznych, jak i również w opracowywaniu nowych receptur folii, przy współpracy ze światowymi dostawcami surowców oraz dodatków polipropylenowych. W Spółce zatrudnionych jest aktualnie ponad 200 wysoko wykwalifikowanych pracowników, w tym technologów posiadających wieloletnie doświadczenie w ekstruzji folii PP i APET, produkcji opakowań a także działalności badawczo-rozwojowej w zakresie projektowania opakowań. Poprzez nieustanny rozwój i zaangażowanie zarówno w projekty inwestycyjne, jak i innowacyjne projekty badawczo-rozwojowe, udało się firmie EUROCAST uzyskać w ostatnich

latach miano jednego z najważniejszych producentów folii PP do kontaktu z żywnością w Europie Środkowej. Opracowana i wdrożona w ramach mojego doktoratu oryginalna receptura oraz technologia produkcji folii polipropylenowej typu CAST o podwyższonych właściwościach mechanicznych w niskich temperaturach (-20°C), w porównaniu do standardowej folii CAST PP, pozwoli z całą pewnością, tę pozycję na rynku utrzymać na dalsze lata.

2 Analiza procesów technologicznych produkcji folii i ich modyfikacji

2.1 Polipropylen jako materiał opakowaniowy

Poliolefiny to rodzaj polimerów lub kopolimerów wytwarzanych z prostych węglowodorów olefinowych i stanowią jedną z najliczniejszych grup polimerów przetwarzanych na świecie i w Europie w przemyśle opakowaniowym, w tym w produkcji folii. Stosowane są głównie tworzywa termoplastyczne, które stanowią 84% rynku tworzyw sztucznych [1]. W przypadku opakowań wielowarstwowych podstawowymi materiałami stosowanymi są LDPE (polietylen o małej gęstości), PP (polipropylen), HDPE (polietylen o dużej gęstości) i politereftalan etylenu (PET) [2,3]. Materiały wykonane z folii muszą mieć różne właściwości w zależności od zakresu ich zastosowania. Specyficzne wymagania stawiane są przez branżę spożywczą i medyczną i dotyczą głównie niskiej przepuszczalności pary wodnej, dużej elastyczności oraz odpowiednich parametrów szczelności [4]. Ponadto dobre właściwości mechaniczne i optyczne są niezbędne przy pakowaniu żywności, tekstyliów, galanterii, a także warzyw czy kwiatów [5,6]. Rozwój materiałów foliowych o korzystnych właściwościach mechanicznych i użytkowych jest nadal przedmiotem wielu badań [7–10].

Jak wynika z raportu Plastics Europe z 2021 roku, opakowania, w tym opakowania handlowe i przemysłowe (40,5%) oraz branża budowlana (20,4%), stanowią największe rynki końcowego przeznaczenia tworzyw sztucznych [11]. Największy na rynku jest także popyt na polipropylen, który wynosi 19,7%, a w dalszej kolejności na polietylen: PE-LD i PE_LLD 17,4%; PE-HD i PE-MD 12,9%; dodatkowo polichlorek winylu PVC 9,6% i politereftalan etylenu PET 8,4% [11]. Główne obszary zastosowań polipropylenu to opakowania do żywności, opakowania po słodczykach i przekąskach, zakrętki pojemniki do kuchenek mikrofalowych, rury, części samochodowe i banknoty.

Opakowania wielowarstwowe mogą być elastyczne lub półsztywne i zawierać warstwy polimerowe oraz warstwy nieorganiczne [12]. Każda warstwa ma określoną funkcję w całym układzie. Najczęściej stosowanymi materiałami do pakowania żywności są poliolefiny, do których zalicza się polipropylen i polietylen. Zarówno polietylen, jak i polipropylen charakteryzują się odpowiednią stabilnością, elastycznością, wytrzymałością i odpornością chemiczną. Ponadto należy podkreślić, że ze względu na łatwość przetwarzania, z powodzeniem można je poddać recyklingowi. Ponadto polipropylen ze względu na dużą odporność termiczną może być z powodzeniem stosowany do produkcji naczyń, butelek, kanistrów czy sprzętu laboratoryjnego. Inne zalety grupy polipropylenów to niska gęstość, wysoka temperatura topnienia, odporność chemiczna i niskie koszty produkcji [13]. Polipropylen stosowany w opakowaniach, ze względu na swoją

krystaliczność, pełni zwykle funkcję bariery dla wilgoci i jest wykorzystywany w warstwie bazowej lub rdzeniowej, a często jest modyfikowany w celu uzyskania pożądanych właściwości [6]. Dodatkowo wysoka temperatura topnienia sprawia, że opakowanie jest odporne na działanie wyższych temperatur. Folie z orientowanego polipropylenu (OPP) są znane ze swoich nieodłącznych właściwości barierowych dla wilgoci, podczas gdy nieorientowane folie polipropylenowe mają jedynie ograniczoną funkcję barierową przed parą wodną, a jeszcze mniej przed tlenem i dwutlenkiem węgla [14]. W przypadku folii zorientowanych właściwości te ulegają znacznej poprawie; powodują jednak wyższą cenę produkcji, kruchość i silnie anizotropowe właściwości mechaniczne oraz skurcz. Dlatego nieorientowane folie polipropylenowe stopniowo zyskują na znaczeniu w stosunku do OPP ze względu na niższe koszty produkcji [15].

Polipropylen ma trzy podstawowe konfiguracje stereo-specyficzne: izotaktyczny, z grupami metylowymi po jednej stronie szkieletu polimeru; syndiotaktyczny, w którym grupy metylowe są włączane naprzemiennie po obu stronach; i ataktyczny, charakteryzujący się nieregularnym rozmieszczeniem grup metylowych. Inna klasyfikacja dotyczy proporcji monomerów i określa homopolimer (HPP), jako zawierający wyłącznie monomer propylenu w półkrystalicznej postaci stałej; kopolimer losowy (RCP) zawierający etylen (1-8%) jako komonomer w łańcuchach PP oraz kopolimer udarowy (ICP) zawierający HPP i fazę mieszaną RCP [13]. Polipropylen ma szerokie zastosowanie w produkcji różnego rodzaju opakowań i stanowi 16% całego przemysłu tworzyw sztucznych [16]. Homopolimer jest najczęściej stosowanym rodzajem PP w produkcji wyrobów z tworzyw sztucznych. HPP zawiera zarówno obszary krystaliczne, jak i niekrystaliczne, jest sztywny w temperaturze pokojowej i ma wysoką temperaturę topnienia, ale mniejszą przezroczystość i zmniejszoną udarność [13]. Dzięki dodatkowi etylenu kopolimer RCP charakteryzuje się korzystnymi właściwościami udarowymi, niższą temperaturą topnienia i zwiększoną elastycznością. Kopolimery udarowe (ICP) to fizyczne mieszaniny HPP i RCP o całkowitej zawartości etylenu około 6-15% wagowych. Polimery udarowe można stosować w niskich temperaturach przy wyższej udarności [13]. W przemyśle wykorzystuje się różne rodzaje polipropylenu, w zależności od właściwości, jakie powinien posiadać wytworzony z niego produkt. Stosowanie polipropylenu do wyrobów przezroczystych stało się ostatnio popularne ze względu na jego niską cenę i akceptowalny stopień zamglenia [17]. Produkty o niskim zamgleniu wykonane są głównie z kopolimeru RCP. W tabeli (Tab. 2.1) zestawiono przykładowe rodzaje polipropylenu stosowanego w wytłaczaniu folii oraz jego właściwości. Ze względu na wymagania technologiczne polipropylen ten posiada średni wskaźnik szybkości płynięcia, co ułatwia proces wytłaczania folii.

Tab. 2.1 Charakterystyka handlowych polipropylenów stosowanych w produkcji folii opakowaniowych

Właściwość	Moplen EP310D	PPH 6080	Borealis RD364CF	Braskem RP 225M
Wskaźnik szybkości płynięcia (230°C/2,16 kg), [g/10 min]	0.95	9.0	8.0	8.0
Temperatura mięknięcia Vicata (VST/B, 10N), [°C]	150	152	140	134
Wytrzymałość na rozciąganie folii przy granicy plastyczności, ISO 527-3, D 882 [Mpa]				
-MD	16.0	23.0	40.0	20.0
-TD	16.0	23.0	30.0	19.0
Typ	kopolimer udarowy	homopolimer	Kopolimer randomiczny	kopolimer randomiczny
Zastosowanie	ekstruzja folii typu CAST	ekstruzja folii rozdmuchiwanej	ekstruzja folii typu CAST	ekstruzja folii rozdmuchiwanej oraz typy CAST

2.2 Metody produkcji folii wylewnych z tworzyw sztucznych.

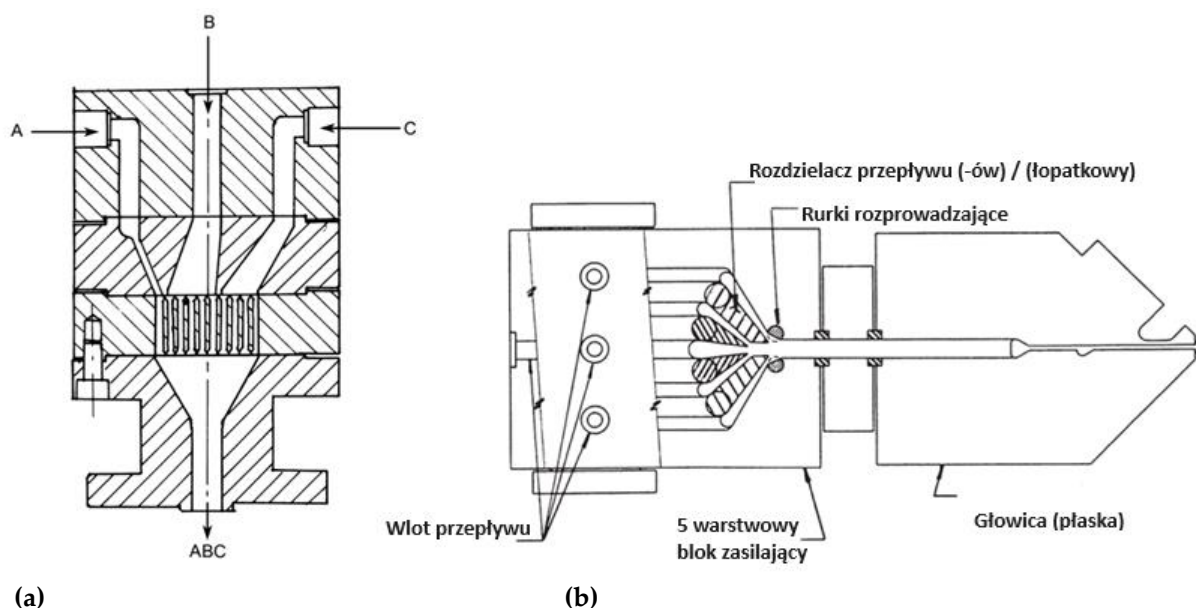
Według Gholami światowy rynek wielowarstwowych folii polimerowych (MLP) w 2017 roku wyniósł 5,50 miliarda dolarów i oczekuje się, że do 2026 roku osiągnie 9,58 miliarda dolarów [64]. Łatwość pakowania wielu produktów w folię w celu ich zabezpieczenia generuje tak dużą produkcję tych materiałów, dlatego też liczba metod i dodatków stosowanych w procesach technologicznych stale wzrasta. Właściwości folii wielowarstwowych zależą w dużej mierze od metody produkcji, do której można zaliczyć: metody oparte na roztworach polimerowych oraz metody oparte na stopach polimerów. Podczas wytwarzania folii ze stopu polimeru kluczową rolę odgrywają czynniki reologiczne [65], takie jak: poślizg w polach ścinania [66], utwardzanie w polach ekstensyjnych [67], niestabilności lepkość sprężyste [68], rozpad warstw [69] oraz różnorodność czasów relaksacji w polimerach [70]. Dobór odpowiedniej technologii produkcji, materiału polimerowego i środków pomocniczych pozwala na wytwarzanie wysokowydajnych folii wielowarstwowych o określonych właściwościach [71]. Do produkcji cienkiej termoplastycznej folii polimerowej można zastosować odlewanie folii przez wytłaczanie lub wytłaczanie folii

z rozdmuchiwaniami. Obydwa procesy są bardzo wydajne i umożliwiają produkcję wysokiej jakości folii o określonej grubości i przezroczystości.

Istotnym zagadnieniem jest zaprojektowanie systemu produkcyjnego tak, aby uzyskać folię o jednakowej szerokości i grubości. Dlatego też stopień rozciągnięcia folii w szczelinie powietrznej określa się ilościowo jako współczynnik rozciągania (DR), który definiuje się jako prędkość styczną folii na walcu chłodzącym podzieloną przez prędkość liniową ogranicznika opuszczającego matrycę [72]. Trudności, jakie pojawiają się podczas produkcji folii, to głównie dwa zjawiska: występowanie przewężeń, czyli niejednorodnego zmniejszenia szerokości folii oraz „beadingu”, czyli wzrostu grubości folii na jej krawędziach. Podczas wytłaczania przemysłowego krawędzie folii są często przycinane w celu usunięcia zgrubień krawędziowych. Z kolei do wytworzenia folii wielowarstwowej wykorzystywany jest proces współwytłaczania.

Co więcej, współwytłaczanie zmniejsza koszty związane z wieloetapowymi procesami laminowania i powlekania, w których określone warstwy muszą być wytwarzane oddzielnie, a następnie gruntowane, powlekane i łączone [73]. W procesie współwytłaczania folii wylewanej głowica wytłaczarska o płaskiej geometrii pozwala na formowanie materiału poprzez wąską szczelinę. Można wyróżnić dwa typy geometrii głowic: głowice jednowarstwowe i głowice wielowarstwowe z blokiem podającym [74]. System współwytłaczania składa się z części, które pobierają stop polimeru z dwóch lub więcej wytłaczarek, formują stop, a następnie dostarczają go do punktu połączenia, gdzie są topione, układane w stosy i formowane w gotowy produkt o określonej szerokości i grubości [75]. System składa się z następujących elementów: adaptera, bloku podającego oraz matrycy jedno- lub wielogniazdowej. Adapter zbiera i śledzi różne strumienie stopu do bloku zasilającego podczas produkcji materiału wielowarstwowego. Adaptery łączą system wytłaczania z systemem współwytłaczania i mogą być samodzielne lub zintegrowane z blokami zasilającymi lub matrycami. Dostępnych jest wiele adapterów ze stałymi kanałami przepływowymi lub umożliwiającymi wiele ścieżek przepływu, w których polimer topi się pomiędzy wlotem adaptera a wyjściem adaptera do bloku zasilającego i/lub głowicy. Blok zasilający kształtuje i spaja wiele warstw polimerów wychodzących z adaptera do stosu polimerów w celu dostarczenia ich do płaskiej głowicy. Można wyróżnić następujące geometrie i kombinacje bloków zasilających: bloki zasilające o stałej geometrii, które obejmują segmentowy przepływ bloków zasilających „Dow” i stopniowe dodawanie konstrukcji modułowych „Welex” z wymiennymi wkładkami kasetowymi oraz blok zasilający o zmiennej geometrii, taki jak blok zasilający typu „Cloeren” z konstrukcjami regulowanych łopatek [75].

Rysunek (Rys. 2.1) przedstawia przykłady geometrii bloków zasilających. Również głowice zostały zmodyfikowane o proste formy do nowoczesnych głowic do współwytłaczania.



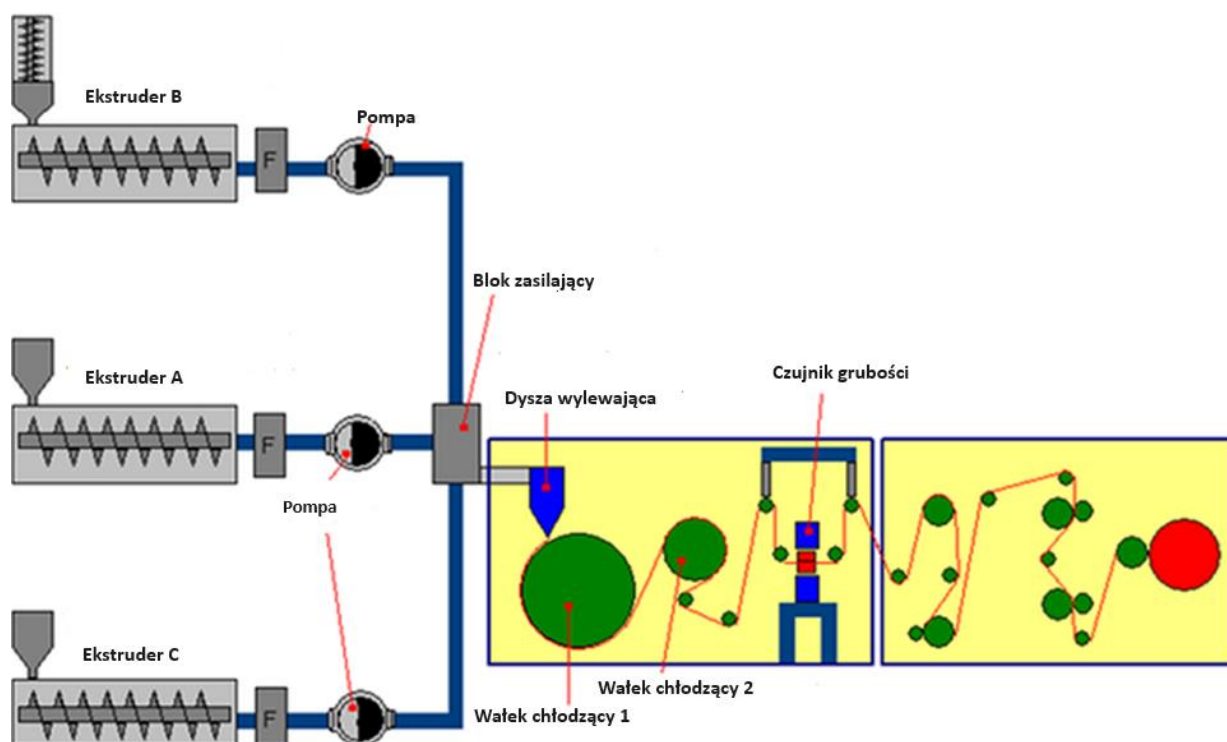
Rys. 2.1 Blok zasilający o różnych geometriach: (a) Trójwarstwowy blok zasilający Dow z segmentowymi płytami przepływowymi; (b) Pięciowarstwowy regulowany blok zasilający łopatkowy Cloeren [75].

Wyróżnia się głowicę jednodzielną, połączoną z blokiem podającym oraz wielodzielną głowicę współwytłaczającą. Metoda bloku zasilającego jest tańsza w zastosowaniu niż metoda wielorozdzielcza, ponieważ strumienie stopu pokonują pewną odległość przed dotarciem do wyjścia z matrycy, a na styku różnych strumieni stopu mogą powstawać nieregularne wzorce przepływu [76]. Jest to szczególnie ważne przy próbach współwytłaczania stopów o znacznie różniących się lepkościach. Materiały o niższej lepkości mogą zawierać w sobie materiały o większej lepkości. Opcjonalnym rozwiązaniem jest utrzymanie oddzielenia strumieni stopu aż do chwili tuż przed wyjściem z głowicy w przypadku konstrukcji wielorozdzielczej. Natomiast wielorozdzielczak daje możliwość współwytłaczania tworzyw sztucznych o znacznie różniących się lepkościach.

2.2.1 Rozdzielacz

Wytłaczanie folii wylewanej folii wielowarstwowej zazwyczaj obejmuje następujące etapy: dozowanie materiału do układu uplastyczniającego poszczególnych wytłaczarek, uplastycznianie w temperaturze odpowiedniej dla polimeru, przepuszczanie materiału przez filtr i pompę, następnie wejście do bloku zasilającego, gdzie następuje łączenie i kierowanie do dyszy nalewającej,

a następnie do obracającego się wałka chłodzącego. Różne rodzaje materiałów polimerowych można łączyć przy użyciu technologii bloków zasilających z wielowarstwową matrycą i wytłaczać na wałek chłodzący. Ponadto w systemie wytłaczarki zainstalowano stację obróbki koronowej w celu zwiększenia zwilżalności i przyczepności filmu. Dodatkowym wyposażeniem linii może być także system pomiaru grubości, sprawdzania profilu grubościomierza, sekcja tnąca do usuwania krawędzi oraz nawijarka. Odpad tworzyw sztucznych z rolek tnących powstający podczas wytłaczania jest zwykle poddawany recyklingowi poprzez mielenie i zwracanie do procesu [77]. Układ do przemysłowego wytłaczania folii trójwarstwowej przedstawiono na rysunku (Rys. 2.2).



Rys. 2.2 Schemat przemysłowej linii do wytłaczania trójwarstwowych folii polipropylenowych.

W przypadku produkcji folii polipropylenowej należy starannie dobrać grubość poszczególnych warstw. Warstwy zewnętrzne wytwarzane w wytłaczarkach A i C stanowią zwykle 15% grubości w stosunku do całej folii i składają się z kopolimeru i/lub homopolimeru z dodatkami antyblokującymi, zapewniającymi odpowiednie napięcie powierzchniowe i właściwości uszczelniające. Warstwa rdzeniowa może być wykonana z kopolimerów i/lub homopolimerów, zapewniając odpowiednią wytrzymałość i stanowi około 70% grubości folii. Liczbę warstw, stopień stopienia polimerów i ostateczną grubość folii można niezależnie kontrolować, aby wytworzyć produkt o zamierzonych właściwościach i grubościach warstw w mikroskali [74]. Kolejnym ważnym czynnikiem jest wybór odpowiedniej temperatury dla każdej rolki chłodzącej. Wałek

chłodzący 1 i wałek chłodzący 2 schładza się, podczas gdy kolejne walce mają temperaturę otoczenia. Po przejściu pierwszych dwóch rolek dokonuje się pomiaru grubości folii, a następnie folię nawija się na metalowy wałek. Stworzenie linii do ciągłego wytłaczania folii wymaga dużej powierzchni magazynowej surowców i produktów oraz obszaru roboczego do obsługi połączonych ze sobą elementów maszyny. System linii do przemysłowego wytłaczania folii trójwarstwowej wylewanej z automatycznymi podajnikami surowca przedstawiono na rysunkach (Rys. 2.3) oraz (Rys. 2.4). Na górnym poziomie znajdują się wytłaczarki, a poniżej system chill-roll zapewnia odpowiednie ogrzewanie lub chłodzenie oraz transport gotowego produktu. Urządzeniem odpowiedzialnym za przygotowanie rolki jest nawijarka, która zbiera schłodzony materiał z rolek chłodzących (Rys. 2.5).



Rys. 2.3 Przemysłowa linia do wytłaczania trójwarstwowej wylewanej folii polipropylenowej.



Rys. 2.4 Układ wytłaczarek linii do wytwarzania trójwarstwowej folii polipropylenowej.



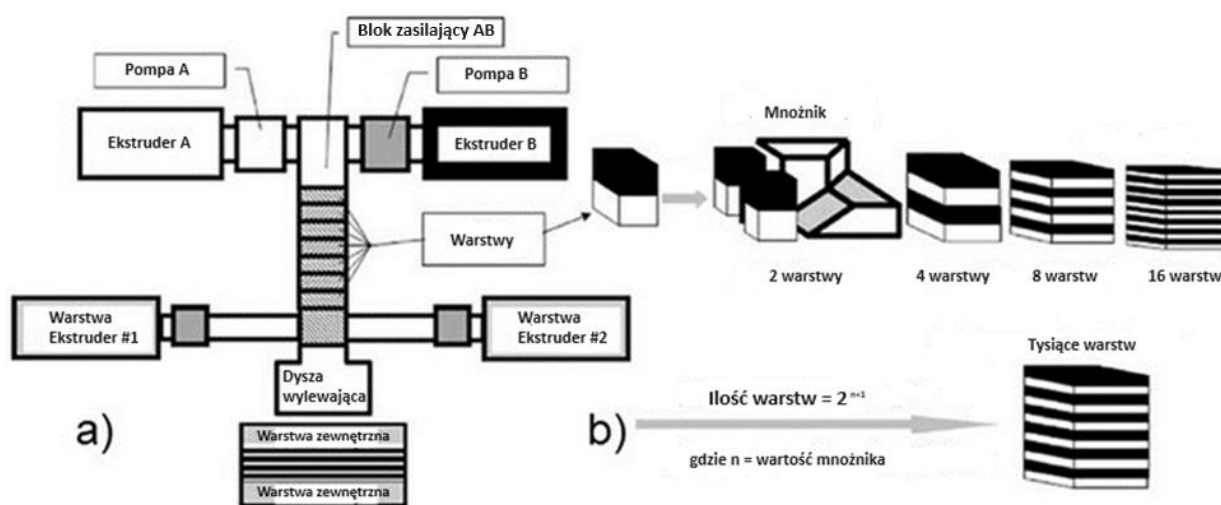
Rys. 2.5 Układ odbioru rolek z nawijarką.

Trudności w stosowaniu polipropylenu do produkcji folii wynikają z jego podatności na utlenianie, termooksydację i degradację pod wpływem ultrafioletu [78,79]. Aby wyeliminować ten problem, producenci tworzyw sztucznych przygotowują mieszanki z odpowiednimi stabilizatorami. Najczęstszym zjawiskiem degradacji podczas wytłaczania jest proces termooksydacji. Pod wpływem wysokich temperatur tlen bierze udział w autokatalitycznej reakcji, reakcji skracania łańcuchów polimerowych, w wyniku której powstają lotne produkty o niskiej masie cząsteczkowej. Projektując linię do wytłaczania należy wziąć pod uwagę przede wszystkim rodzaj wytłaczanego materiału, maksymalną szerokość wylewania z dyszy, liczbę warstw oraz zakładaną wielkość produkcji [78]. Podsumowując, głównymi komponentami linii folii wylewanej są grawimetryczne systemy podawania, wytłaczarka, systemy filtracji, system płaskiej matrycy, jednostka chłodząca, automatyczne systemy kontroli grubości, obróbka koronowa, nawijarka i system sterowania.

2.2.2 Rozdzielacz wielokanałowy

Technologia ta umożliwia produkcję folii zawierających od kilkudziesięciu do tysięcy warstw o poszczególnych grubościach warstw od mikro do nanoskali. Wielowarstwowe współwytłaczanie opiera się na właściwościach lepkosprężystych polimerów topiących się przy ścinaniu, aby wytworzyć strukturę warstwową. Rysunek (Rys. 2.6) przedstawia dwuskładnikowy wielowarstwowy system współwytłaczania. Wytłaczarki A i B wytłaczają dwa różne typy polimerów. Na każdej wytłaczarce zainstalowana jest pompa stopu w celu kontrolowania

względnego składu objętościowego polimeru A i B, który jest proporcjonalny do stosunku grubości warstwy dwóch polimerów. Z bloku zasilającego dwie warstwy materiałów wypełniają szereg matryc powielających warstwy, z których każda podwaja liczbę warstw w procesie cięcia, rozprowadzania i układania lepkością stopu [80]. Przy każdym mnożniku warstwowy stopiony polimer dzieli się pionowo na dwie części, następnie jedna część przepływa i rozprzestrzenia się w górnym kanale, a druga część przepływa i rozprzestrzenia się w dolnym kanale, tworząc stos (Rys. 2.6, Rys. 2.6). Numer warstwy jest definiowany przez liczbę dodanych mnożników i obliczany jako $2n+1$ dla struktury A/B i $2n+1+1$ dla struktury A/B/A.



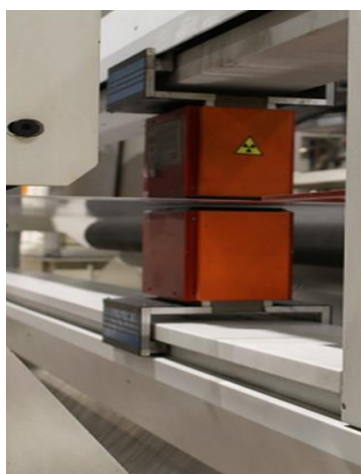
Rys. 2.6 a) Dwuskładnikowy układ wielowarstwowy składający się z wytłaczarek, pomp, bloku zasilającego, matryc powielających, wytłaczarek warstwy powierzchniowej i dyszy wyjściowej. b) Schematyczna ilustracja powielania warstw poprzez cięcie, rozprowadzanie i ponowne łączenie strumienia stopu [80].

2.3 Problemy technologiczne w produkcji wielowarstwowych folii na bazie poliolefin

Kolejną ważną kwestią podczas wielkoseryjnej produkcji folii przemysłowych jest szybka eliminacja błędów i defektów podczas produkcji ciągłej. W tym celu wykorzystuje się dodatkowe urządzenia, takie jak mierniki grubości folii czy szpilki elektrostatyczne, które zapewniają odpowiednie przyleganie folii do walca chłodzącego (Rys. 2.7). Szybka reakcja operatora i wprowadzenie działań korygujących pozwalają uniknąć strat materiałowych i ograniczyć dodatkowe koszty produkcji. W tabeli (Tab. 2.2) zestawiono najczęstsze problemy techniczne i sposoby ich rozwiązywania.

Tab. 2.2 Przykłady głównych problemów technologicznych w produkcji wielowarstwowych folii poliolefinowych.

Problem technologiczny	Metody rozwiązania problemu
Zarysowania	Rolki się nie obracają: Sprawdź prędkość rolki i odpowiednio wyreguluj Sprawdź balans
Małe wydłużenie w kierunku MD	Temperatura wytłaczania: Podnieś temperaturę wytłaczania
Rozwarstwianie	Użyj materiału o podobnym MFR
Niska wytrzymałość na rozdarcie w kierunku MD	Użyj tworzywa o niższej gęstości Zwiększ temperaturę rolki chłodzącej Obniż temperaturę wytłaczania
Mała sztywność	Użyj materiału o większej gęstości Podnieś temperaturę na walcu chłodzącym



a



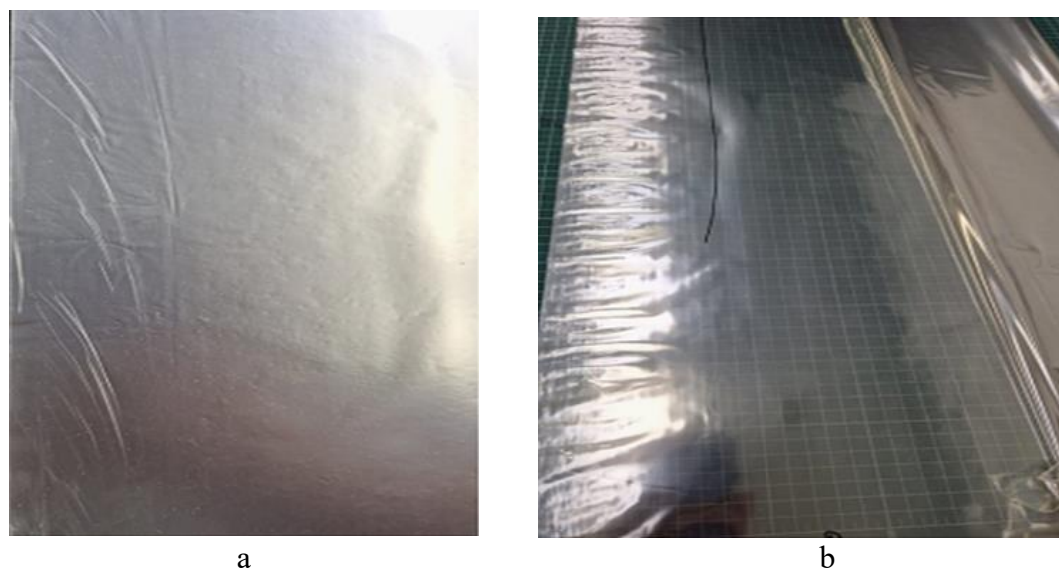
b

Rys. 2.7. Wyposażenie linii do wytłaczania: (a) mierniki grubości, (b) szpilki elektrostatyczne.

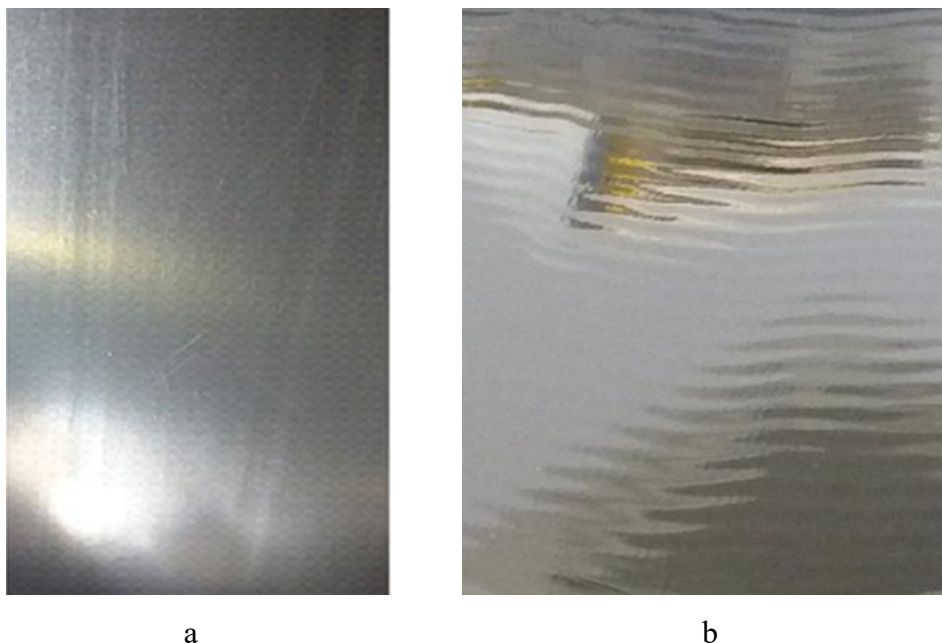
Problemy te można rozwiązać bezpośrednio na linii produkcyjnej, głównie poprzez dobór odpowiedniej temperatury wytłaczania lub walców chłodzących. Typowymi problemami w procesie są: nieodpowiednia konstrukcja urządzeń peryferyjnych, wady materiałowe, problem z uplastycznieniem dużej partii materiału, złe wymieszanie, wydzielanie wilgoci, miejscowe przegrzanie materiału czy zanieczyszczenie [82]. Na rysunku (Rys. 2.8) przedstawiono typowe wady mechaniczne występujące podczas wytłaczania, takie jak zagniecenia i lokalne fałdy na krawędziach rolki. Są one skutkiem niewłaściwego doboru parametrów pracy walca chłodniczego,

takich jak temperatura i prędkość nawijania. Natomiast wszystkie ostre elementy matrycy folii, wałki czy nawijaki spowodują defekt folii w postaci zarysowań lub nieciągłości folii (Rys. 2.9). Z drugiej strony niestabilność natężenia przepływu wytłaczania i prędkości ciągnięcia wałka lub nawijarki będą powodować zmianę grubości i szerokości folii. Wady wynikające z niestabilności przepływu przedstawiono na rysunku Rys. 2.9 (a) Zarysowania na folii, (b) Niestabilności w procesie wytłaczania. Stopiony polimer jest nieściśliwą cieczą, wstęga folii jest rozciągana w kierunku maszynowym, a jej grubość i szerokość ulegają zmniejszeniu. Następuje również zmniejszenie grubości, a szerokość jest funkcją współczynnika rozciągania i długości strefy ciągnięcia [83]. Zmniejszanie szerokości folii określane jest jako zjawisko „przewężenia”. Natomiast efekty naprężeń krawędziowych powstają w wyniku różnic pomiędzy warunkami naprężenia i odkształcenia w środku i na krawędzi folii [84].

Według danych [85] na całym świecie produkuje się rocznie ponad 100 milionów ton wielowarstwowych tworzyw termoplastycznych. Niestety aż 40% folii wielowarstwowych nie wykorzystuje się do pakowania ze względu na nieefektywne procesy technologiczne stosowane przy ich produkcji [86]. Dlatego rozwiązywanie problemów pojawiających się podczas ciągłego procesu produkcyjnego jest kluczowe dla poprawy wydajności i ograniczenia strat materiałowych. W przypadku produkcji folii z jednego rodzaju polimeru, tj. polipropylenu, na linii produkcyjnej prowadzony jest recykling pierwotny, obejmujący recykling przetworzonego surowca.



Rys. 2.8 Typowe wady mechaniczne występujące podczas wytłaczania, takie jak: (a) zagniecenia, (b) fałdy na krawędziach rolki



Rys. 2.9 (a) Zarysowania na folii, (b) Niestabilności w procesie wytłaczania

Matryce i bloki zasilające stanowią istotny aspekt procesu wytłaczania folii lanej ze względu na ich funkcję warstwową i formującą, które decydują o wydajności produkcyjnej i właściwościach produktu końcowego. Blok zasilający łączył wiele strumieni polimeru w wąską warstwę wielowarstwową, która jest rozprowadzana na pełną szerokość w matrycy z pojedynczym kolektorem. Dlatego konstruktorzy projektują nowe rozwiązania, takie jak precyzyjne bloki podające, które można podłączyć bezpośrednio do wytłaczarki i matrycy bez dodatkowych części, oszczędzając w ten sposób koszty. Ponadto procent każdej warstwy można regulować on-line w większym zakresie. Na przykład w bloku zasilającym typu łopatkowego wytłaczanie różnych warstw, jedynie poprzez łatwą wymianę prętów rozdzielających, bez demontażu całego zestawu bloku zasilającego. W bloku zasilającym typu wkładkowego kanał przepływowy jest zbudowany z pakietu wkładek, aby uzyskać najlepszą jednorodność współwytłaczania. Ponadto przy zmianie składu warstw potrzebne są jedynie wkładki montażowe z kanałem przepływowym lub blokiem normalnym. Z kolei metoda ta zapewnia większą jednorodność warstw, a dokładność grubości polega na tym, że eliminuje większość deformacji powierzchni międzywarstwowej, która występuje, gdy wiele warstw wstępnie zmontowanych w bloku zasilającym jest następnie rozprowadzanych jednocześnie przez matrycę.

2.4 Wytwarzanie i modyfikacja wylewanych folii PP.

Do tworzyw termoplastycznych wprowadza się wiele dodatków funkcjonalnych lub środków wspomagających przetwórstwo, m.in. katalizatory, przeciwutleniacze, stabilizatory

termiczne, plastyfikatory i barwniki, które pozwalają wydłużyć żywotność materiału, najczęściej w niewielkich ilościach, nieprzekraczających 2% [87]. Najczęściej stosowanymi przeciwutleniaczami są fenole (np. butylohydroksytoluen (BHT) lub 2,6-Di-tert-butylo-4-[[[oktadecyloksy]karbonylo] etylo]fenol) lub fosforyn organiczny (np. fosforyn trisnonylofenylu (TNPP) [88]. Również systemy oparte na fenolach z innymi dodatkami zapewniają długoterminową stabilizację termiczną polipropylenu [89]. Stearynian wapnia, stearynian magnezu, stearynian kobaltu i stearynian cynku muszą stabilizować i wspomagać proces [90– 92]. Bensaad i współautorzy udowodnili, że stearynian wapnia może działać jako środek prooksydacyjny podczas degradacji polipropylenu w warunkach naturalnego narażenia. Według Zatloukala i współautorów, dodatki do przetwarzania polimerów (PPA) stanowią grupę dodatków stosowanych w przemyśle obejmującym wytłaczanie jednowarstwowe w celu zmniejszenia pojawiania się defektów [93]. Z kolei G. Wypych dzieli dodatki polimerowe na środki przeciwblokujące, antyadhezyjne i antypoślizgowe, które są najczęściej stosowane w procesach wtryskiwania oraz kalandrowaniu i wytłaczaniu, gdzie oddzielenie produktu od formy wymaga użycia specjalnych substancji. Wprowadzenie związku zapobiegającego blokowaniu ma na celu zmniejszenie sił adhezji pomiędzy stykającymi się materiałami. Środek poślizgowy musi kompensować niedobór materiału wynikający ze zbyt dużego tarcia pomiędzy dwiema powierzchniami stykowymi [94]. Dodatki poślizgowe są powszechnie stosowane w celu kontroli tarcia pomiędzy powierzchniami folii, co ma kluczowe znaczenie w kontrolowaniu szybkości produkcji opakowań [95]. Modyfikatory te dostępne są w premiksach w stężeniu 5%-10% w peletach i następnie wprowadzane podczas produkcji folii w niższym stężeniu. Początkowo znajdują się w masie polimeru, a następnie migrują na powierzchnię folii. Podczas produkcji folii z polimerów takich jak polipropylen czy polietylen zachodzą interakcje statyczne, które wymagają stosowania zewnętrznych środków przeciwblokujących lub w postaci przedmieszki [96]. Antybloking to termin określający środki zapobiegające sklejanemu się arkuszy folii. Folie poliolefinowe mają tendencję do sklejanego się ze względu na silne oddziaływanie van der Waalsa lub ładunki elektrostatyczne podczas bliskiego kontaktu. Wraz ze wzrostem temperatury, ciśnienia i czasu przetwarzania wzrasta tendencja do sklejanego się [97]. Z kolei zadaniem środka poślizgowego jest uzupełnienie niedoborów materiału związanych ze zbyt dużym tarciem pomiędzy dwiema powierzchniami stykającego się materiału [94].

Modyfikatory zapobiegające blokowaniu obejmują woski, amidy kwasów tłuszczowych, silikony oraz krzemionkę i krzemiany. Powszechnie stosowane są również takie wypełniacze mineralne, jak węglan wapnia, kaolin, talk i zeolity, środki przeciwblokujące. Do popularnych środków

poślizgowych zaliczają się woski, silikony, amidy drugorzędowe, związki fluorowe, amidy kwasów tłuszczowych, estry kwasów tłuszczowych, sole kwasów tłuszczowych i kwasy tłuszczowe. Można zauważyć, że w niektórych obszarach te same substancje mogą być stosowane zarówno jako środki zapobiegające blokowaniu, jak i środki poślizgowe. Woski są najczęściej pochodnymi ropy naftowej i składają się ze złożonych mieszanin węglowodorów parafinowych, izoparafinowych i naftenowych. Charakteryzują się strukturą mikrokystaliczną, co czyni je dość elastycznymi i cienkimi oraz może pełnić funkcję środka przeciwblokującego lub poprawiającego przejrzystość filmu. Woski niepolarne nie mieszają się z większością polimerów, dzięki czemu szybko migrują i pozostają na powierzchni materiału. Amidy kwasów tłuszczowych można nazwać środkami poślizgowymi lub środkami przeciwblokującymi, które zmniejszają siły tarcia i adhezji, tworzą cienką warstwę na powierzchni wyrobów wykończeniowych, zapewniając doskonały efekt poślizgu, poprawiają dyspersję wypełniacza, wysoką klarowność filmu lub stabilność koloru. Jednym z popularnych amidów kwasów tłuszczowych jest Erucamid, który zmniejsza blokowanie, czyli tendencję warstw do sklejanie się, ułatwiając separację [98]. Wakabayashi opisał zastosowanie środków poślizgowych, takich jak kwas behenowy (kwas dokozanowy) w folii polipropylenowej, erukamid (13-cis-dokosenamid) w folii polipropylenowej kopolimeryzowanej etylenem [99]. Stosowanie amidów kwasów tłuszczowych jest korzystniejsze niż stosowanie materiałów nieorganicznych jako środków blokujących. Trudności związane z wprowadzaniem drobnych cząstek $\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ substancji stałych do konwencjonalnego sprzętu dozującego, takie jak pylenie lub aglomeracja, są w większości zmniejszone. Ponadto w wielu przypadkach folia polimerowa staje się nieco zamglona i ma niższą przezroczystość i mniejszy połysk, gdy stosuje się proszki nieorganiczne jako dodatek zapobiegający blokowaniu [100]. Niestety związki organiczne, takie jak erukamid i oleamid, zapewniają dobry poślizg, ale mogą migrować z powierzchni folii [101]. Silikony lub polisiloksany są najczęściej zbudowane z nieorganicznego łańcucha szkieletowego krzem-tlen z dwiema grupami organicznymi przyłączonymi do każdego centrum krzemowego [102]. Stosowane są głównie jako modyfikatory lub smary. Dlatego Yilgor i in. zastosowali kopolimery silikonowe, takie jak kopolimer trójblokowy polidimetylosiloksan-b-polikaprolakton (PCL-PDMS-PCL) i segmentowy kopolimer polidimetylosiloksan-mocznik (PSU) do modyfikacji powierzchni polipropylenu [103]. Zastosowane kopolimery silikonowe skutecznie poprawiły wydajność wytłaczania. Co ważne, na rynku dostępne są już koncentraty na bazie silikonu dedykowane do dwuosiowo orientowanego polipropylenu BOPP, pozwalające na obniżenie współczynnika tarcia (COF) i optymalizację wydajności produkcji opakowań poprzez umożliwienie doskonałego druku i metalizacji [36]. Jako dodatki antyblokujące z powodzeniem

można stosować wypełniacze mineralne takie jak talk czy krzemionka. Materiały mineralne mają na powierzchni grupy hydroksylowe, które mogą reagować z wieloma polimerami. Można przypuszczać, że niska energia tworzenia wiązań wodorowych pozwala na ich łatwe rozrywanie i ponowne formowanie, co spowalnia migrację substancji mogących wiązać wodór [94]. Essche i in. opisali zastosowanie krzemionki o większej objętości porów w celu zapewnienia zwiększonej skuteczności przeciwblokującej w przypadku folii z polietylenu i polipropylenu o małej gęstości o grubości 35 μm [104]. Badania wykazały, że ten rodzaj krzemionki zmniejsza siłę blokowania, szczególnie przy niższych poziomach środka przeciwblokującego wynoszącym 1000-1500 ppm. Jako środki przeciwblokujące stosuje się następujące formy syntetycznej krzemionki, takie jak mikronizowany żel i krzemionka strącona. Na rynku dostępne są różne rodzaje krzemionek strączanych, a wprowadzenie do folii niewielkiej ilości tego materiału <0,5% wystarczy, aby znacząco obniżyć COF i uzyskać efekt antyblokujący [105]. Niestety dodatek krzemionki strącanej do polimeru wpływa na zamglenie i zmniejsza przezroczystość folii. Natomiast firma Evonik oferuje nowy rodzaj krzemionki dedykowany do produkcji folii z minimalnym wpływem na jej zamglenie. Z kolei Espinosa i in. opisali zastosowanie talku w stężeniu do 5% w/w do produkcji folii polipropylenowej rozdmuchiwanej [106,107] do stosowania w opakowaniach do żywności. Niska cena, niska nasiąkliwość oraz ograniczony wpływ na zamglenie i przezroczystość sprawiają, że jest on szeroko stosowany jako modyfikator i środek przeciwblokujący [108]. Z drugiej strony węglan wapnia jest minerałem o właściwościach hydrofobowych i dobrze kontrolowanej wielkości cząstek. Jego dodatek do materiału eliminuje konieczność wprowadzania dodatków antyblokujących. Zatloukal i in. charakteryzują grupę materiałów bazujących na materiałach fluoropolimerowych, najczęściej niekompatybilnych z innymi polimerami [93]. Podczas przepływu w trakcie wytłaczania cząstki migrują do ścianki matrycy w wyniku rozdzielenia faz, tworząc cienką warstwę fluoropolimeru. Dlatego na granicy fluoropolimer/polimer indukowany jest poślizg, co zmniejsza naprężenia na ścianie matrycy i zwiększa prędkość topienia w tym obszarze. Zastosowanie fluoropolimerów pozwala ograniczyć występowanie takich wad m.in. jak skóra rekina i degradacja występująca podczas produkcji folii. Ponadto przeciwutleniacze na bazie fenoli najczęściej chronią gotowy produkt w trakcie użytkowania. Z kolei przeciwutleniacze na bazie fosforynów lub tioestrów chronią polimer podczas przetwarzania [109]. Z kolei stabilizatory UV chroniące przed promieniowaniem UV można podzielić na absorbery UV, które pochłaniają promieniowanie UV i rozpraszają je, oraz inhibitory UV, które hamują degradację polimeru i są najskuteczniejsze w przypadku poliolefin. Ze względów estetycznych oraz w celu ograniczenia psucia się żywności, w opakowaniach foliowych stosuje się przedmieszki przeciwmgielne. Do

łączenia różnych polimerów w struktury wielowarstwowe stosuje się także żywice warstw wiążących na bazie poliolefin modyfikowanych bezwodnikami. Tabela (Tab. 2.1) przedstawia przykłady dostępnych na rynku modyfikatorów stosowanych w przetwarzaniu folii na bazie poliolefin.

Tab. 2.3 Dodatki i modyfikatory do folii poliolefinowych.

Nazwa/ Producent	Typ	Funkcja
Tospearl™ 145FL (Momentive)	4.5-mikronowa żywica silikonowa	dodatek antyblokingowy
SPHERILEX 30 AB (Evonik)	amorficzna krzemionka	dodatek antyblokingowy poprawia właściwości barierowe na parę
Constab AB 06001 PP	10% syntetycznej krzemionki w homopolimerze	dodatek antyblokingowy
CALCIPORE® 80T AL. (Reverte)	ultramikronizowany, aktywowany wapniem węglan	dodatek antyblokingowy, produkcja folii oddychających
Crodamide™ ER (Croda)	erukamid	dodatek poślizgowo antyblokingowy
Chemstat® HTSA #18-20M (PCC)	palmitamid oleilowy	dodatek poślizgowo antyblokingowy, antystatyczny,
Dynamar™ FX 5911X (3M)	fluoropolimer	redukcja nawarstwiania się zgaru na krawędziach dyszy
Ionphase™ fSTAT (Ionphase)	zastrzeżony	dodatek antystatyczny
Linanox 1010 (Linchemical)	przeciwutleniacz fenolowy	antyoksydant
ThermProtect 1001265-N (Ampacet)	przeciwutleniacze fenolowe i fosforynowe	antyoksydant
Linsorb 236 (Linchemical)	benzotriazol	pochłaniacz UV
SABOSTAB® UV 81 (SABO S.p.A.)	benzofenony	pochłaniacz UV
SABOSTAB® UV 94 (SABO S.p.A.)	stabilizator świetlny w formie aminy przestrzennej	stabilizator UV

LOWILITE™ GR 6294 (SI Group)	stabilizator świetlny w formie aminy przestrzennej	stabilizator UV
Ampacet Antifog (Ampacet)	mieszanka	dodatek antyfogowy
Atmer™ 110 (Croda)	etoksylogowany ester sorbitanu	dodatek antyfogowy
Plexar PX2600 (LyondellBasell)	modyfikowane chemicznie żywice	dodatek klejowy do łączenia warstw
AFFINITY™ KC8852G (DOW)	kopolimer etylen-okten	poliolefinowy plastomer
ZELAS™ R-TPO (Zelas)	elastomer termoplastyczny na bazie olefin	poliolefinowy elastomer

Zastosowanie technologii wytłaczania do produkcji folii wielowarstwowych jest efektywne i pozwala na uzyskanie produktu o określonej funkcjonalności i jakości. Ponadto wprowadzenie do matrycy polimerowej środków przeciwblokujących, poślizgowych i antyadhezyjnych znacznie ułatwia obróbkę, co pozwala uniknąć wytwarzania wadliwych folii i zmniejsza straty materiałowe podczas produkcji na dużą skalę. Ze względu na niski koszt, obojętność chemiczną, dobrą przetwarzalność, nietoksyczność, elastyczność i możliwość recyklingu, polipropyleny są nadal szeroko stosowane w wytwarzaniu cienkich folii jedno- lub wielowarstwowych. Przemysł żywności paczkowej obejmuje cały świat. Aby sprostać oczekiwaniom dostawców i zachować świeżość żywności jak najdłużej, do produkcji opakowań jednorazowych lub wielokrotnego użytku wykorzystuje się różnorodne tworzywa sztuczne. Polipropylen ze względu na przystępną cenę i niewymagającą skomplikowanego sprzętu obróbkę jest szeroko stosowany do produkcji folii na rynkach światowych. Wymagane właściwości barierowe folii uzyskuje się stosując dodatkowe powłoki lub struktury wielowarstwowe.

3 Cele, tezy i zakres pracy

3.1 Cele i tezy pracy

Głównymi celami niniejszej pracy doktorskiej są:

1. Opracowanie udoskonalonej technologii produkcji folii polipropylenowej (CAST PP) pozwalającej na wytwarzanie minimum trójwarstwowej folii polipropylenowej typu CAST.
2. Uzyskanie folii CAST PP o wysokiej udarności w ujemnych temperaturach (-20°C) poprzez ich modyfikację plastomerami lub elastomerami nadających się do procesu wylewania.
3. Opracowanie receptury folii polipropylenowej w zakresie grubości 25–40 mikrometrów o znacząco podwyższonych właściwościach mechanicznych w niskich temperaturach, w stosunku do folii aktualnie dostępnych na rynku.

Postawiona główna hipoteza badawcza to stwierdzenie, że:

1. Istnieje możliwość wytworzenia wielowarstwowej folii polipropylenowej technologią wylewania (CAST) umożliwiającą uzyskanie podwyższonych właściwości mechanicznych folii, zwłaszcza w niskich temperaturach.

Tezy pomocnicze to:

1. Możliwe jest dobranie odpowiednich ilości i rodzajów modyfikatorów w składzie kompozycji produkcyjnej folii CAST PP dla uzyskania jej podwyższonych właściwości mechanicznych.
2. Możliwe jest zastosowanie wtórnego polipropylenu do produkcji folii CAST PP przy zachowaniu właściwości wytrzymałościowych i barierowych wytworzonych z jego dodatkiem folii CAST PP.
3. Dodatek bio-węgla do wylewanej folii polipropylenowej CAST PP może być w niektórych zastosowaniach alternatywą dla kredy wykorzystywanej obecnie do jej modyfikacji.

3.2 Zakres pracy

Zakres pracy obejmuje:

1. Przegląd dostępnych na rynku modyfikatorów typu plastomery/elastomery,
2. Ocenę wpływu zastosowania ww. typów modyfikatorów na właściwości optyczne folii (zamglenie, przejrzystość, transmisję światła),
3. Analizę wpływu dozowania modyfikatorów na strukturę i właściwości folii CAST PP,
4. Ocenę wpływu ilości wprowadzanych modyfikatorów na właściwości mechaniczne i optyczne folii CAST PP, właściwości zgrzewalne, badania korelacji uzyskiwanej struktury folii CAST PP przy użyciu przetwarzanych plastomerów/elastomerów w zależności od warunków przetwórstwa, wyznaczanie kompleksowych charakterystyk procesów przetwórstwa trój-warstwowych folii PP, z możliwością implementacji jej do technologii produkcji folii pięcio-warstwowej oraz ich wpływu na właściwości mechaniczne,
5. Wybór parametrów technologicznych wytwarzania folii trój-warstwowej CAST PP wraz z weryfikacją ich wpływu na cechy wytrzymałościowe oraz właściwości funkcjonalne produkowanej folii,
6. Opracowanie optymalnej receptury przetwarzanych materiałów polipropylenowych wraz z wybranymi modyfikatorami (plastomerami/elastomerami) dla uzyskania korzystnych właściwości mechanicznych i funkcjonalnych (zamglenie, przejrzystość, transmisja światła),
7. Testy opracowanej technologii i analizy wykonanego prototypu wielowarstwowej folii CAST PP, z użyciem odpowiedniej ilości plastomeru/elastomeru, dzięki którym otrzymana zostanie folia o najkorzystniejszych parametrach mechanicznych oraz optycznych,
8. Weryfikację uzyskanych podczas badań przemysłowych wyników w warunkach produkcyjnych i przygotowanie prototypu folii CAST PP wraz z jej dokumentacją technologiczną i jakościową,
9. Zestawienie i przygotowanie do pracy zaprojektowanej linii technologicznej,
10. Opracowanie kart technologicznych, kart kontroli jakości i karty produktu,
11. Wykonanie badań właściwości mechanicznych i funkcjonalnych folii w laboratorium badawczym Eurocast. Uzyskanie niezbędnych atestów i certyfikatów,
12. Wytworzenie partii próbnej opracowanej folii CAST PP,
13. Próby eksploatacyjne u kilku wybranych odbiorców.

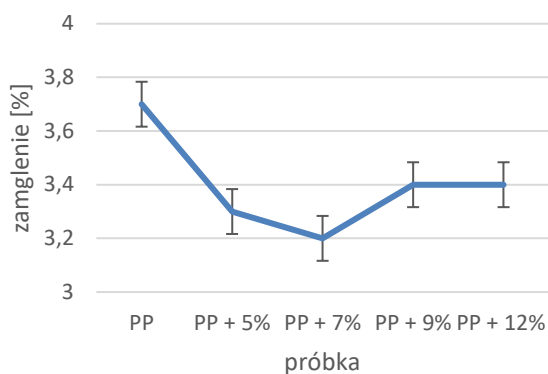
4 Prace badawcze

4.1 Analiza wpływu ilości modyfikatora na właściwości folii CAST PP

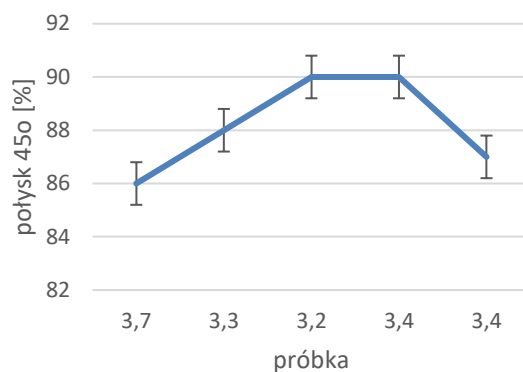
W badaniach wstępnych do wytworzenia trójwarstwowej oryginalnej folii CAST PP użyto na warstwy zewnętrzne (polipropylen firmy Borealis RD364CF (2x15%) a na warstwę rdzeniową (stanowiącą 70% całego wyrobu) - polipropylen firmy Borealis RD234CF (80% wagowo) i polipropylen z firmy Sabic PP520L (20%). Natomiast do produkcji trójwarstwowych folii modyfikowanych na warstwy zewnętrzne i wewnętrzną zastosowano te same materiały polimerowe z tą tylko różnicą, że zmieniano udziały procentowe komponentów w warstwie wewnętrznej. Do wytworzenia warstwy wewnętrznej zastosowano polipropylen RD234CF (60%) i 520LL (40%) a gdy dodawano do warstwy wewnętrznej modyfikator Cohere 8402 z firmy Sabic obniżano o taki sam procent (masowy) udział polipropylenu 520LL. Wytypowany wstępnie modyfikator Cohere to kopolimer etylenowo-oktenowy wytwarzany w wyniku polimeryzacji w roztworze przy użyciu katalizatora metalocenowego. Jest to metalocenowy plastomer poliolefinowy (POP) zapewniający wymagane właściwości optyczne wytwarzanych wyrobów foliowych. Folie wytwarzano na linii przemysłowej wyposażonej w trzy układy uplastyczniające o łącznej średniej wydajności 700 kg/godz. Grubość wylewanej folii wynosiła 25/26 μm a szerokości 2600 mm. Zakres zastosowanych temperatur na układach uplastyczniania mieścił się w przedziale od 230°C do 270°C a ciśnienia wytłaczania od 7 do 11 MPa. Dla wytworzonych folii wykonano badania połysku, zamglenia, statyczną próbę rozciągania i badania uderzeniowości metodą swobodnie spadającego grota zgodnie z obowiązującymi normami ASTM D1709, ISO 7765-1. Zbiorcze zestawienie uzyskanych wyników dla folii z różną zawartością procentową modyfikatora Cohere 8402 przedstawiono poniżej w tabeli (Tab. 4.1) oraz rysunkach (Rys. 4.1-Rys. 4.5).

Tab. 4.1 Wpływ dodatku Cohere na właściwości folii.

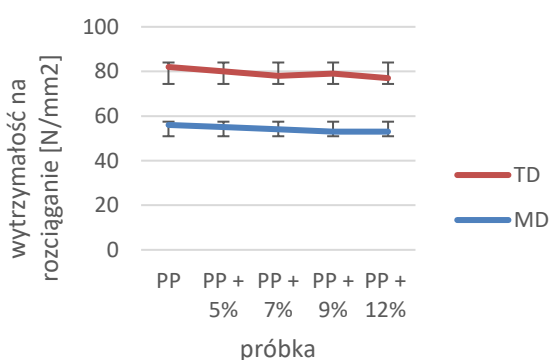
		Ilość dodanego modyfikatora: Cohere				
Właściwości		PP + 0%	PP + 5%	PP + 7%	PP + 9%	PP + 12%
Zamglenie [%]		3,7	3,0	2,9	3,1	3,1
Połysk 45° [%]		86	89	92	92	88
Wytrzymałość na rozciąganie [N/mm ²]	MD	56	56	55	55	54
	TD	26	25	26	26	25
Wydłużenie przy zerwaniu [N/mm ²]	MD	463	463	472	476	481
	TD	641	687	692	710	718
DART (folia z zamrażarki) [g]		112	232	250	295	322



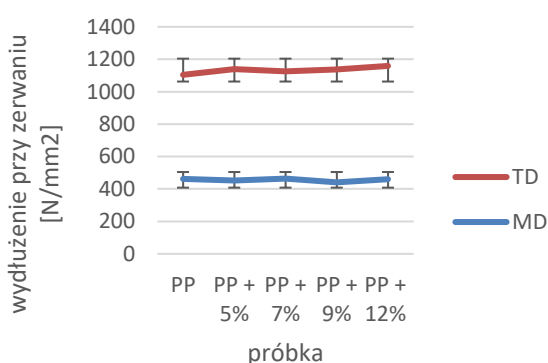
Rys. 4.1 Zamglenie wytworzonych próbek folii PP



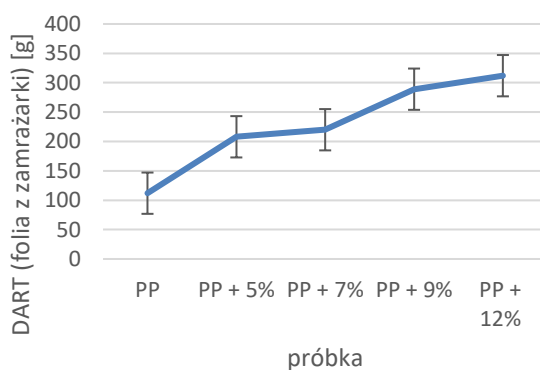
Rys. 4.2 Połysk wytworzonych próbek folii PP.



Rys. 4.3 Wytrzymałość na rozciąganie wytworzonych próbek folii PP.



Rys. 4.4 Wydłużenie przy zerwaniu wytworzonych próbek folii PP



Rys. 4.5 DART wytworzonych próbek folii PP.

Na podstawie analizy uzyskanych wyników badań można stwierdzić, że najistotniejsze różnice zaobserwowano dla wytrzymałości folii na przebicie. Zgodnie z założeniami, badania wykazały, że już 5% i 7% dodatku plastomeru poliolefinowego typu Cohere 8420 w wewnętrznej warstwie trójwarstwowej folii PP, poprawia aż o 85% i 96% wartość siły potrzebnej do przebicia folii (w

temp. -20°C). Dla zawartości 12% modyfikatora zwiększenie siły potrzebnej do przebicia folii wynosi aż 178% (200 gram).

Należy podkreślić, że przeprowadzone badania wstępne wykazały iż istnieje możliwość opracowania receptury kompozycji polimerowej na bazie polipropylenu i jego modyfikatorów w technologii wytłaczania folii polipropylenowej typu CAST PP o podwyższonych właściwościach mechanicznych, szczególnie w niskich temperaturach. Jest to szczególnie istotne, ze względu na obszar zastosowania wyrobów foliowych jako materiałów opakowaniowych stosowanych do przechowywania produktów w lodówkach lub magazynach zewnętrznych.

Przeprowadzone badania potwierdziły skuteczność modyfikatora Cohere oraz umożliwiły wytworzenie prototypów folii PP XP002 w planowanym w zakresie grubości 25-40 mikrometrów. Należy podkreślić, że przeprowadzone badania potwierdziły hipotezę badawczą, że istnieje możliwość opracowania receptury kompozycji polimerowej na bazie polipropylenu i jego modyfikatorów w technologii wytłaczania folii typu CAST PP o podwyższonych właściwościach mechanicznych, szczególnie w niskich temperaturach, co jest to bardzo istotne, ze względu na obszar zastosowania wyrobów foliowych jako materiałów opakowaniowych stosowanych do przechowywania produktów w lodówkach lub magazynach zewnętrznych.

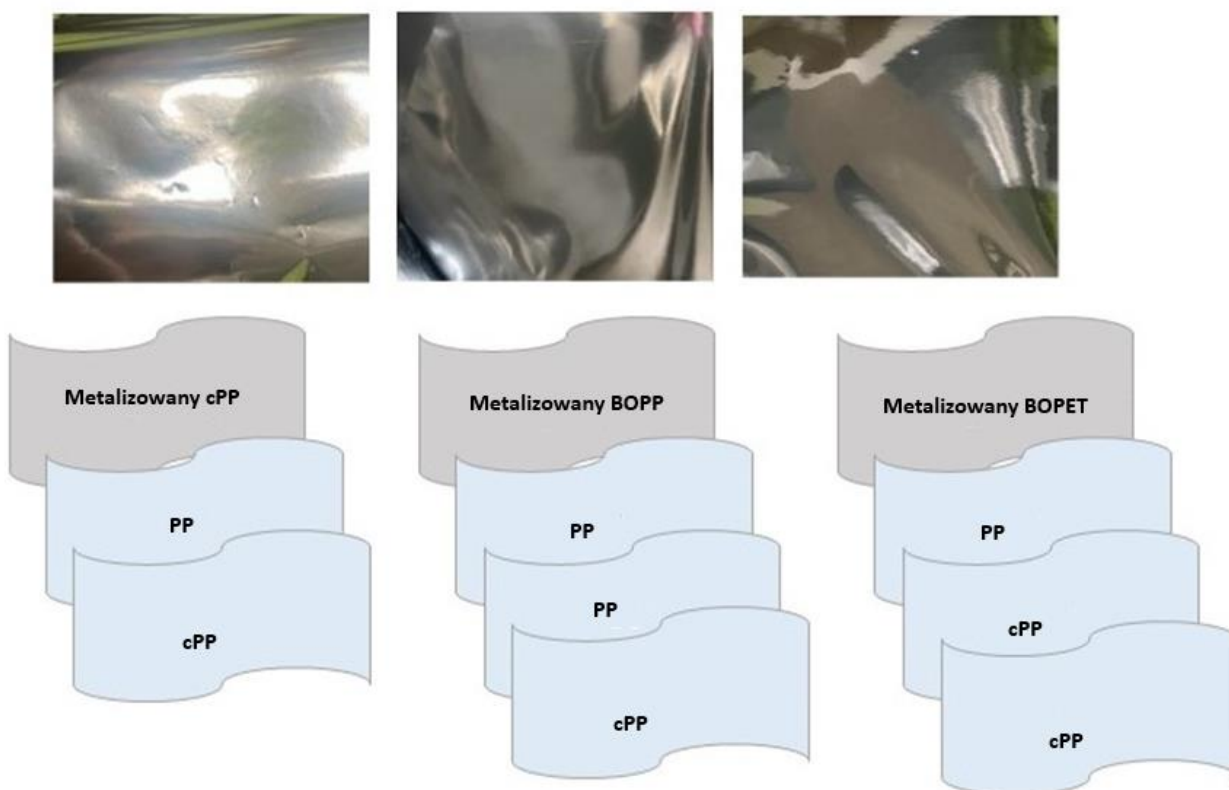
4.2 Analiza możliwości zastosowania wtórnego PP i ocena jego wpływu na właściwości folii CAST PP.

Celem tych prac było zademonstrowanie metod zagospodarowania odpadów folii wielowarstwowej poprzez ich ponowne przetworzenie na gotowe produkty. Dla poprawy jednorodności mieszanki zastosowano polipropylen modyfikowany bezwodnikiem maleinowym (MAPP) i elastomer poliolefinowy (POE) z grupą funkcyjną estru glicydylowego. Próbkę wytworzono z: 25% folii pochodzącej z recyklingu i 75% oryginalnego PP. Właściwości reologiczne mieszanek oceniono przy użyciu techniki wskaźnika szybkości płynięcia masy stopu (MFR); właściwości termiczne przy użyciu metody różnicowej kalorymetrii skaningowej. Produkty wytworzone metodą formowania wtryskowego poddano analizie właściwości mechanicznych, takich jak wytrzymałość na rozciąganie i udarność. W przypadku próbek folii oceniono również wytrzymałość na rozciąganie. Ocenę zmian koloru przeprowadzono dla wszystkich materiałów.

Podczas wykonywania badań użyto sześć odmiennych materiałów. Składały się one z surowca w formie podstawowej (granulatu PP), trzech odmiennych wariantów odpadu foliowego, a także dwóch typów modyfikatorów (POE oraz MAPP). Badaniom poddano w szczególności

odpad foliowy, który był w postaci różnych folii, której struktury przedstawiono na poniżej (Rys. 4.6).

- Folia 1 (F1) - Castfol PP MSHM – folia polipropylenowa (PP) z napyłoną jednostronnie warstwą aluminium.
- Folia 2 (F2) – laminat folii BOPP/met2,2/PP, składający się z folii orientowanej PP (BOPP) oraz nieorientowanej PP (CAST PP), z warstwą napyłonego aluminium znajdującą się pomiędzy zalaminowanymi foliami.
- Folia 3 (F3) – laminat folii PET/met2,2/PP, składający się z folii orientowanej poliestrowej PET (BOPET) oraz nieorientowanej PP (CAST PP), z warstwą napyłonego aluminium znajdującą się pomiędzy zalaminowanymi foliami.



Rys. 4.6 Trzy różne typy wykorzystanych w badaniach odpadów foliowych:
(a) Folia 1, (b) Folia 2, (c) Folia 3.

Celem polepszenia właściwości użytych próbek, zdecydowano się na użycie modyfikatorów oferowanych przez firmę Fine-Blend:

CMG–5701 (kompatybilizator MAPP) - niskoemisyjny polipropylen zmodyfikowany bezwodnikiem maleinowym. Produkt zalecany do modyfikacji polipropylenu wzmacnianego

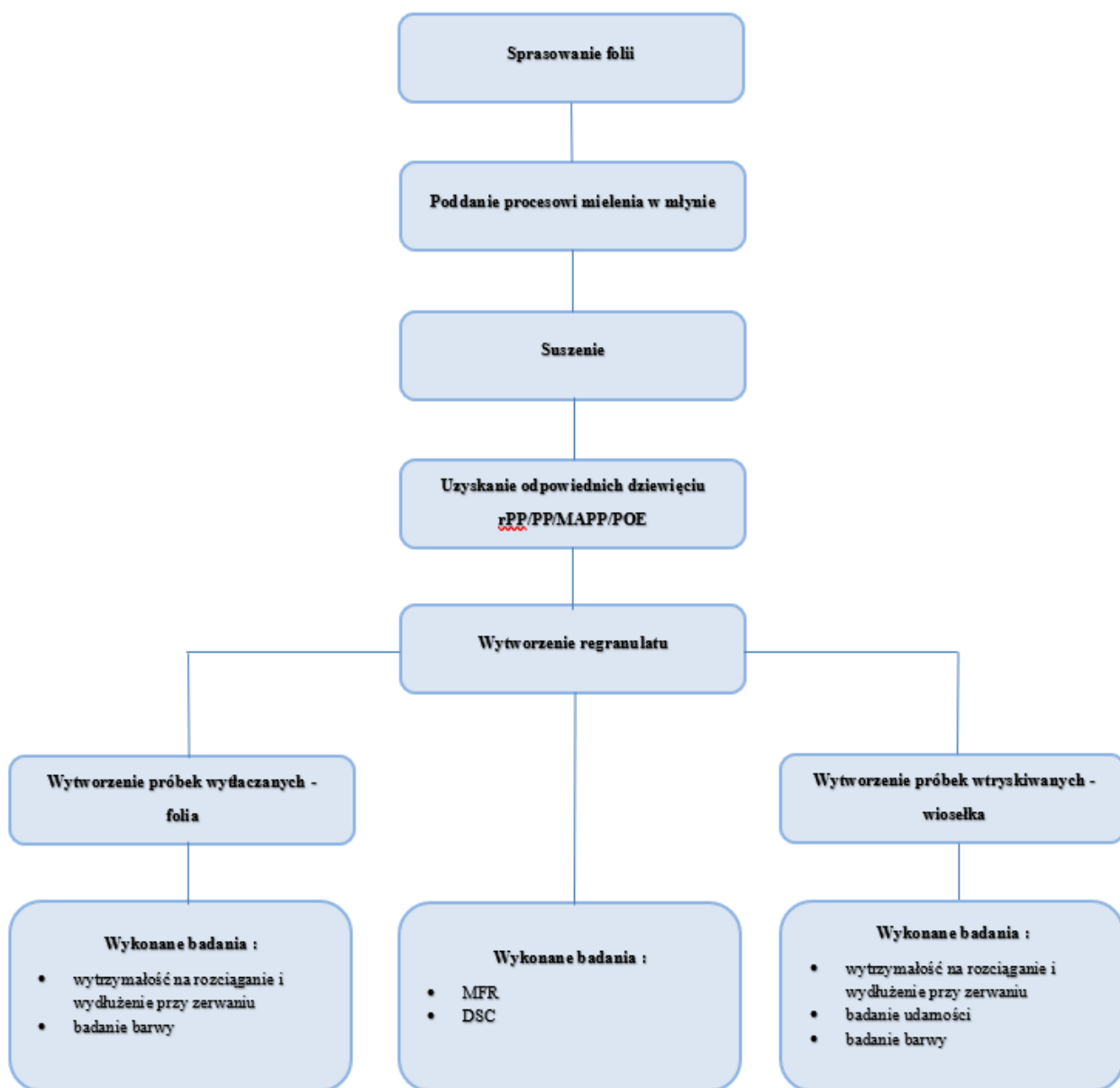
włóknami szklanymi (LFT-PP). Charakteryzuje się wysokim współczynnikiem kompatybilizacji oraz doskonałą stabilność w wysokiej temperaturze przetwarzania [16].

SOG-02 - polimer szczepiony estrem glicydylowym (POE). Podstawowym polimerem jest elastomer poliolefinowy o dużej elastyczności. Produkt ten ma istotny wpływ na poprawę właściwości udarowych [110].

W celu wykonania mieszanki użyto polipropylenowego kopolimeru randomicznego (cPP) (RD234CF) firmy Borealis AG [111].

4.2.1 Metodyka przygotowywania próbek

W pierwszym etapie arkusze folii, o masie około 100 g, poddane zostały procesowi zgrzewania przy użyciu prasy laboratoryjnej ReMi Plast, model PLHS-7. Tak przygotowane próbki (płytki folii) umożliwiały proces zgranulowania, co nie możliwe byłoby do wykonania na pojedynczych arkuszach. Każdy z typów folii (w postaci arkuszy) został zgrzany w osobnym procesie, dzięki czemu zapewniono precyzyjność w wytworzeniu pożądanых płytek. Najistotniejszym zadaniem procesu było wytworzenie jednordnej tekstury oraz odpowiednich rozmiarów płytek, mające istotny wpływ na warunki do ich dalszego przetwarzania. Na rysunku (Rys. 4.7) przedstawiono schemat przeprowadzonego doświadczenia. Ze względu na możliwy potencjał zastosowania materiałów tego typu w przetwórstwie różnymi technikami, próbki referencyjne zostały wykonane metodą wtryskiwania. Podczas gdy główny cel badania obejmowały przygotowanie materiałów foliowych techniką wylewania (CAST).



Rys. 4.7 Schemat przeprowadzonego doświadczenia.

Przygotowane próbki folii w postaci płytek poddane procesowi mielenia, uległy rozdrobnieniu (rys. 4.8) dzięki czemu uzyskany przemiał nadawał się do dalszego procesu przetwarzania oraz analizy.



Rys. 4.8 Przemiał folii po procesie mielenia w młynie. (a) Folia 1, (b) Folia 2, (c) Folia 3.

W kolejnym etapie, uzyskany przemiał folii, poddano procesowi suszenia w warunkach: 80°C przez około 4 godziny. Następnie wykonano bazowe - mieszanki, których skład został przedstawiony w tabeli (Tab. 4.2). Do wykonania mieszanej użyto wagi analitycznej.

Tab. 4.2 Skład mieszanek podstawowych.

Oznaczenie mieszanki	Typ folii	Skład
1	Folia 1 – F1	rPP1 [25%] + PP[75%]
2	Folia 2 – F2	rPP2 [25%] + PP[75%]
3	Folia 3 – F3	rPP3 [25%] + PP[75%]

Tak przygotowane mieszanki poddano procesowi modyfikacji przy użyciu kompatybilizatora MAPP oraz elastomeru POE. Skład mieszanek przedstawiono w tabeli (Tab. 4.3). Warunki termiczne procesu wytłaczania dla materiałów na bazie dwóch pierwszych gatunków folii F1/F2 (CASTfol PP MSHM, BOPP/met2,2/PP) były identyczne, temperatura maksymalna cylindra maszyny wynosiła 220-230 °C, dla folii F3 (PET/met2,2/PP), ze względu na dodatek poli(tereftalanu etylenu) maksymalna temperatury cylindra została zwiększona do 270-280 °C.

Tab. 4.3 Receptury zmodyfikowanych mieszanek.

Nr mieszanki	Zawartość recyklatu foliowego [%]	PP [%]	MAPP [%]	POE-g-GMA [%]
F1	25	75	/	/
F1(MAPP)	23,75	71,25	5	/
F1(MAPP/POE)	20	60	5	15
F2	25	75	/	/
F2(MAPP)	23,75	71,25	5	/
F2(MAPP/POE)	20	60	5	15
F3	25	75	/	/
F3(MAPP)	23,75	71,25	5	/
F3(MAPP/POE)	20	60	5	15
PP	/	100	/	/

W kolejnym etapie opracowane receptury mieszanek, o łącznej ilości dziewięciu różnych kompozycji mieszanki, poddano procesowi regranulacji. Proces regranulacji przeprowadzono stosując przenośnik taśmowy chłodzony powietrzem, młynek granulacyjny oraz wytłaczarkę.

Zastosowane parametry procesu wytłaczania przygotowanych mieszanek:

- prędkość obrotowa ślimaka 80 [obr./min]
- temperatury stref ślimaka (od strony głowicy):
- temperatura dla mieszanek typu F1 i F2: 220(głowica)-220-230-220-180-170-160-150-140 °C
- temperatura dla mieszanek typu F3: 260(głowica)-270-280-280-270-270-250-240-230 °C

Tab. 4.4 Zdjęcia wytworzonych regranulatów

Nr mieszanki	Zdjęcie
F1	
F1(MAPP)	
F1(MAPP/POE)	
F2	
F2(MAPP)	

F2(MAPP/POE)			
F3			
F3(MAPP)			
F3(MAPP/POE)			

4.2.2 Wtryskiwanie próbek – wioselka

Próbki do badań wykonano zgodnie z normalizowanymi procedurami, które opisane są w normach dotyczących obszaru badawczego. Takie przygotowanie próbek umożliwiło właściwe przeprowadzenie badań oraz wiarygodność uzyskanych wyników. Próbki wykonane metodą wtryskiwania zostały przeznaczone do analizy właściwości wytrzymałościowych (wytrzymałości statycznej) oraz odporności uderowej. W ramach przeprowadzonej pracy wykorzystano formę o kształtach dostosowanych do wymogów norm ISO 527 oraz ISO 179 [112][113]. Urządzeniem wykorzystane w procesie wytworzenia próbek była wtryskarka firmy Engel (Victory 50). Parametry procesu wtryskiwania przedstawione są w tabeli (Tab. 4.5). Wytworzono próbki w ilości wystarczającej do przeprowadzenia testów.

Tab. 4.5 Parametry procesu wtryskiwania

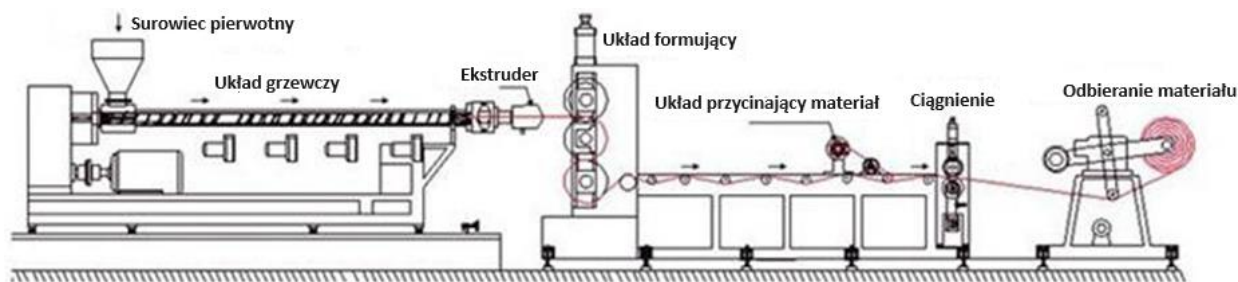
Parametr	Wartość	Jednostka
Temperatura cylindra (Seria F1, F2 / seria F3)	Strefa 1: 230 / 260	°C
	Strefa 2: 220 / 280	
	Strefa 3: 210 / 260	
	Strefa 4: 210 / 260	
Temperatura formy	30	°C
Ciśnienie wtryskiwania	1000-1200	bar
Ciśnienie docisku	500-700	bar
Czas docisku	6	s
Czas chłodzenia	35	s

4.2.3 Wytłaczanie folii

Z otrzymanego regranulatu wytworzono próbki folii umożliwiające badania w warunkach zbliżonych do rzeczywistych. Przykładowa konfiguracja linii produkcyjnej do wytwarzania folii przedstawiono na rysunku (Rys. 4.9) [114]. Parametry procesu wytłaczania folii na bazie otrzymanego we wcześniejszym etapie granulatu (Tab. 4.6).

Tab. 4.6 Parametry wytłaczania folii na bazie regranulatu

Strefa (1. od strony głowicy)	Temperatura [°C] Seria 1, 2 / seria 3	Prędkość ślimaka [obr/min]
1	140 / 180	30
2	180 / 230	
3	210 / 250	
4	220 / 260	
Głowica	230 / 270	
Temp. walca	40	



Rys. 4.9 Schemat linii do produkcji folii metodą wytłaczania przez głowicę szczelinową [114]

4.2.4 Metodyka badań

Badanie wskaźnika szybkości płynięcia

Badanie wskaźnika szybkości płynięcia dla badanych mieszanek polipropylenu z recyklatami wykonano przy użyciu aparatu do pomiaru wskaźnika szybkości płynięcia Dynisco (Dynisco, USA) zgodnie z normą ISO 1133 (obciążenie 2,16 kg, temperatura 230 °C).

Statyczna próba rozciągania

Podczas badania właściwości mechanicznych (statycznego rozciągania) wykorzystano próbki wtryskiwane oraz wytłoczoną folię. Do przeprowadzenia badań zgodnie z normą PN-EN ISO 527:2020 wykorzystano maszynę wytrzymałościową Zwick/Roell Z010.

Badanie udarności

Badanie udarności zostało wykonane przy użyciu młota Charpy'ego. Testy przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 179. Metoda badawcza polegała na obliczeniu udarności, będącego stosunkiem energii potrzebnej do złamania próbki do powierzchni przekroju próbki w miejscu występowania wcięcia/ karbu. Do badań wykorzystano znormalizowane próbki w postaci kształtki wtryskiwanej, karb został nacięty przed pomiarem udarności.

Badanie barwy – folia i wiosełka

Analizę barwy wzorca oraz uzyskanych próbek (folia i wiosełka) przeprowadzono przy pomocy kolorymetru firmy EnviSense. Urządzenie pomiarowe umożliwiło określenie różnic w barwie między wzorcem a próbką badaną, przyczyniając się tym samym do pełniejszej analizy cech wizualnych materiału [115].

Badanie Skaningowej Kalorymetrii Różnicowej

Analizę metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) przeprowadzono przy użyciu urządzenia Netzsch DSC 204F1 Phoenix (Selb, Niemcy). Próbkę o masie $5,0 \pm 0,1$ mg umieszczono w aluminiowych tyglach z przebitymi pokrywkami, ogrzewano i chłodzono w zakresie 25–300 °C z szybkością 10 °C/min w atmosferze obojętnego azotu z dwoma cyklami ogrzewania/chłodzenia.

4.2.5 Analiza wyników badań

Badanie wskaźnika szybkości płynięcia - MFR

MFR mierzy przepływ stopionego tworzywa termoplastycznego pod wpływem przyłożonego naprężenia. Jest on definiowany jako masa tworzywa sztucznego przepływająca przez matrycę kapilarną o określonej średnicy i długości pod określonym obciążeniem i temperaturą. Parametr ten ma bezpośredni wpływ na dobór parametrów przetwarzania w trakcie procesu, określając łatwość przepływu polimeru w stanie stopionym. Polimery termoplastyczne o niskim MFR są używane jako surowce podczas wytłaczania, a polimery o wyższej wartości MFR są używane do formowania wtryskowego. Można zauważyć, że dodanie zarówno MAPP, jak i POE zmniejszyło wartość MFR badanych materiałów (Tab. 4.7). MFR opisuje płynność stopionych polimerów. Analizując dane z tabeli Tab. 4.7, można zauważyć, że płynność mieszanek zmniejszyła się wraz z dodaniem POE. Może to być spowodowane zwiększonym splątaniem między łańcuchami cząsteczkowymi z powodu dodania POE z regularnymi krótkimi i długimi łańcuchami bocznymi, co wpływa na względną ruchliwość cząsteczek.

Tab. 4.7 MFR dla regranulatów uzyskanych z różnych odpadów foliowych

Typ regranulatu	MFR [g/10 min]
1	10.4±0.5
1 MAPP	6.9±0.2
1 MAPP/POE	2.3±0.1
2	8.7±1.4
2 MAPP	7.3±0.4
2 MAPP/POE	5.7±0.2
3	5.8±0.2

Wytrzymałość na rozciąganie

Statyczne próby rozciągania, wykonano zgodnie z PN-EN ISO 527-1, dla próbek w postaci wiosełka (reprezentujące materiały wtryskiwane) oraz folii. W tabeli (Tab. 4.8) zestawione zostały wyniki uzyskanych właściwości mechanicznych dla kształtek wtryskowych.

Tab. 4.8 Wyniki statystycznej próby rozciągania dla próbek wtryskiwanych

Mieszanka*	Moduł sprężystości wzdłużnej/Young'a [MPa]	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Wydłużenie [%]
1	984±24.5	26.1±0.5	9.5±0.2
1 MAPP	1030±31.2	26.1±0.8	9.5±0.3
1 MAPP/POE	1100±18.6	25.2±0.5	9.2±1.3
2	1030±35.0	26.4±0.1	9.9±0.3
2 MAPP	1110±22.5	27.1±0.1	9.5±0.2
2 MAPP/POE	848±8.3	20.3±0.1	9.7±0.1
3	1000±10.5	23.7±0.1	8.7±0.1
3 MAPP	844±54.0	20.5±1.5	10±1.5
3 MAPP/POE	842±6.0	19.6±0.5	9.5±0.5
cPP	787±12.5	20.7±0.5	10.0±0.1

Wartości wytrzymałości na rozciąganie były podobne dla próbek wytworzonych na bazie folii 1 i 2 i wynosiły średnio 26,0 MPa, z wyjątkiem kompozycji 1 MAPP/POE i 2 MAPP/POE. Połączenie dwóch rodzajów modyfikatorów nie przyniosło oczekiwanej poprawy właściwości wytrzymałościowych badanych materiałów. W całej grupie badanych materiałów można zauważyć, że próbki oparte na folii 3 zawierającej dwa rodzaje polimerów, PP i PET, wykazują niższe właściwości wytrzymałościowe w porównaniu do produktów wykonanych z jednego rodzaju polimeru, tj. PP.

Wytrzymałość na rozciąganie – folia

Wyniki próby rozciągania przeprowadzonej dla folii wyprodukowanych z odpadów zebrano w tabeli (Tab. 4.9).

Tab. 4.9 Folia - wyniki statystycznej próby rozciągania

Oznaczenie próbki	Moduł Younga [MPa]	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Wydłużenie przy zerwaniu [%]
1	107.3±37.1	12.4±1.9	156.3±243,5
1 MAPP	118.1±45.0	24.6±2.2	822.3±68,5
1 MAPP/POE	141.8±58.7	16.4±1.8	792.0±86,1
2	227.0±67.5	25.1±1.1	806.0±21,6
2 MAPP	158.0±60.8	22.4±1.6	301.0±353,4
2 MAPP/POE	182.8±39.4	25.1±4.8	822.8±129,0
3	118.8±47.1	13.7±0.7	688.8±27,7
3 MAPP	127.9±68.2	14.4±0.1	10.0±0.8
3 MAPP/POE	76.1±33.3	20.6±3.0	836.2±121.9
cPP	78.7±256.0	24.9±3.4	956.7±28.3

Najwyższe wartości modułu sprężystości odnotowano dla folii wytłaczanych na bazie folii odpadowej 2 na bazie PP i BOPP dla próbki 2 (227 MPa) i 2 MAPP/POE (158 MPa). Zjawisko to może wskazywać na zwiększoną sztywność w wyniku efektywnej modyfikacji i jednorodności tych mieszanek. Również dla tej grupy folii odnotowano najwyższe wartości wytrzymałości na rozciąganie (średnio 25 MPa), porównywalne z czystą folią cPP (24,9 MPa). Można zauważyć, że dla folii wytłaczanych z regranulatu dwuskładnikowego zawierającego PP i BOPET wartości modułu wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia były najniższe. Wskazuje to na niską jednorodność i wymieszanie składników w tej mieszance. Dramatyczny spadek wydłużenia zaobserwowano również dla próbki 3 MAPP. W przypadku tej serii folii wytłaczanych modyfikacje MAPP i POE przyniosły pożądany efekt zwiększenia wytrzymałości i modułu sprężystości folii.

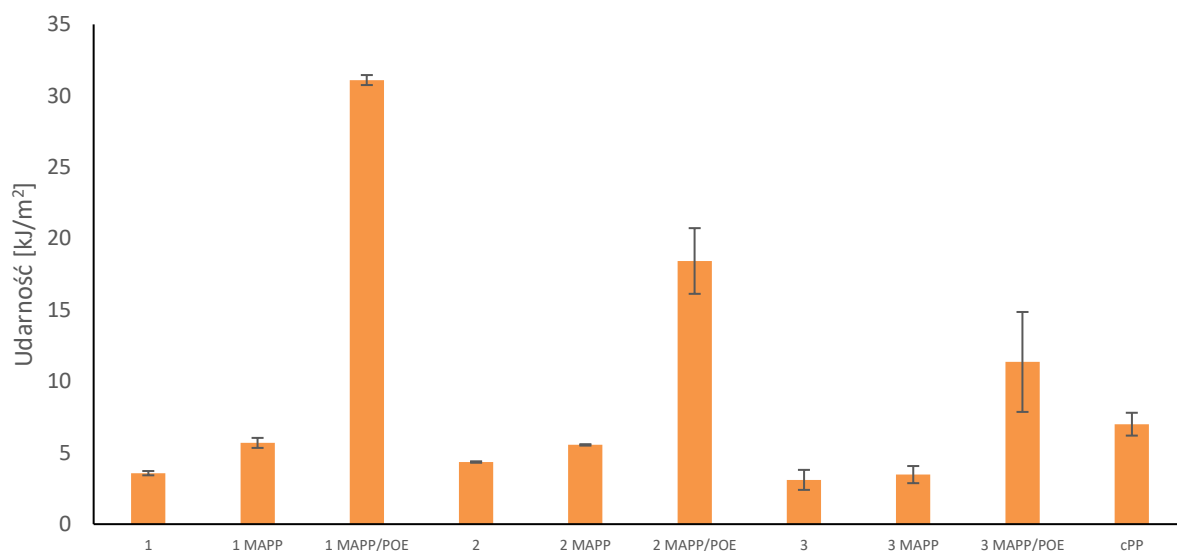
Udarność Charpy'ego dla badanych materiałów

Badanie udarności zostało wykonane na znormalizowanych próbkach wtryskowych z karbem, dla pięciu próbek. W tabeli (Tab. 4.10) zestawione zostały wyniki uzyskanych badań.

Tab. 4.10 Wyniki badań udarności próbek wtryskiwanych

Grupa	Typ próbki	Próbka	Udarność [kJ/m ²]
1	W	1	3.57±0.15
	W	1 MAPP	5.69±0.35
	W	1 MAPP/POE	31.1±0.35
2	W	2	4.35±0.05
	W	2 MAPP	5.55±0.05
	W	2 MAPP/POE	18.43±2.3
3	W	3	3.1±0.7
	W	3 MAPP	3.47±0.6
	W	3 MAPP/POE	11.36±3.5
4	W	cPP	7.00±0.8

Tabela i wykres przedstawiają podsumowanie wyników udarności dla badanych materiałów. Wyraźną tendencję wzrostu udarności można zaobserwować dla próbek zawierających elastomer POE w stosunku do próbek niemodyfikowanych. Dla próbek 1 MAPP/POE i 2 MAPP/POE odnotowano najwyższe wartości udarności wynoszące odpowiednio 31 i 18 kJ/m². Wzrost jest istotny w stosunku do próbek 1 i 2 i wynosi odpowiednio 27,5 i 14,1 kJ/m². W całej grupie badanych materiałów można zauważyć, że dla próbek na bazie folii 3 wzrost wytrzymałości na uderzenie po modyfikacji nie był istotny. Można również zauważyć, że obecność cząstek aluminium poprawiła wytrzymałość na uderzenie mieszanek w stosunku do czystego cPP (11,36 kJ/m²). Podsumowanie wytrzymałości na uderzenie badanych próbek formowanych wtryskowo przedstawiono na rysunku (Rys. 4.10)



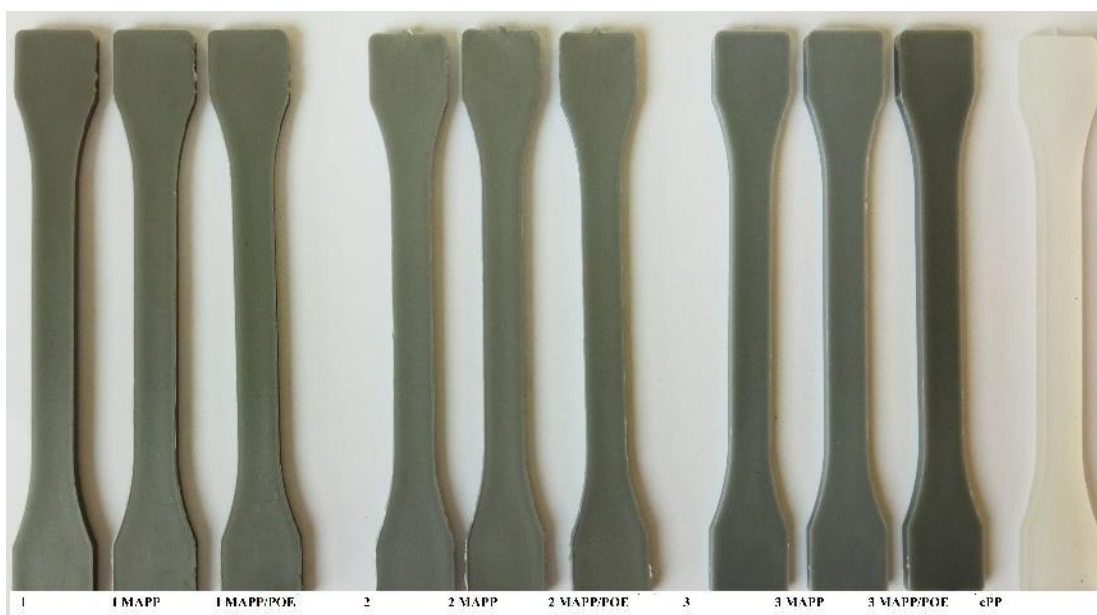
Rys. 4.10 Udarność Charpy'ego z karbem dla próbek wtryskiwanych

Analiza wyników badań barwy

Ocenę barwy przeprowadzono dla obu rodzajów próbek – wtryskowych oraz folii. Seria badań bazowała na 10 próbkach. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli (Tab. 4.11), natomiast zdjęcia wytworzonych próbek znajdują się na rysunku (Rys. 4.11) (próbki wtryskowe) oraz w tabeli (Tab. 4.12) (próbki folii).

Tab. 4.11 Badanie barwy - wioselko

Nr mieszanki	Typ wyrobu	L	a	b
1	W	48,12	-0,65	1,04
1 MAPP	W	45,98	-0,73	1,66
1 MAPP/POE	W	46,89	-0,89	2,00
2	W	56,23	-0,76	0,75
2 MAPP	W	54,91	-0,94	0,97
2 MAPP/POE	W	54,76	-0,86	1,04
3	W	48,01	-1,62	-1,19
3 MAPP	W	49,82	-1,96	-1,98
3 MAPP/POE	W	51,58	-1,10	-2,07
cPP	W	33,21	-1,35	-2,74



Rys. 4.11 Kolor badanych próbek wtryskowych

Tab. 4.12 Badanie barwy - folia

Nr mieszanki	Typ wyrobu	L	A	B
1	F	47,32	-0,59	0,91
1 MAPP	F	46,50	-0,79	1,82
1 MAPP/POE	F	47,55	-0,81	2,18
2	F	55,99	-0,79	0,67
2 MAPP	F	55,37	-0,85	0,83
2 MAPP/POE	F	55,37	-0,85	0,89
3	F	47,92	-1,50	-1,2
3 MAPP	F	50,67	-1,78	-1,91
3 MAPP/POE	F	51,09	-1,20	-1,94
cPP	F	32,49	-1,20	-2,69

Poniżej na rysunku Rys. 4.12 przedstawiono porównanie kolorów wytworzonych w badaniach folii.



Rys. 4.12 Porównanie kolorów wytworzonych próbek foliowych.

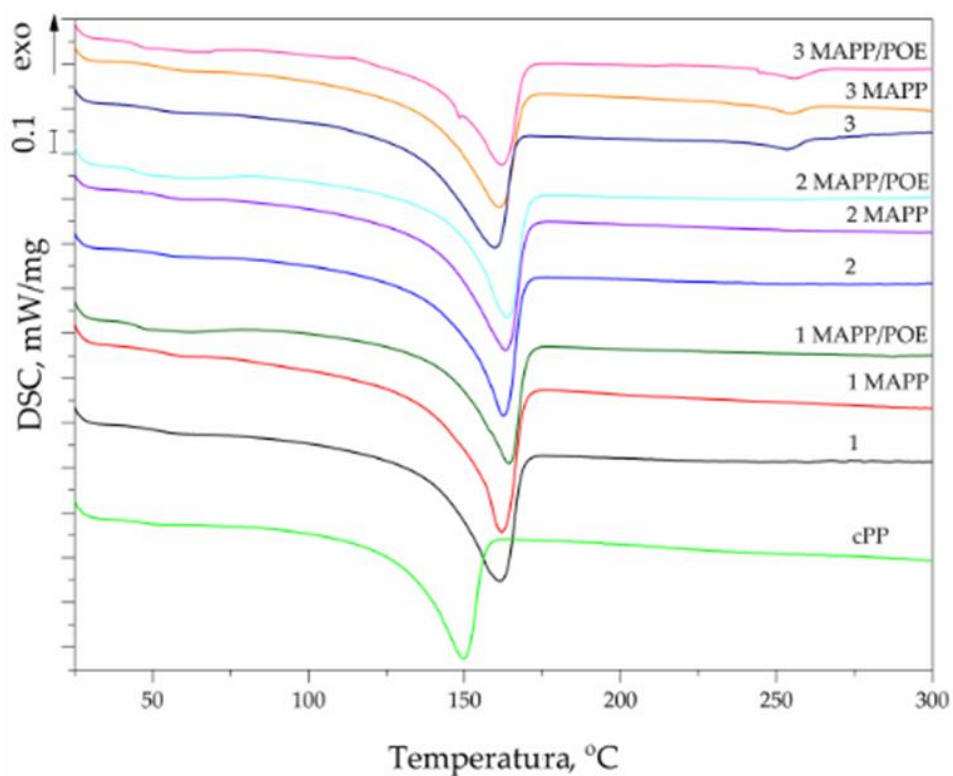
Skaningowa kalorymetria różnicowa – DSC

W wyniku pomiarów różnicowej kalorymetrii skaningowej wyznaczono takie parametry, jak: temperatura topnienia (T_m), temperatura krystalizacji (T_c), entalpia topnienia (H_m). Krzywe DSC zarejestrowane podczas pierwszego ogrzewania i pierwszego chłodzenia pokazano na rysunkach Rys. 4.13. Temperaturny topnienia z pierwszego i drugiego ogrzewania (T_{mI} i T_{mII}) oraz temperatura krystalizacji T_c z pierwszego cyklu chłodzenia, a także entalpia topnienia (ΔH_{mI} i ΔH_{mII}) podsumowano w tabeli (Tab. 4.13) i (Rys. 4.14). Temperatura topnienia badanych mieszanek wyznaczona z pierwszego cyklu ogrzewania wynosiła średnio od 160 do 163°C. Nie zaobserwowano istotnych różnic w tych wartościach po zastosowaniu dodatków MAPP i POE. Również temperatura krystalizacji wszystkich badanych mieszanek była podobna i wynosiła ok. 111°C, z wyjątkiem mieszanek na bazie folii zawierającej PET, gdzie zaobserwowano niewielki spadek T_c do wartości 108°C. Ze względu na wysoką zawartość dodatkowych materiałów w mieszanekach, takich jak cząstki metalu i klej, odnotowane temperatury przemian są wyższe niż dla czystego cPP.

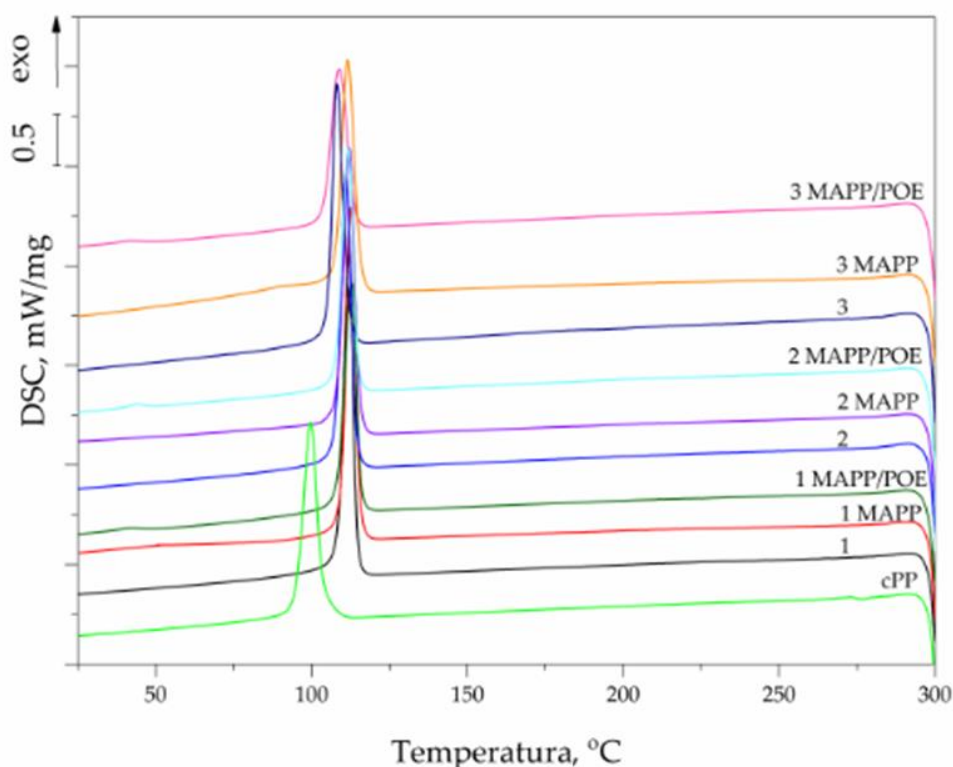
Tab. 4.13 Temperaturny mięknięcia T_{mI} , T_{mII} oraz temperatury krystalizacji I entalpia topnienia dla badanych regranulatów.

Typ próbki	T_{mI} (°C)	ΔH_{mI} (J/g)	T_{cI} (°C)	T_{mII} (°C)	ΔH_{mII} (J/g)
1	161.4	74.1	111.9	154.0	79.2
1 MAPP	162.0	76.3	112.5	154.1	90.4

1 MAPP/POE	164.3	61.8	112.8	158.0	69.8
2	162.5	74.3	111.1	153.1	79.6
2 MAPP	163.3	75.9	112.1	154.7	82.6
2 MAPP/POE	163.8	65.1	111.8	156.3	67.5
3	159.7	67.4	108.2	151..5	71.1
3 MAPP	161.2	70.1	111.6	153.4	98.2
3 MAPP/POE	162.2	59.1	108.9	157.1	59.7
cPP	149.6	60.0	99.7	143.2	65.1



Rys. 4.13 Termogramy DSC dla badanych próbek - pierwsze grzanie.



Rys. 4.14 Termogramy DSC dla badanych próbek - pierwsze chłodzenie.

4.2.6 Podsumowanie

Rosnąca konsumpcja pojedynczo pakowanych produktów spożywczych i dóbr konsumpcyjnych niesie ze sobą ogromne ilości opakowań foliowych, które po zakończeniu cyklu życia trafiają do zakładów recyklingu lub na wysypiska śmieci. Pokazanie sposobu wykorzystania materiału odpadowego zawierającego różne rodzaje polimerów i innych warstw jest cenną informacją dla przyszłych producentów. Opakowania wielowarstwowe na żywność lub inne towary można podzielić na elastyczne lub półsztywne, zawierające warstwy polimerowe lub nieorganiczne. Każda warstwa spełnia określoną funkcję w całym systemie opakowaniowym. Najczęściej stosowanymi tworzywami sztucznymi w tych konkretnych produktach są poliolefiny, w tym polipropylen i polietylen. Głównie ze względu na niską cenę oraz odpowiednią stabilność, elastyczność, wytrzymałość i odporność chemiczną. Zastosowanie folii aluminiowej lub metalizowanej warstwy aluminiowej na folii polimerowej PP, PE lub PET pozwala na poprawę właściwości barierowych opakowania [12,29,45,74,78]. Najczęściej stosowanymi laminatami z dodatkiem Al są dwuosiowo orientowany politereftalan etylenu (BOPET) i dwuosiowo orientowany polipropylen (BOPP). Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że odpady folii metalizowanej nadają się do ponownego przetworzenia po odpowiedniej obróbce przygotowawczej, takiej jak mielenie i regranulacja. Potwierdzono również, że wzbogacenie

przemiału poprzez dodanie czystego materiału polimerowego, a także modyfikatorów, ma pozytywny wpływ na właściwości wytwarzanych produktów.

Przeprowadzone badania potwierdziły więc, że technologia mielenia i regranulacji jest skuteczną metodą odzyskiwania materiału polimerowego z odpadów foliowych, którą można z powodzeniem stosować do produkcji wyrobów kształtowych zarówno metodą wtrysku, jak i wytłaczania. Uzyskane wyniki dowiodły, że wprowadzenie do mieszanek dwóch rodzajów modyfikatorów, takich jak polipropylen modyfikowany bezwodnikiem maleinowym (MAPP) oraz elastomer poliolefinowy (POE) z grupą funkcyjną estru glicydylowego, umożliwiło produkcję jednorodnych mieszanek polimerowych.

Produkty na bazie odpadów Folia 1 i Folia 2 modyfikowanych MAPP i POE charakteryzowały się poprawionymi właściwościami mechanicznymi, takimi jak udurowienie i rozciąganie wtryskiwanych produktów polipropylenowych. Potwierdza to w całej rozciągłości fakt, że odpady foliowe można wykorzystać do produkcji nowych materiałów. Dobór odpowiedniej metody modyfikacji i przetwarzania jest odpowiedzią na zapotrzebowanie rynku na produkty wytwarzane z surowców pochodzących z recyklingu.

4.3 Określenie wpływu dodatku bio-węgla na właściwości folii CAST PP

4.3.1 Wprowadzenie

Zastosowanie bionapełniaczy w procesach przetwórstwa tworzyw sztucznych jest zagadnieniem badań naukowych od dłuższego czasu. Zastosowanie bionapełniaczy w skali przemysłowej stosuje się najczęściej dla materiałów wytworzone na bazie celulozy (lignocelulozowych), takie jak włókno naturalne lub drzewo. W wielu przypadkach, gdzie wymagana jest znaczna redukcja wielkości cząstek wypełniacza, naturalne wypełniacze są niezdadne do przetwarzania. Szczególnie dotyczy to produkcji folii z tworzyw sztucznych, gdzie powszechnie stosowane są wypełniacze mineralne. Bio-węgiel może stanowić interesującą alternatywę dla tych wypełniaczy, ponieważ, w przeciwieństwie do wypełniaczy lignocelulozowych, można go łatwo rozdrabniać lub mielić. Najbardziej efektywną metodą jest mielenie kulowe, które pozwala na uzyskanie cząstek o wielkości około 1 μm . Wyroby pochodzenia ropopochodnego są powszechnie używane jako napełniacze, fazy wzmacniające lub pigmenty do tworzyw sztucznych. Polimery modyfikowane tymi związkami stwarzają poważne problemy ekologiczne. Produkty spalania ciężkich produktów naftowych, które przenikają do środowiska,

stanowią zagrożenie dla planety i zdrowia ludzkiego. W związku z tym coraz większy nacisk kładzie się na produkcję materiałów, które nie będą miały negatywnego wpływu na środowisko.

Zainteresowanie zrównoważonym rozwojem oraz ochroną środowiska poprzez innowacje technologiczne stale rośnie. Bio-węgiel jako modyfikator polimerów znajduje coraz szersze zastosowanie. Wykorzystywanie bio-węgla jako napełniacza nie jest nowym tematem; istnieje wiele prac naukowych dotyczących jego wpływu na właściwości polimerów.

Behazin, Misra, Mohanty, w swoich badaniach rozważyli zależność między strukturą a właściwościami kompozytów polipropylen/bio-węgiel. Do przeprowadzonych badań zastosowano środki kompatybilizujące MAPP, czyli polipropylen szczepiony bezwodnikiem maleinowym. Skupiono się na analizie wpływu wielkości cząstek bio-węgla oraz stężenia kompatybilizatora, aby uzyskać optymalną równowagę właściwości. Wyniki zostały poddane analizie statystycznej, która wykazała, że dodatek bio-węgla zwiększył udarność o 120% przy zachowaniu sztywności materiału. Największy wpływ na właściwości kompozytu miały zastosowany kopolimer oraz wielkość cząstek bio-węgla. Stwierdzono, że bio-węgiel o rozmiarach cząstek 106-125 μm , w połączeniu z 5,0% mas. MAPP, zapewnia najlepszą równowagę między sztywnością a twardością. [116].

Wang, Rodriguez-Uribe, Misra, Mohanty, badali możliwość zastosowań bio-węgla jako napełniacza w kompozytach polipropylenowych, porównali go z kompozytem PP/talk. Kompozyty z bio-węglem charakteryzowały się mniejszą gęstością niż te z talkiem. Właściwości mechaniczne, takie jak wydłużenie oraz udarność dla obu grup były porównywalne [117].

Abdelwahab, Rodriguez – Urube, Misra, Monthany skoncentrowali się na analizie właściwości kompozytu PP/bio-węgiel, który był formowany wtryskowo. Do badań użyto bio-węgla pirolizowanego w temperaturze 900°C oraz 650°C. Przeanalizowano właściwości cieplne, współczynnik liniowej rozszerzalności cieplnej (CLTE) oraz właściwości mechaniczne. Kompozyty z napełniaczem wytwarzanym w wyższej temperaturze uzyskały wyższe wartości CLTE oraz lepsze właściwości, takie jak: udarność, moduł sprężystości, wytrzymałość na rozciąganie [118].

Watt, Abdelwahab, Snowdon, Mohanty, Khalil, Misra ustalili, że kompozyt polipropylen/bio-węgiel jest interesującym rozwiązaniem w przemyśle części samochodowych, przy czym, że bio-węgiel w formie napełniacza zaburza wytrzymałość polimeru. W celu poprawy wytrzymałości autorzy zasugerowali nanowypełniacz – nanopłytki grafenowe (GnP) oraz dodatek MAPP. Poddano analizie właściwości materiału o zmiennym %wag. GnP. Najkorzystniejszym ze zbadanych materiałów kompozytowych okazał się ten z 3% wag. GnP oraz 17% wag. BioC. Wzrosły

właściwości wytrzymałościowe na rozciąganie oraz moduł sprężystości. Dzięki dodatkom GnP oraz MAPP nastąpiło polepszenie wydajności oraz stabilność termiczna [119].

Vaňharová, Julinová, Jurča, Minařík, Vinter, Šašínková, i Wrzecionko w swojej pracy przeanalizowali folię poliwinylpirolidonu (PVP) w połączeniu z zeolitem oraz bio-węglem do zastosowań w rolnictwie. Folie wyprodukowano metodą CAST, a ich właściwości poddano badaniom: mikroskopii optycznej, analizie FTIR, DSC, właściwościom mechanicznym czy rozpuszczalności w wodzie. Badania wykazały, że właściwości mechaniczne wytworzonych folii osiągnęły akceptowalny poziom, a rozpuszczalność w wodzie była zadowalająca pod kątem zastosowania kompozytu. Użyty bio-węgiel wpłynął pozytywnie na biodegradację folii [120].

Zhang, Khan, Lin, Cai, Lei przeanalizowali wpływ bio-węgla na właściwości kompozytu HDPE/bio-węgiel oraz jego strukturę. W pracy wyjaśniono, że bio-węgiel nie wpłynął na strukturę uzyskanego kompozytu, przy czym może obniżyć intensywność pików krystalicznych. Nie wystąpiły jakiegokolwiek reakcje chemiczne pomiędzy napelniaczem a polimerem. Dodatkowo temperatura topnienia nie uległa zmianie, jednak zauważono, że większa ilość bio-węgla mogłaby wpłynąć na wcześniejszą krystalizację kompozytu. Właściwości, takie jak wytrzymałość na zginanie poprawiła się, przy czym dodatek bio-węgla niekorzystnie wpłynął na udurowienie oraz ciągliwość [121].

Następnym poddanym analizie kompozytem był polilaktyd/bio-węgiel. *Jasim oraz Ali* zastosowali napelniacz, w celu wzmocnienia folii PLA, otrzymując produkt, który nadaje się w 100% do recyklingu. Wykorzystano dodatek napelniacza w ilości 0,5-10% mas., a także użyto plastyfikators tymol. Folie poddano analizie za pomocą badań: FTIR, przewodnictwo elektryczne, właściwości mechaniczne, kąt zwilżania oraz zbadano barwę i jasność. Udowodniono zmniejszenie się twardości, wytrzymałości na rozciąganie oraz modułu sprężystości. Jednocześnie zaobserwowano wzrost przewodności elektrycznej oraz wydłużenia. Kąt zwilżania uległ zmniejszeniu, powierzchnia stała się hydrofilowa, co było pożądaną cechą dla opakowań o właściwościach antystatycznych. Badanie właściwości wizualnych wykazały, że czysta folia PLA posiadała wysoką przezroczystość, natomiast po dodaniu napelniacza zmniejszyła się ale pozostała na akceptowalnym poziomie do 5%. Jednocześnie przy zawartości 10% mas. Bio-węgla folia stała się nieprzezroczysta [122].

Bio-węgiel jest produktem, który powstaje podczas pirolizy biomasy, zatem z produktów biodegradowalnych. Jest on alternatywnym surowcem dla tradycyjnych materiałów ropopochodnych. Wytwarzanie bio-węgla znacznie ogranicza emisję zanieczyszczeń atmosferycznych, dlatego coraz chętniej jest o używany w rozmaitych aplikacjach. Na dzień

dzisiejszy badacze koncentrują dużą uwagę nad zastosowaniem bio-węgla do zastosowania w przetwórstwie tworzyw sztucznych. Z tego powodu, celem przedmiotowych badań było otrzymanie kompozytu polimerowego, którego wyprodukowanie nie będzie miało negatywnego lub będzie ograniczało wpływ na środowisko. Dlatego wybrany polipropylen zmodyfikowano przez dodatek napelnacza w postaci bio-węgla. W ramach przeprowadzonych prac poddano analizie właściwości powstałego kompozytu i przebadano jego jakość.

4.3.2 Metodyka przygotowania próbek badawczych

W pierwszym etapie przygotowano bio-węgiel, a następnie wytworzono koncentrat bio-węglowy, mieszkankę polipropylenową, a ostatnim etapem było wytworzenie systemu polimerowego polipropylen – bio-węgiel.

Materiały stosowane do wykonania koncentratu to:

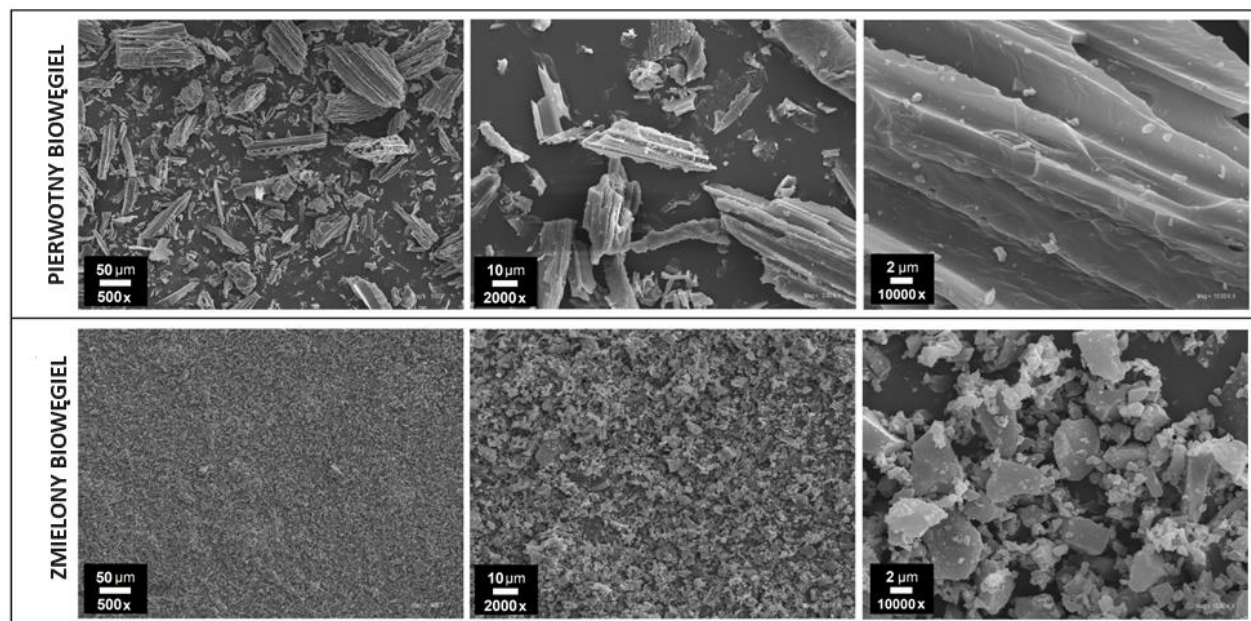
- Bio-węgiel z opadów drzewnych(BioC),

Materiały stosowane do wytworzenia mieszanki polipropylenowej:

- 40% homopolimer PP (SABIC®, typ PP 520L),
- 40% RD234CF – random kopolimer statystyczny firmy Borealis,
- 20% modyfikator: plastomer metalocenowy poliolefinowy COHERE™ (POP) 8402, firmy Sabic.

4.3.3 Przygotowanie napelnacza bio-węglowego

Do celów badawczych wykorzystano bio-węgiel z odpadów drewnianych. Jednakże bardzo duży rozrzut wielkości cząstek (od kilku μm do ponad 10mm) spowodował, że wstępnie zmielono materiał w młynie kulowym. Zdjęcie mikrostruktury bio-węgla przed i po mieleniu przedstawiono na rysunku (Rys. 4.15) [123].



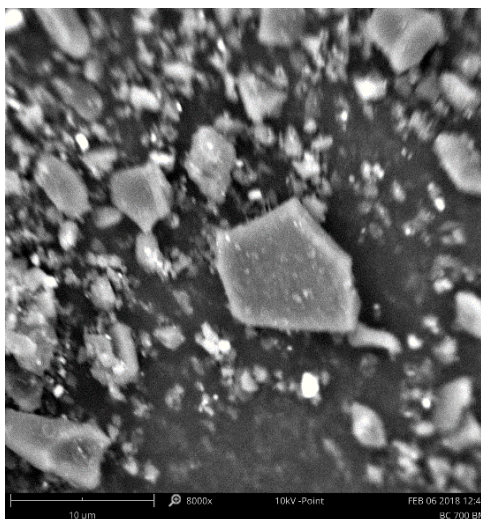
Rys. 4.15 Zdjęcie cząstek bio-węgla przed i po mieleniu [123]

Proces mielenia odbył się przy użyciu młyna wyposażonego w metalowe mielniki (Rys. 4.16) oraz dwa naczynia o pojemności 1000 ml.



Rys. 4.16 Młyn kulowy [zdj. Damian Dziadowiec]

W trakcie jednego cyklu mielenia otrzymywano 200g bio-węgla, a cały proces trwał 24 godziny. Finalnie należało uzyskać ok. 3 kg zmielonego proszku, co spowodowało, że cały proces mielenia trwał kilka dni. Zdjęcie SEM cząstek proszku bio-węgla po mieleniu przedstawiono na rysunku (Rys. 4.17).



Rys. 4.17 Zdjęcie SEM cząstek bio-węgla po mieleniu [zdj. Adam Piasecki]

4.3.4 Przygotowanie koncentratu i mieszanki polipropylenowej

Do wytworzenia mieszaniny polipropylenowej użyto: 40% homopolimeru PP, 40% random – PP oraz 20% modyfikatora POP. Mieszaninę wykonano na maszynie dwuślimakowej współbieżnej typu Zamak EH16.2D firmy Zamak Mercator. Wyłaczarka wyposażona jest stref grzania ślimaka, gdzie ustawiono temperaturę: 200-200-210-210-220-220-230-220°C. Głowica ustawiona była na 210°C. Prędkość obrotowa ślimaków wynosiła 120 obr/min.

Podczas procesu wytłaczania połączono poszczególne składniki a cały zabieg technologiczny przeprowadzono na maszynie dwuślimakowej firmy Zamak. Surowcem bazowym był homopolimer polipropylenowy a napełniacz bio-węglowy dodano w ilości 50%. Podstawowe parametry procesu: temperatura: od 210 do 240°C a prędkość obrotowa wytłaczarki: 75 obr/min.

W kolejnym etapie uzyskano granulat do produkcji folii, w niższej temperaturze 220°C (180-210-210-220-220-220-220-200°C), a prędkość obrotowa wytłaczarki wynosiła 100 obr/min. Ten proces również przebiegał przy użyciu wytłaczarki dwuślimakowej firmy Zamak. W celu schodzenia tworzywa wydobywającego się z głowicy ustawiono bezpośrednio za nią taśmociąg wyposażony w wentylatory a do produkcji regranulatu wykorzystano granulator, który rozdrabniał ochłodzoną wstęgę kompozytu.



Rys. 4.18 Zdjęcie linii wytłaczarskiej

W celu wyeliminowania wilgoci, która mogła się znajdować na powierzchni regranulatu, został on poddany procesowi suszenia w temperaturze 80°C, bez stosowania atmosfery ochronnej. Następnie rozpoczęto proces wytłaczania od nagrzania urządzenia oraz jego oczyszczenia. W momencie uzyskania zadanych parametrów procesu przystąpiono do właściwego wytłaczania.

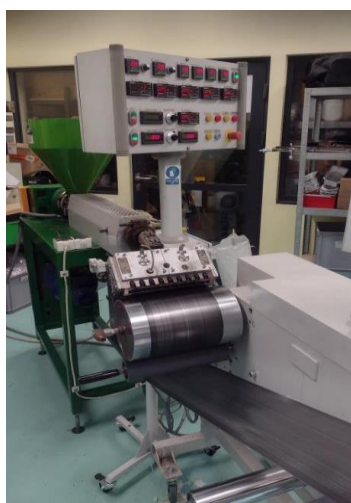
W pierwszej kolejności rozpoczęto prace od wytworzenia mieszaniny polipropylenowej. Dalej, w osobnym procesie, wytworzono koncentrat. W trakcie procesu wytłaczania granulat mieszanki polipropylenowej mieszano z wcześniej przygotowanym koncentratem.

Zaplanowano poniższe składy recepturowe mieszanin:

- PP + 2% BioC,
- PP + 5% BioC,
- PP + 10% BioC.

4.3.5 Przygotowanie folii

Wytworzone regranulaty wykorzystane zostały do wyprodukowania folii metodą CAST, przy użyciu wytłaczarki jednoślimakowej typu Metalchem W25- 30D produkcji IMPiB (Toruń). Temperatura stref wynosiły: 230-220-220-160°C, natomiast temperatura głowicy głowicy wynosiła 235°C. Prędkość ślimaka to 35 obr./min. Tworzywo po wyjściu z głowicy wylewane było na bęben i rozciągane w kierunku maszynowym w celu otrzymania folii. W ostatnim etapie otrzymany materiał nawijano na wale urządzenia nawijającego. W zależności od wytłaczanego materiału stosowano różne prędkości odciągu: od 1 m/min do 5 m/min. Parametr ten regulowano podczas pracy, decydował on o grubości folii. Linię do wytłaczania przedstawiono na rysunku (Rys. 4.19).



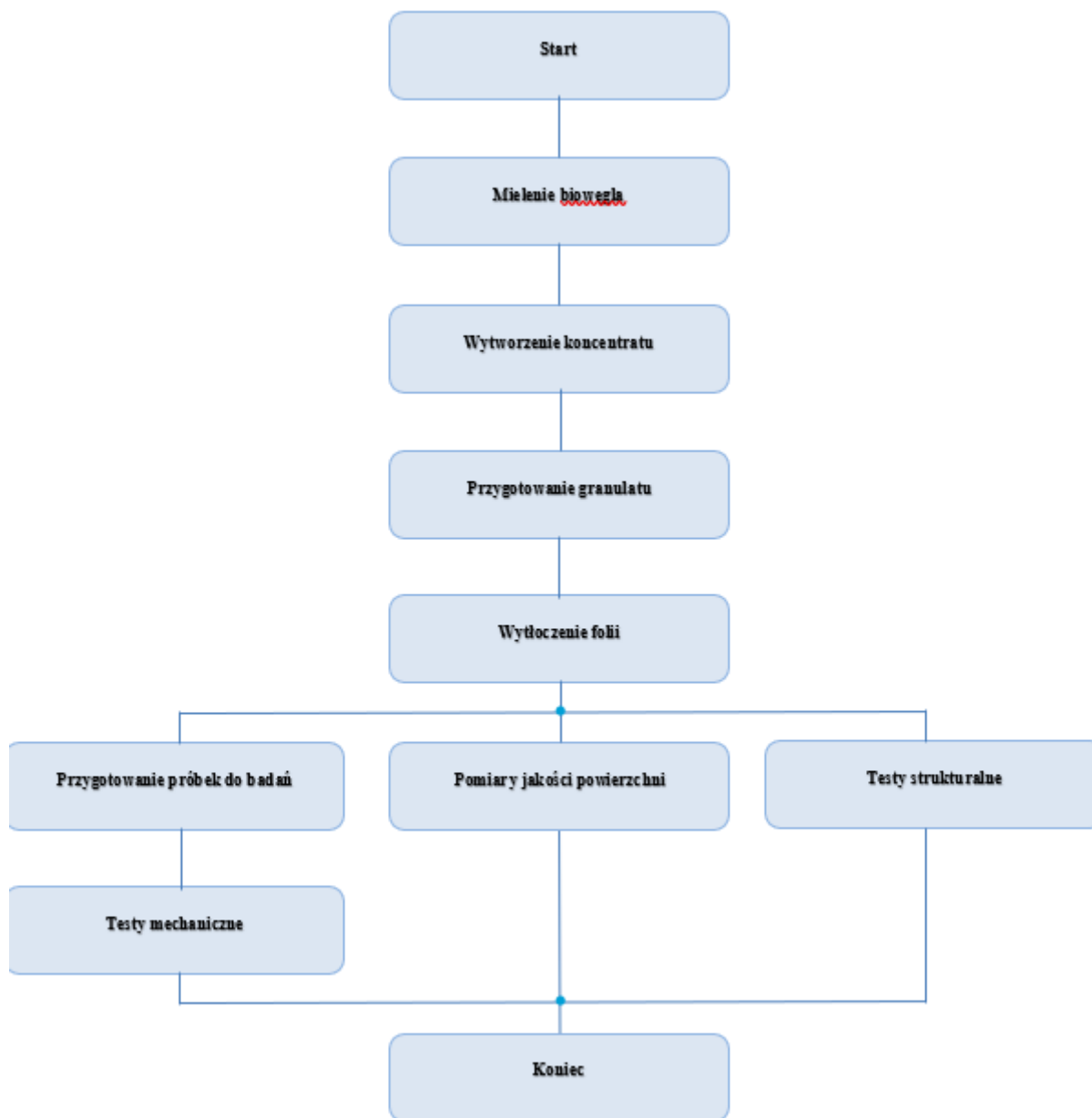
Rys. 4.19 Wytłaczarka Metalchem W25-30D, IMPiB

Wyprodukowane folie:

- folia PP wytworzona z prędkością 1 m/min,
- folia PP wytworzona z prędkością 2 m/min,
- folia PP wytworzona z prędkością 4m/min,
- folia PP + 2%BioC wytworzona z prędkością 1 m/min,
- folia PP + 2%BioC wytworzona z prędkością 2 m/min,
- folia PP + 2%BioC wytworzona z prędkością 3 m/min,
- folia PP + 2%BioC wytworzona z prędkością 4 m/min,
- folia PP + 2%BioC wytworzona z prędkością 5 m/min,
- folia PP + 5%BioC wytworzona z prędkością 1m/min,
- folia PP + 5%BioC wytworzona z prędkością 2 m/min,
- folia PP + 5%BioC wytworzona z prędkością 3 m/min,
- folia PP + 5%BioC wytworzona z prędkością 4 m/min,
- folia PP + 10%BioC wytworzona z prędkością 1 m/min,
- folia PP + 10%BioC wytworzona z prędkością 2 m/min,
- folia PP + 10%BioC wytworzona z prędkością 3 m/min,
- folia PP + 10%BioC wytworzona z prędkością 4 m/min.

4.3.6 Schemat blokowy przeprowadzonych badań

Schemat blokowy wykonanych prac przedstawiony została na rysunku (Rys. 4.20).



Rys. 4.20 Schemat blokowy przeprowadzonych badań

4.3.7 Metodyka badań

W zakresie prac przeprowadzono analizy i zbadano wpływ dodatku bio-węgla na właściwości mechaniczne i termiczne folii polipropylenowych, zbadano różnicę koloru wytworzonych próbek oraz ich strukturę. Wyprodukowano metodą CAST folie polipropylenowe z napelniaczem bio-węglowym w ilościach: 2%, 5%, 10%. Podczas procesu wytwarzania próbek użyto różnych prędkości rozciągania materiałów (od 1 m/min do 5 m/min). Wytworzone

zmodyfikowane bio-węglem folie PP scharakteryzowano przy użyciu statycznej próby rozciągania, skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), pomiaru barwy oraz badań optycznych.

Statyczna próba rozciągania

Badania właściwości wytrzymałościowych przeprowadzono zgodnie z normą PN-81/C-89034 [124]. Przeprowadzono statyczną próbę rozciągania przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell Z010 z głowicą 1kN. Narzędzie badawcze ma wszechstronną konstrukcję – istnieje możliwość przeprowadzenia na nim badań: zrywanie, ściskanie, zginanie, testy skręcania czy ścinania [125].

Próbki do badań właściwości mechanicznych sporządzone zostały z wcześniej wyprodukowanej folii. Przygotowano 10 próbek z każdego materiału. Probki pocięto w paski o wymiarach: szerokość 20 mm i długość 200 mm. W kolejnym kroku mierzono grubość folii przy użyciu mikrometra, w pięciu punktach pomiarowych na odcinku badawczym.

Następnie przystąpiono do badania materiałów. Każdą z próbek umieszczono w szczękach maszyny wytrzymałościowej. Po zamontowaniu i ustabilizowaniu próbki, nastąpiło zerowanie siły maszyny i uruchamiano badanie. Pomiar trwał do momentu zniszczenia próbki. Uzyskane wartości średnie bazowały na pięciu przebadanych próbkach każdego materiału. Uzyskano wyniki wytrzymałości na zerwanie i wydłużenie przy zerwaniu.

Skaningowa kalorymetria różnicowa

Badania strukturalne wykonano przy użyciu metody skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC). Za pomocą DSC można uzyskać dane na temat charakterystycznych temperatur procesów zachodzących w materiale pod wpływem temperatury [126]. Badania DSC wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 11357 [127].

Na wstępie przygotowano próbki do analizy. Z wytworzonych folii wycięto próbki o masie $5\text{mg} \pm 0,5\text{mg}$ i umieszczano je w aluminiowych tygielkach. Probki zważona na wadze XA 52/2X firmy Radwag, z zakresem pomiarowym od 1 mg do 52g dokładnością odczytu 0,01 mg [128].

W pierwszy etapie zważono aluminiowe tygielek, do których włożono próbkę. Następnie zważono tak przygotowaną próbkę z tyglami. Ostatnim etapem było szczelne zamknięcie tygli z próbką. Do tego celu wykorzystano prasę marki Netzch.

Przygotowane tygle umieszczono w urządzeniu DSC 204 F1 Phoenix firmy Netzch, który wyposażony jest w „auto – sampler”, automatycznie przenoszącym próbki z podajnika do komory grzewczej i odwrotnie [126].

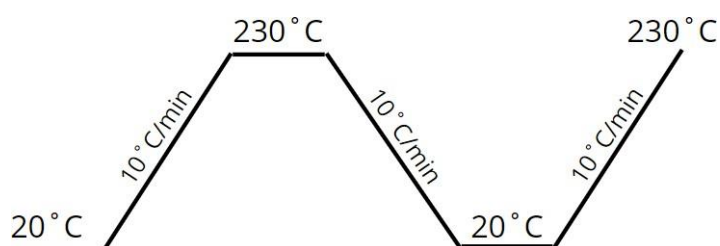
Badanie przebiegało zgodnie z programem przedstawionym na rysunku Rys. 4.21. Określono plan badania: temperatury, w których miał zostać zbadany materiał, czas przebywania tygli w zadanych temperaturach oraz wprowadzono masy wszystkich próbek. Proces składał się z trzech etapów: nagrzewanie – chłodzenie – nagrzewanie:

pierwsze ogrzewanie od 20°C do 230°C,

chłodzenie od 230°C do 20°C,

drugie ogrzewanie od 20°C do 230°C.

Pierwszy cykl ogrzewania miał na celu usunięcie historii termicznej materiałów. Szybkość procesów (grzanie i chłodzenie próbek) przebiegał się z prędkością 10°C/min. Badanie przeprowadzano w atmosferze ochronnej azotu.



Rys. 4.21 Program badawczy DSC

Wyznaczono parametry termiczne: temperaturę topnienia (T_m), temperaturę krystalizacji (T_c) oraz entalpie topnienia.

Stopień krystaliczności wyznaczono ze wzoru:

$$\%krystaliczności = X_c = 100 \times \frac{H_m}{H_m^0 (1 - \varphi)} \quad (1)$$

gdzie:

H_m - zmierzona entalpia topnienia,

H_m^0 - teoretyczna entalpia topnienia materiału o 100% strukturze krystalicznej, dla PP wynosi 207 J/g [128],

φ - ułamek wagowy napelnacza.

Badanie koloru

Badanie koloru jest istotnym badaniem wizualnym oraz jakości powierzchni. W celu wykonania badania wykorzystano kolorymetr NR145 firmy EnviSense. To przenośne urządzenie pomiarowe, posiadające geometrię pomiarową 45°/0°, która symuluje wzrok ludzki. Stosując kalorymetr można uzyskać dane liczbowe dotyczące barw w różnych przestrzeniach zgodnie z systemem CIElab [130].

Testy koloru wykonano dla 6 folii. Kalorymetr ustawiono w pozycji pionowej na próbkach i wykonywano pomiar. Przeprowadzono 5 powtórzeń, a wyniki podano jako wartości średnie dla wskaźników l^* , a^* , b^* .

Wyniki zinterpretowano zgodnie z systemem CIELAB. Wskaźnik l^* może przyjmować wartości 0 -100, gdzie 0 oznacza czarny kolor, a 100 – biały. Współrzędne dla a^* definiują kolor zielony/czerwony ($-a^*$ w kierunku zieleni, $+a^*$ w kierunku czerwieni). Natomiast b^* oznacza kolory niebieski/żółty ($-b^*$ w kierunku niebieskim, $+b^*$ - kierunek żółty) [130].

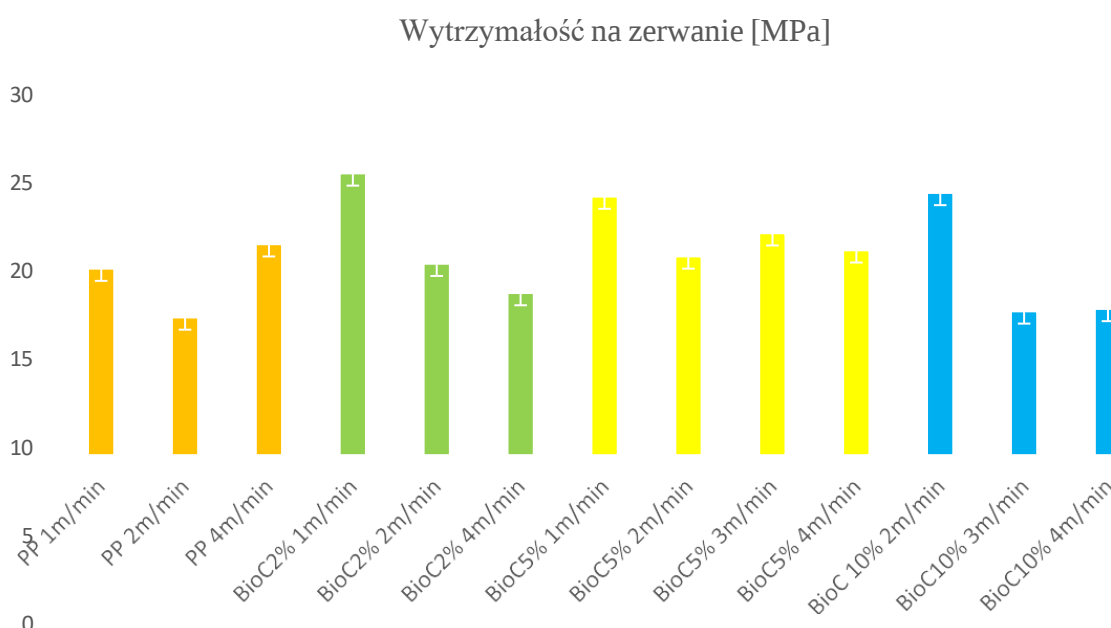
Obserwacje optyczne

Folie poddano ocenie optycznej. Do przeprowadzenia badań wykorzystano mikroskop optyczny OPTA – TECH. Zrobiono zdjęcia mikroskopowe w powiększeniu 10, 20 oraz 40-krotnym. Zbadano strukturę wytworzonej folii z dodatkiem napelnacza bio-węglowego.

4.3.8 Wyniki badań i ich analiza

4.3.8.1 Wyniki badań wytrzymałościowych

Właściwości mechaniczne wyrobów wykonanych z tworzyw sztucznych mają bardzo duże znaczenie. Określają one zastosowania danych wyrobów, przydatność ich w przeróżnych aplikacjach. Z tego powodu materiały powinny mieć, np. bardzo dobre właściwości mechaniczne, takie jak wytrzymałość czy elastyczność. Jednocześnie niepożądane są takie cechy jak kruchość oraz deformacja.



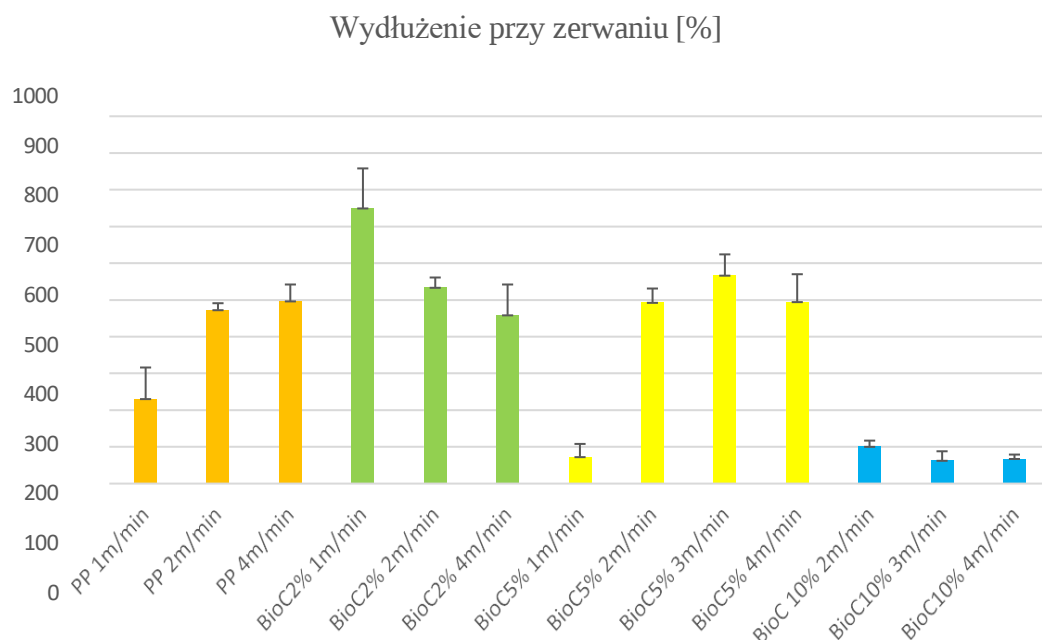
Rys. 4.22 Wykres wytrzymałości na zerwanie w funkcji stężenia modyfikatorów i prędkości rozciągania folii

W efekcie przeprowadzonych badań właściwości wytrzymałościowych uzyskano wyniki wytrzymałości na zerwanie, która jest wartością naprężenia wewnętrznego. Właściwości mechaniczne wytrzymałości na zerwanie w funkcji stężenia modyfikatorów oraz prędkości ich rozciągania przedstawione zostały na rysunku (Rys. 4.22).

Folia wytworzona z czystego polipropylenu miała największą wytrzymałość na zerwanie przy prędkości rozciągania 4m/min, a najmniejszą przy 2m/min. Dla materiałów z dodatkiem bio-węgla (2%, 5% i 10% napelnacza) najkorzystniejsze wyniki uzyskano dla próbek wytworzonych z prędkością 1m/min. Jednocześnie wraz z większym stężeniem modyfikatora w wytworzonych próbkach zmniejszała się ich wytrzymałość.

W zestawieniu wszystkich materiałów, najkorzystniejsze wyniki wytrzymałości posiadała próbka z dodatkiem 2% bio-węgla, rozciągana z prędkością 1m/min. Przybliżone wyniki, w zakresie błędu pomiarowego, posiadały materiały PP+5%BioC (1m/min) oraz PP+10%BioC (1m/min). Najgorsze wartości wykazywały materiały wytworzone z czystego polipropylenu (2m/min) oraz folia z dodatkiem 10% bio-węgla (3 oraz 4m/min).

Na podstawie uzyskanych wyników badań wynika, że na wytrzymałość folii duży wpływ miała prędkość rozciągania materiałów. Wraz ze wzrostem prędkości rozciągania wytrzymałość na zerwanie malała.



Rys. 4.23 Wykres wydłużenia w funkcji stężenia modyfikatorów i prędkości rozciągania folii

Właściwości wydłużenie materiałów w funkcji stężenia modyfikatora oraz prędkości ich rozciągania przedstawione są na rysunku (Rys. 4.23). Najkorzystniejsze właściwości, niemal 800

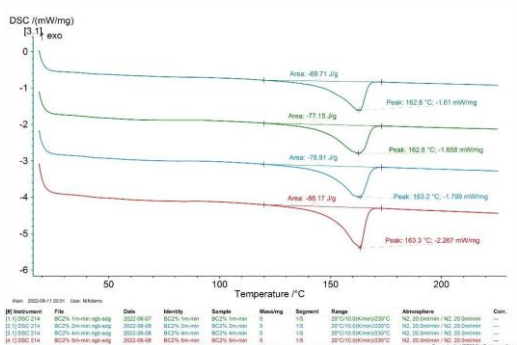
– krotnie lepsze, posiadała próbka PP+2%BioC z prędkością rozciągania 1m/min, a najniższe zaobserwowano dla materiałów z dodatkiem 10% bio-węgla oraz dla folii PP+5%BioC. Niższe wartości wydłużenia świadczą o większej sztywności materiału, która wzrastała wraz z zawartością napelnacza.

Bazując na uzyskanych wynikach można zaobserwować wpływ ilości modyfikatora oraz prędkości rozciągania folii na wartość wydłużenia. Im większe było stężenie napelnacza bio-węglowego, tym mniejsze było wydłużenie.

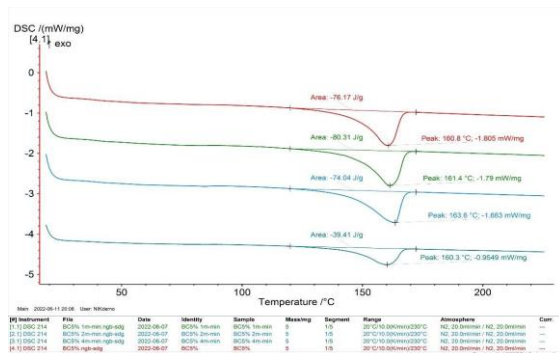
Analizując powyższe wykresy, nasuwa się wniosek, że bio-węgiel ma pozytywny wpływ na właściwości mechaniczne polipropylenu. Właściwości te są uzależnione od jego stężenia oraz szybkości rozciągania. Próbka zawierająca 2% bio-węgla (rozciągana z prędkością 1m/min) cechowała się najwyższymi wartościami wydłużenia i wytrzymałości na rozciąganie. Próbki z dodatkiem 5% bio-węgla posiadały zbliżone wartości wydłużenia w stosunku do czystego PP (w granicach błędu pomiarowego), z wyjątkiem PP+5%BioC rozciąganego z prędkością 1m/min, co najprawdopodobniej jest spowodowane błędem w procesie wytworzeniu folii. Dodatek 10% napelnacza radykalnie obniżył wartości wydłużenia, co prawdopodobnie jest spowodowane zwiększoną sztywnością materiału.

4.3.8.2 Wyniki badań skaningowej kalorymetrii różnicowej

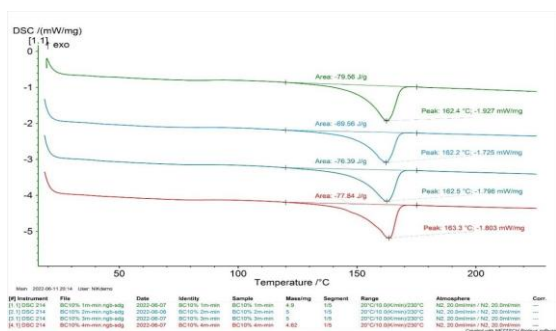
Na rysunkach (Rys. 4.24 – Rys. 4.38) przedstawione zostały wyniki badań DSC uzyskane w postaci krzywych przepływu ciepła w funkcji temperatury. Badaniom poddano materiały z różnym stężeniem modyfikatorów. Porównano także temperatury przemian dla granulatów polipropylenowych (Rys. 4.37 – Rys. 4.38).



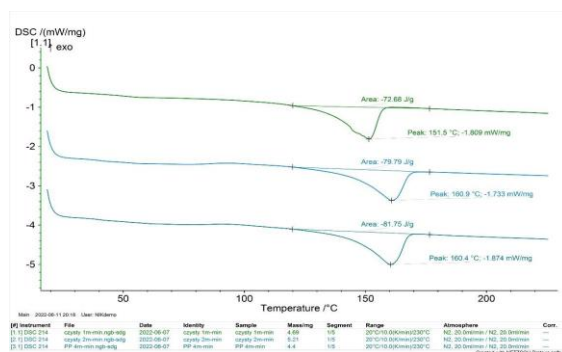
Rys. 4.24 Krzywe przepływu ciepła w funkcji temperatury zarejestrowane podczas I grzania dla materiału PP+2 %Bio C



Rys. 4.25 Krzywe przepływu ciepła w funkcji temperatury zarejestrowane podczas I grzania dla materiału PP+5 %Bio C



Rys. 4.26 Krzywe przepływu ciepła w funkcji temperatury zarejestrowane podczas I grzania dla materiału PP+10%BioC



Rys. 4.27 Krzywe przepływu ciepła w funkcji temperatury zarejestrowane podczas I grzania dla materiału PP

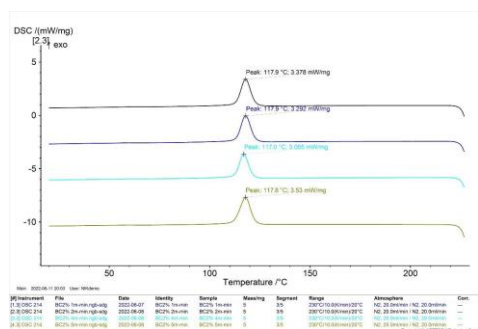
Rysunki (Rys. 4.24 – Rys. 4.27) obrazują krzywe z I grzania dla wszystkich próbek. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli (Tab. 4.14). Zaobserwować można, że prędkość wytłaczania folii nie ma większego wpływu na zmiany temperatury topnienia. T_m dla folii wytworzonej z czystego PP wynoszące 151,5 °C (dla 1m/min) oraz 160,9°C i 160,4°C dla pozostałych prędkości. Jednocześnie dodanie napelniacza w postaci bio-węgla w nieznacznym

stopniu podwyższyło tę temperaturę. Dla folii z modyfikatorem T_m wzrosła i znajduje się w zakresie 160 – 163,3°C. Prędkość rozciągania folii nie wpływała na zmianę temperatury topnienia.

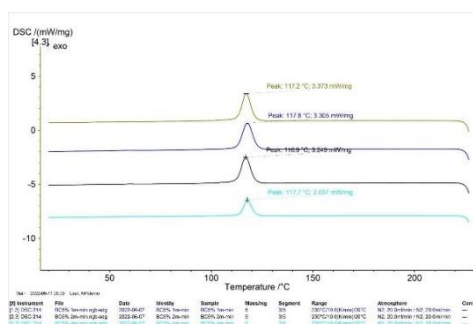
Analiza obszaru entalpii topnienia umożliwia wyznaczenie poziomu krystaliczności materiału. W tabeli przedstawiono poziomy krystaliczności dla wszystkich folii. Najwyższą krystaliczność posiadał materiał wykonany z PP oraz 2%BioC, następnie folie wykonane z czystego polipropylenu. Dla pozostałych próbek bio-węgiel obniżał zawartość fazy krystalicznej. Po dodaniu napelnacza integralność łańcucha polipropylenowego została zaburzona, co prawdopodobnie wpłynęło na mobilność cząsteczek i doprowadziło do zmian. Obniżenie stopnia krystaliczności może być związane z degradacją lub rekrytalizacją łańcuchów polimerowych w trakcie procesu wytwarzania [131].

Tab. 4.14 Temperatuty topnienia, entalpia topnienia i stopień krystaliczności I grzanie

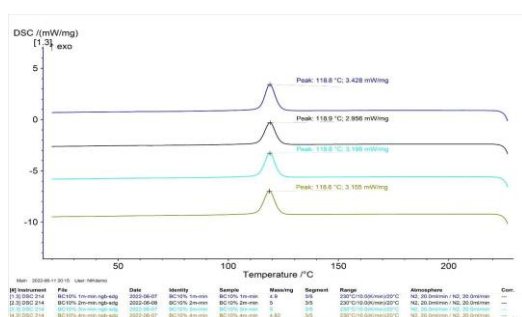
Próbka	T_m [°C]	Entalpia topnienia [J/g]	Stopień krystaliczności [%]
PP+BioC 2% 1m/min	162,8	69,71	32,34
PP+BioC 2% 2m/min	162,6	77,15	35,79
PP+BioC 2% 4m/min	163,2	78,91	36,61
PP+BioC 2% 5m/min	163,3	88,17	40,91
PP+BioC 5% 1m/min	160,8	76,17	33,21
PP+BioC 5% 2m/min	161,4	80,31	35,01
PP+BioC 5% 3m/min	163,6	74,04	32,28
PP+BioC 5% 4m/min	160,3	39,41	17,18
PP+10%BioC 1m/min	162,4	79,56	31,13
PP+10%BioC 2m/min	162,2	69,58	27,23
PP+10%BioC 3m/min	162,5	76,39	29,89
PP+10%BioC 4m/min	163,3	77,84	30,46
PP 1m/min	151,5	72,68	35,11
PP 4m/min	160,9	79,79	38,55
PP 2m/min	160,4	81,75	39,49



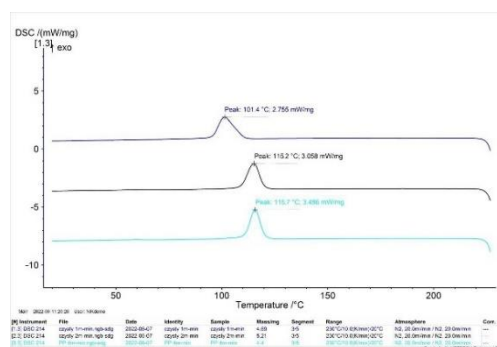
Rys. 4.28 Krzywe przepływu ciepła w funkcji temperatury zarejestrowane podczas I chłodzenia dla materiału PP+2%BioC



Rys. 4.29 Krzywe przepływu ciepła w funkcji temperatury zarejestrowane podczas I chłodzenia dla materiału PP+5%BioC



Rys. 4.30 Krzywe przepływu ciepła w funkcji temperatury zarejestrowane podczas I chłodzenia dla materiału PP+10%BioC

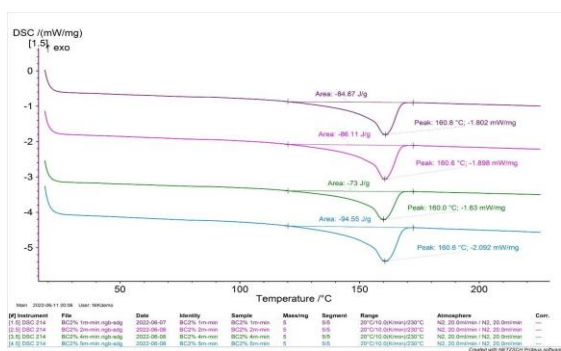


Rys. 4.31 Krzywe przepływu ciepła w funkcji temperatury zarejestrowane podczas I chłodzenia dla materiałów PP

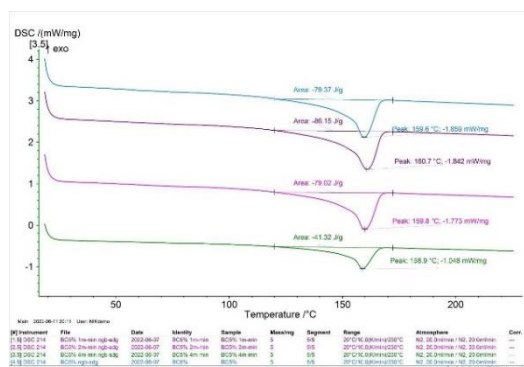
Na rysunkach (Rys. 4.28 – Rys. 4.31) przedstawiono wykresy zarejestrowane podczas chłodzenia materiałów. Uzyskane rezultaty zaprezentowano w tabeli Tab. 4.15. Najniższą temperaturę krystalizacji posiadała folia wytworzona z PP, wyprodukowana z prędkością 1m/min. Pozostałe folie z polipropylenu posiadały zbliżone temperatury ok. 115 °C. Dodatek bio-węgla wpłynął na wzrost tej temperatury. Zadane prędkości rozciągania folii nie wpłynęły na różnice temperatur. Najprawdopodobniej dodatek bio-węgla opóźnił fazę krystalizacji poprzez ograniczenie połączeń między łańcuchami polipropylenu. Napelniacz bio-węglowy spowodował nukleację i zwiększenie krystalizacji.

Tab. 4.15 Temperatury krystalizacji dla chłodzenia

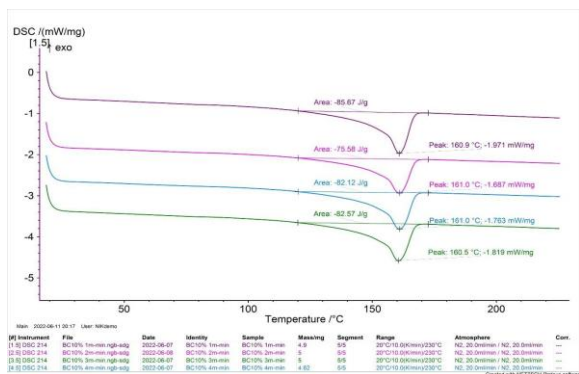
Próbka	Temperatura krystalizacji [°C]
PP+BioC 2% 1m/min	117,9
PP+BioC 2% 2m/min	117,9
PP+BioC 2% 4m/min	117,0
PP+BioC 2% 5m/min	117,8
PP+BioC 5% 1m/min	117,2
PP+BioC 5% 2m/min	117,8
PP+BioC 5% 3m/min	116,9
PP+BioC 5% 4m/min	117,7
PP+10%BioC 1m/min	118,8
PP+10%BioC 2m/min	118,9
PP+10%BioC 3m/min	118,8
PP+10%BioC 4m/min	118,6
PP 1m/min	101,4
PP 4m/min	115,2
PP 2m/min	115,7



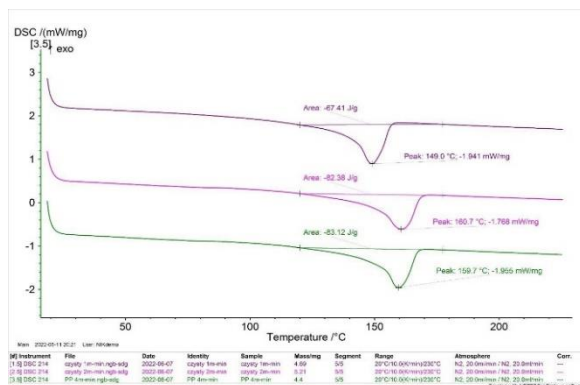
Rys. 4.32 Krzywe przepływu ciepła w funkcji temperatury zarejestrowane podczas II grzania dla materiału PP+2%BioC



Rys. 4.33 Krzywe przepływu ciepła w funkcji temperatury zarejestrowane podczas II grzania dla materiału PP+5%BioC



Rys. 4.34 Krzywe przepływu ciepła w funkcji temperatury zarejestrowane podczas II grzania dla materiału PP+10%BioC



Rys. 4.35 Krzywe przepływu ciepła w funkcji temperatury zarejestrowane podczas II grzania dla materiału PP

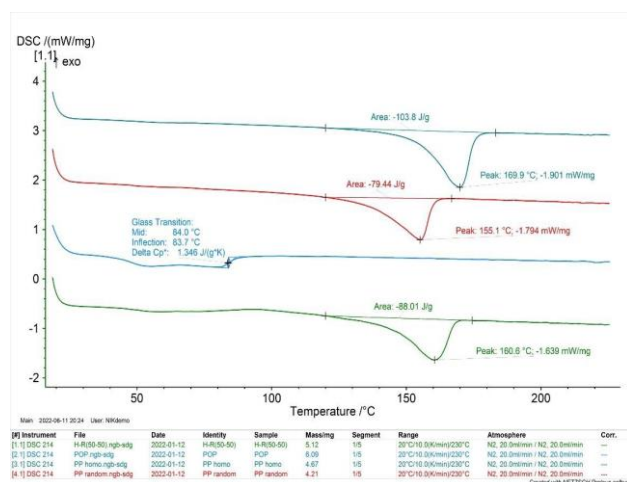
Termogramy dla II grzania przedstawione zostały na rysunkach (Rys. 4.32–Rys. 4.35). Określono temperatury topnienia, entalpie topnienia oraz stopień krystaliczności. W tabeli (Tab. 4.16) przedstawiono wyniki. Analizując wykresy oraz wyniki z pierwszego grzania, nie zaobserwowano znaczących zmian temperatury topnienia. Dodatek bio-węgla spowodował wzrost temperatury topnienia. Jednakże zmiana uległa entalpia topnienia oraz stopień krystaliczności. Materiały PP+2%BioC wykazały większy lub zbliżony stopień krystaliczności niż folie wytworzone z czystego polipropylenu.

Tab. 4.16 Temperatury topnienia, entalpia topnienia i stopień krystaliczności dla II grzania

	T _m [°C]	Entalpia topnienia [J/g]	Stopień krystaliczności [%]
PP+BioC 2% 1m/min	160,8	84,87	40,18
PP+BioC 2% 2m/min	160,6	86,11	40,77
PP+BioC 2% 4m/min	160,0	73,00	34,56
PP+BioC 2% 5m/min	160,6	94,55	44,76
PP+BioC 5% 1m/min	159,6	79,37	36,43
PP+BioC 5% 2m/min	160,7	86,15	39,54
PP+BioC 5% 3m/min	159,8	79,02	36,27
PP+BioC 5% 4m/min	159,8	41,32	18,96
PP+10%BioC 1m/min	160,9	85,67	37,25

PP+10%BioC 2m/min	161,0	75,58	32,86
PP+10%BioC 3m/min	161,0	82,12	35,70
PP+10%BioC 4m/min	160,5	82,57	35,90
PP 1m/min	149,0	67,41	32,57
PP 4m/min	160,7	82,38	39,80
PP 2m/min	159,7	83,12	40,15

Analiza wyników badań DSC wskazała na nieznaczną zmianę parametrów termicznych. Nie zaobserwowano znacznych zmian temperatur przemian polimeru. Integralność łańcucha polimerowego po dodaniu napelnacza została zaburzona i doprowadziło to do zmian w stopniu krystalizacji polimeru z dodatkiem bio-węgla. W trakcie krystalizacji w foliach z napelnaczem bio-węglowym można stwierdzić występowanie nukleacji modyfikatora. Wyższe stężenia modyfikatora utrudniają krystalizację, co ma wpływ na podwyższenie temperatury procesu. Podczas drugiego grzania zaobserwowano wzrost temperatury topnienia dla niektórych materiałów, a dla innych stwierdzono spadek entalpii topnienia. Jest to związane z tym, że podczas krystalizacji łańcuchy molekularne ulegają reorganizacji [131].

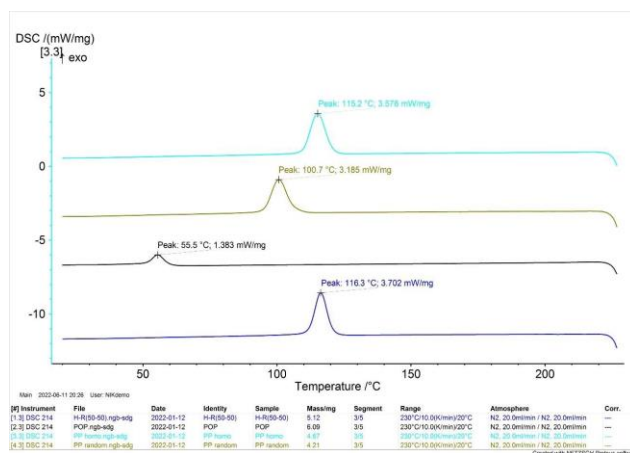


Rys. 4.36 Krzywe przepływu ciepła w funkcji temperatury zarejestrowane podczas I grzania dla materiału PP w formie granulatu

Przebadano również zmiany zachodzące w surowcach, z których wykonano mieszanki (Rys. 4.36). W tabeli (Tab. 4.17) przedstawiono uzyskane wyniki. Najwyższą temperaturą topnienia posiadał homopolimer PP, a najniższą PP – random. POP miał przejście szkliste w temperaturze 84°C, co oznacza na przejście materiału ze stanu szklistego do stanu wysoko elastycznego. Wskazuje to, że dla tego materiału nie wystąpił efekt cieplny, który można było zmierzyć.

Tab. 4.17 Temperatury topnienia, entalpia topnienia i stopień krystaliczności dla I grzania granulatów PP

Rodzaj granulatu	T _m [°C]	Entalpia topnienia [J/g]	Stopień krystaliczności [%]
H-R	159,3	92,26	44,57
POP	-	-	-
PP-homo	164,6	111,3	53,77
PP-random	149,9	76,8	37,10

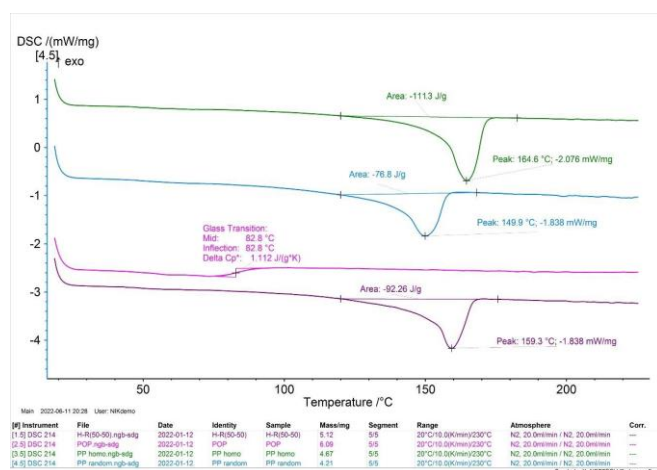


Rys. 4.37 Krzywe przepływu ciepła w funkcji temperatury zarejestrowane podczas chłodzenia dla granulatów

Badając termogramy dla surowców (Rys. 4.37), można stwierdzić, że najniższą temperaturą posiadał materiał POP – 55,5 °C, kolejną PP - random 100,7°C. H- R oraz homo - PP wykazały przybliżone wartości (115 - 116 °C). W tabeli (Tab. 4.18) przedstawiono liczbowe opracowanie termogramów.

Tab. 4.18 Temperatury krystalizacji dla chłodzenia granulatów PP.

Rodzaj granulatu	Temperatura krystalizacji [°C]
H-R	116,3
POP	55,5
PP-homo	115,2
PP-random	100,7



Rys. 4.38 Krzywe przepływu ciepła w funkcji temperatury zarejestrowane podczas II grzania dla granulatów

Przepływ ciepła w trakcie II grzania surowców użytych do wykonania mieszanki polipropylenowej przedstawiono na rysunku (Rys. 4.38). Zestawiając je z termogramami otrzymanymi dla pierwszego grzania, nie zaobserwowano znaczących zmian. W tabeli (Tab. 4.19) przedstawiono uzyskane wyniki.

Tab. 4.19 Temperatuty topnienia dla II grzania granulatów

Rodzaj granulatu	Tm [°C]	Entalpia topnienia [J/g]	Stopień krystaliczności [%]
H-R	159,3	92,26	44,57
POP	-	-	-
PP-homo	164,6	111,3	53,77
PP-random	149,9	76,8	37,10

Bazując na uzyskanych pomiarach DSC można stwierdzić, że surowce do opracowania mieszanki użytej w procesie wytłaczania są różne. Wszystkie surowce mają określone właściwości. Homopolimer PP charakteryzuje się największą temperaturę krystalizacji. Kopolimery PP składają się z mieszanek z merami polietylenu, dzięki czemu wartości zawsze będą pomiędzy temperaturą krystalizacji PE a PP. Domieszka homopolimeru oraz PP – random spowodowałyby właściwościami z niską udarnością. Jednocześnie dzięki temu, że PP – random zawiera dodatki zapobiegające blokowaniu i poślizgowi, sprawdza się doskonale podczas przetwórstwa. Wraz z napelniaczem, sam materiał H-R nie byłby optymalny, ze względu na słabą udarność. W związku z powyższym do mieszanki dodano materiał POP, który poprawił tę właściwość.

4.3.8.3 Wyniki badań koloru

Właściwości wizualne, w tym kolor, są istotnym elementem wytwarzanych wyrobów. Zdyspergowanie napelnacza bio-węglowego wpłynął na końcowe właściwości wizualne. Oceniono, że folie wytworzone z prędkością 1m/min miały jednolity czarny kolor. W tym samym czasie te wykonane większymi prędkościami rozciągania miały mniej intensywną barwę i narastającą przezroczystością. W celu zobrazowania właściwości wizualnych (koloru) w otrzymanych materiałach użyto kolorymetru. W tabeli

Tab. 4.20) przedstawiono uzyskane wyniki badania.

Tab. 4.20 Wyniki analizy barw powierzchni kompozytów PP+Bio C według systemu barw CIElab

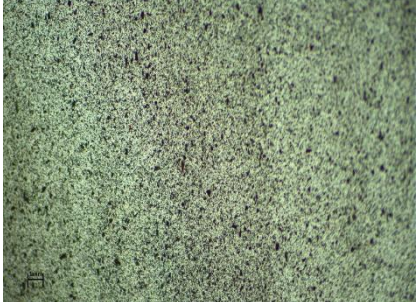
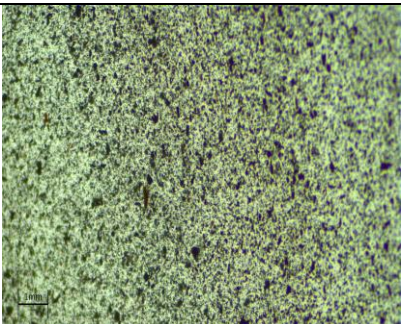
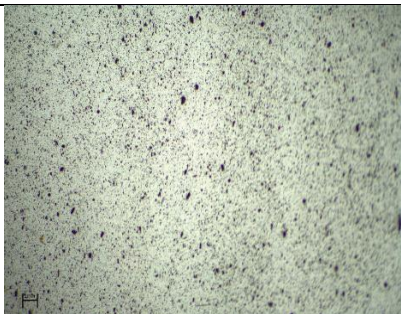
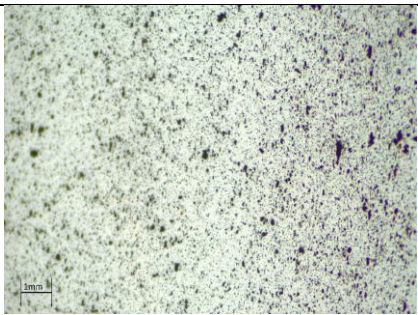
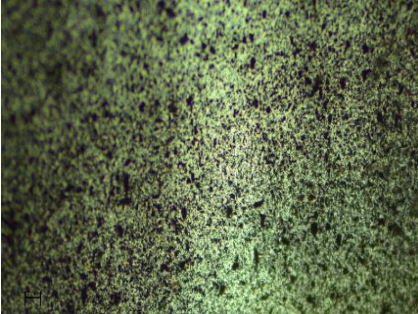
	L*	a*	b*
BioC 10% 1m/min	14,57	0,66	-0,16
BioC 10% 4m/min	24,36	1,46	0,09
BioC 5% 1m/min	14,19	1,14	0,52
BioC 5% 4m/min	43,28	1,75	0,16
BioC 2% 1m/min	31,04	1,42	1,4
BioC 2% 5m/min	70,2	1,81	-0,11

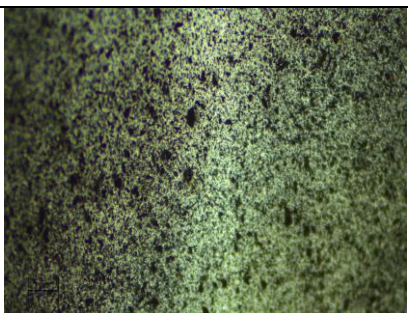
Na podstawie uzyskanych wyników, można zaobserwować, że najbardziej zbliżone do pełnego czarnego koloru są próbki PP+BioC10% oraz PP+BioC5% wyprodukowane z prędkością 1m/min. Wraz ze wzrostem prędkości wytłaczania można zaobserwować zwiększenie jasności koloru czarnego a napelnacz węglowy w ilości 2% wybarwiał folię w najmniejszym stopniu.

4.3.8.4 Wyniki badań obserwacji optycznych

Badanie struktury materiału przy różnych powiększeniach przedstawione zostały w tabeli (Tab. 4.21). Podczas badania użyto powiększenia: 10x , 20x i 40x.

Tab. 4.21 Struktura materiałów przy różnych powiększeniach.

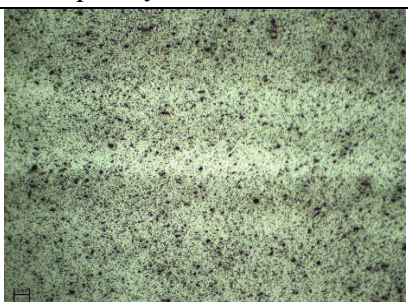
 <i>Struktura materiału PP+2%Bio C rozciąganego z prędkością 1m/min, powiększenie x10</i>	 <i>Struktura materiału PP+2%Bio C rozciąganego z prędkością 1m/min, powiększenie x20</i>
 <i>Struktura materiału PP+2%Bio C rozciąganego z prędkością 1m/min, powiększenie x40</i>	 <i>Struktura materiału PP+2%Bio C rozciąganego z prędkością 5m/min, powiększenie x10</i>
 <i>Struktura materiału PP+2%Bio C rozciąganego z prędkością 5m/min, powiększenie x20</i>	 <i>Struktura materiału PP+2%Bio C rozciąganego z prędkością 5m/min, powiększenie x40</i>
 <i>Struktura materiału PP+5%Bio C rozciąganego z prędkością 1m/min, powiększenie x10</i>	 <i>Struktura materiału PP+5%Bio C rozciąganego z prędkością 1m/min, powiększenie x20</i>



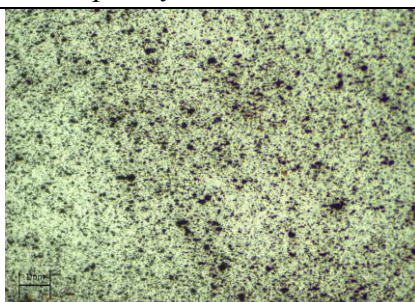
*Struktura materiału PP+5%Bio C
rozciąganego z prędkością 1m/min,
powiększenie x40*



*Struktura materiału PP+5%Bio C
rozciąganego z prędkością 4m/min,
powiększenie x10*



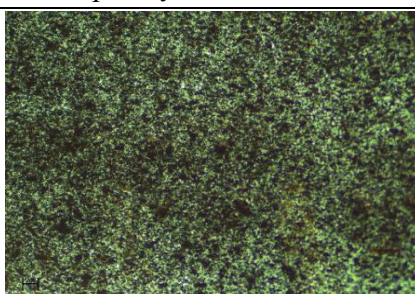
*Struktura materiału PP+5%Bio C
rozciąganego z prędkością 4m/min,
powiększenie x20*



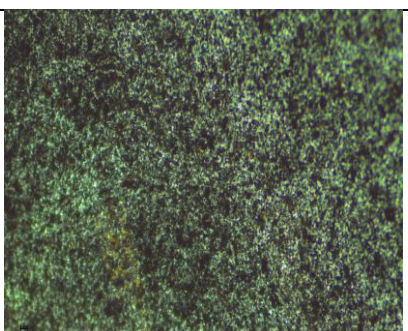
*Struktura materiału PP+5%Bio C
rozciąganego z prędkością 4m/min,
powiększenie x40*



*Struktura materiału PP+ 10%Bio C
rozciąganego z prędkością 1m/min,
powiększenie x10*



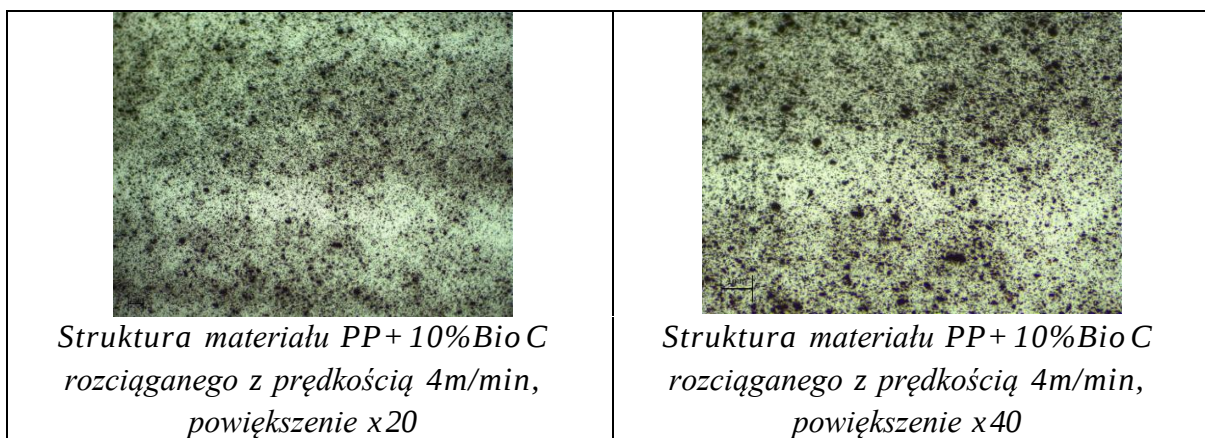
*Struktura materiału PP+ 10%Bio C
rozciąganego z prędkością 1m/min,
powiększenie x20*



*Struktura materiału PP+ 10%Bio C
rozciąganego z prędkością 1m/min,
powiększenie x40*



*Struktura materiału PP+ 10%Bio C
rozciąganego z prędkością 4m/min,
powiększenie x10*



Na podstawie analizy wykonanych zdjęć mikroskopowych, można zauważyć, że rozłożenie bio-węgla jest stosunkowo równomierne. Jedynie miejscami można zaobserwować większe skupiska napelnacza. Z tego badania wynika, że bio-węgiel skłonny jest do aglomeracji cząsteczek. Stosując powiększenie można oszacować ich wielkość, oscylującą w zakresie 5-10 mikrometrów. Wielkości te są zdecydowanie większe niż typowego napelnacza.

Próbki wykonane z prędkością rozciągania 1m/min charakteryzowały się większą przezroczystością, a także większym rozrzutem skupisk cząstek bio-węgla, w stosunku do folii wykonanych przy zastosowaniu większych prędkości. Wraz ze wzrostem stężenia modyfikatora, można było zaobserwować więcej skupisk bio-węgla. Największą ilość skupisk można zauważyć dla folii z 10% dodatkiem, a najmniejszą dla próbek z 2% BioC.

Grubość wytworzonych folii, niezależnie od prędkości rozciągania, była poniżej 100 mikronów. Przez przychylność do aglomeracji bio-węgla wytworzone folie charakteryzowały się dużą chropowatością. Poprzez sam dotyk można było odczuć nierówność powierzchni wytworzonych folii.

4.3.9 Wnioski

1. Bazując na analizie właściwości mechanicznych, można potwierdzić, użyteczne zastosowanie napelnacza bio-węglowego w ilości nawet 10%.
2. Poprzez modyfikację polipropylenu cząsteczkami bio-węgla otrzymano dobre właściwości mechaniczne (poprawiono sztywność folii), jednocześnie w niewielkim stopniu zmniejszono jej wydłużenie.
3. Dodatek bio-węgla wpłynął w sposób istotny na wygląd wytwarzanej folii poprzez zmniejszenie jej przezroczystości.
4. Dodatek bio-węgla może być dobrą alternatywą w niektórych zastosowaniach dla kredy, która jest aktualnie wykorzystywana do modyfikacji folii.

5 Prace wdrożeniowe

5.1 Przygotowanie do procesu wdrożenia modyfikowanej folii CAST PP

5.1.1 Wstępne parametry pracy linii technologicznej

Poniżej w tabeli (Tab. 5.1) przedstawiono początkowe nastawy procesowe na wszystkich ekstruderach i urządzeniach dodatkowych wchodzących w skład linii technologicznej do wytłaczania folii CAST PP. Były one wykorzystywane w pierwszych próbach technologicznych i modyfikowane w kolejnych krokach optymalizacji procesu produkcyjnego.

Tab. 5.1 Wstępne parametry pracy linii produkcyjnej

EKSTRUDER B

Nr strefy		Z 1	Z 2	Z 3	Z 4	Z 5	Z 6	Z 7	Z 8	Z 9	Z 10	Z 11	Z 12	Z 13	Z 14	Z 15
TEMPERATURA [°C]	NASTAWA	230	235	235	240	245	245	245	250	250	255	245	245	235	235	235
	RZECZY- WISTA	MIN	220	225	225	230	235	235	240	240	245	235	235	225	225	225
		MAX	240	245	245	250	255	255	260	260	265	255	255	245	245	245

Z 1 - Z 11 : strefy podgrzewania ekstrudera

Z 12 : pompa wolumetryczna EKSTRUDERA B

Z 1 - Z 11 : strefy podgrzewania łącznika z feedblock'iem

EKSTRUDER A

Nr strefy		Z 1	Z 2	Z 3	Z 4	Z 5	Z 6	Z 7	Z 8	Z 9	Z 10	Z 11	Z 12	Z 13
TEMPERATURA [°C]	NASTAWA	235	245	250	255	255	255	235	255	245	235	260	260	260
	RZECZY- WISTA	MIN	225	235	240	245	245	245	245	235	225	250	250	250
		MAX	245	255	260	265	265	265	245	265	255	245	270	270

Z 1 - Z 8 : strefy podgrzewania ekstrudera

Z 9 : pompa wolumetryczna EKSTRUDERA A

Z 10 - Z 13 : strefy podgrzewania łącznika z feedblock'iem

EKSTRUDER C

Nr strefy		Z 1	Z 2	Z 3	Z 4	Z 5	Z 6	Z 7	Z 8	Z 9	Z 10	Z 11	Z 12	Z 13
TEMPERATURA [°C]	NASTAWA	235	245	250	255	255	255	235	255	245	235	260	260	260
	RZECZY- WISTA	MIN	225	235	240	245	245	245	245	235	225	250	250	250
		MAX	245	255	260	265	265	265	245	265	255	245	270	270

Z 1 - Z 8 : strefy podgrzewania ekstrudera

Z 9 : pompa wolumetryczna EKSTRUDERA C

Z 10 - Z 13 : strefy podgrzewania łącznika z feedblock'iem

FEEDBLOCK

Nr strefy			Feed B1	Feed B2
TEMPERATURA [°C]	NASTAWA		235	235
	RZECZY- WISTA	MIN	230	230
		MAX	240	240

DYSZA WYLEWAJĄCA

Nr strefy		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
TEMPERATURA [°C]	NASTAWA	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242
	RZECZY- WISTA	MIN	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239
		MAX	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243

SEKCJA WYLEWAJĄCO-CHŁODZĄCA

Pompa próżniowa			Komora 1	Komora 2
Obroty [%]	NASTAWA		40	45
	RZECZYWISTE	MIN	30	40
		MAX	60	70

Nóż powietrzny (dociskowy)	Nastawa siły nadmuchu powietrza [%]	WARTOŚĆ RZECZYWISTA	
		MIN	MAX
	35	28	40

CHILL-ROLL			CHILL-ROLL 1	CHILL-ROLL 2
TEMPERATURA [°C]	NASTAWA		25	33
	RZECZY- WISTA	MIN	20	28
		MAX	30	38

5.1.2 Stosowane materiały

W pracach wdrożeniowych wykorzystano 3 pierwotne polipropyleny oraz modyfikator, którym był plastomer o nazwie handlowej „Cohere” - kopolimer etylenowo - oktanowy wytwarzany na drodze polimeryzacji w roztworze przy użyciu katalizatora metallocenowego.

Zgodnie z wewnętrzną procedurą firmy, każdy potencjalny dostawca musi przedstawić komplet dokumentów dla każdego z surowców, takie jak: certyfikaty, specyfikacje techniczne itp. Po ich pozytywnej ocenie zostaje wpisany na listę kwalifikowanych dostawców i w zależności od posiadanych certyfikatów podlega audytowi i/lub testowi identyfikowalności (traceability test) minimalnie raz na okres 3 lat.

Poniżej przedstawiono wykaz stosowanych materiałów podczas pracy wdrożeniowej oraz ich i krótki opis. Specyfikacje techniczne poszczególnych surowców znajdują się w załączniku (załącznik nr 1)

1. **Surowiec RD364CF** – polipropylenowy kopolimer randomiczny zawierający dodatki:

- poślizgowy – 1500 [ppm]
- antyblokingowy – 1800 [ppm]
- dodatek antystatyczny
- stearynian wapnia

Folie wyprodukowane na RD364CF można opisać następującymi typowymi cechami:

- bardzo dobre właściwości optyczne
- wysoka sztywność
- możliwość sterylizacji
- dobrze zgrzewalny

Właściwości fizyczne

- wskaźnik szybkości płynięcia (230°C/2,16 kg) - **8 g/10min**, metodą ISO 1133-1
- moduł sprężystości - **1100 MPa**, metodą ISO 178
- uderność (23°C) - **4,5 kJ/m²**, metodą ISO 179-1/1eA
- temperatura topnienia - **150°C**, metodą ISO 11357-3
- temperatura mięknięcia wg Vicat’a A50 (10 N) - **140°C**, metodą ISO 306

2. **Surowiec RD234CF** – polipropylenowy kopolimer randomiczny zawierający dodatki:

- poślizgowy – 2000 [ppm]
- antyblokingowy – 1800 [ppm]

- stearynian wapnia

Folie wyprodukowane na RD234CF można opisać następującymi typowymi cechami:

- bardzo dobre właściwości optyczne
- wysoka sztywność
- możliwość sterylizacji
- dobrze zgrzewalny

Właściwości fizyczne

- wskaźnik szybkości płynięcia (230°C/2,16 kg) - **8 g/10min**, metodą ISO 1133-1
- moduł sprężystości - **1100 MPa**, metodą ISO 178
- uderność (23°C) - **4,5 kJ/m²**, metodą ISO 179-1/1eA
- temperatura topnienia - **150°C**, metodą ISO 11357-3
- temperatura mięknięcia wg Vicat'a A50 (10 N) - **140°C**, metodą ISO 306

3. Surowiec PP520L – homopolimer polipropylenowy nie zawierający dodatków.

Folie wyprodukowane na PP520L można opisać następującymi typowymi cechami:

- stabilność przetwarzania
- wysoka sztywność
- dobre właściwości optyczne
- doskonała wydajność na maszynach pakujących i zgrzewających

Właściwości fizyczne

- wskaźnik szybkości płynięcia (230°C/2,16 kg) - **10 g/10min**, metodą ASTM D1238
- gęstość (23°C) – 905 kg/m³, metodą ASTM D792
- moduł sprężystości - **1600 MPa**, metodą ASTM D790 A
- uderność (23°C) - **23 J/m**, metodą ASTM D256
- temperatura topnienia - **150°C**, metodą ISO 11357-3
- temperatura mięknięcia wg Vicat'a - **155°C**, metodą ASTM D648

4. Cohere 8420 – kopolimer etylenowo-oktanowy wytwarzany na drodze polimeryzacji w roztworze przy użyciu katalizatora metallocenowego.

Folie wyprodukowane na bazie PP520L można opisać następującymi typowymi cechami:

- wyjątkowe właściwości optyczne

Właściwości fizyczne

- wskaźnik szybkości płynięcia (190°C/2,16 kg) – **3,5 g/10min**, metodą ASTM D1238
- gęstość (23°C) – 902 kg/m³, metodą ASTM D1505
- lepkość Mooneya, ML 1+4, 121°C - **10 MU**, metodą ASTM D1646

Właściwości mechaniczne:

- wytrzymałość na rozciąganie przy zerwaniu - **200 kgf/cm²**, metodą ASTM D638
- wydłużenie przy rozciąganiu przy zerwaniu - **850%**, metodą ASTM D638
- moduł sprężystości - **760 kgf/cm²**, metodą ASTM D790
- wytrzymałość na rozdarcie (typ C) - **85 kgf/cm²**, metodą ASTM D624
- twardość
- Shora A (1 s) – **89**, metodą ASTM D2240
- Shora D (1 s) – **40**, metodą ASTM D2240
- zamglenie - **0,5%**, metodą ASTM D1003
- naprężenie przy zerwaniu MD - **50 MPa**, metodą ASTM D882
- naprężenie przy zerwaniu TD - **44 MPa**, metodą ASTM D882
- wydłużenie przy zerwaniu MD - **520%**, metodą ASTM D882
- wydłużenie przy zerwaniu TD - **600%**, metodą ASTM D882
- moduł sprężystości MD **64 MPa**, TD **78 MPa**, metodą ASTM D882
- udarność F50 >**1000 g**, metodą ASTM D1709
- siła rozdarcia Elmendorfa: MD -**12 g/μm**, TD - **17 g/μm**, metodą ASTM D1922

Właściwości termiczne - Metoda SABIC

- temperatura topnienia - **104°C**, metodą Sabic
- temperatura zeszklenia Tg - **32°C**, metodą Sabic

5.1.3 Opis linii technologicznej

W ramach prac wdrożeniowych do wytworzenia prototypów folii CastfolPP XP002 metodą CAST wytypowano linie produkcyjną o symbolu E1. Jej schemat przedstawiono na rysunku (Rys. 5.1).



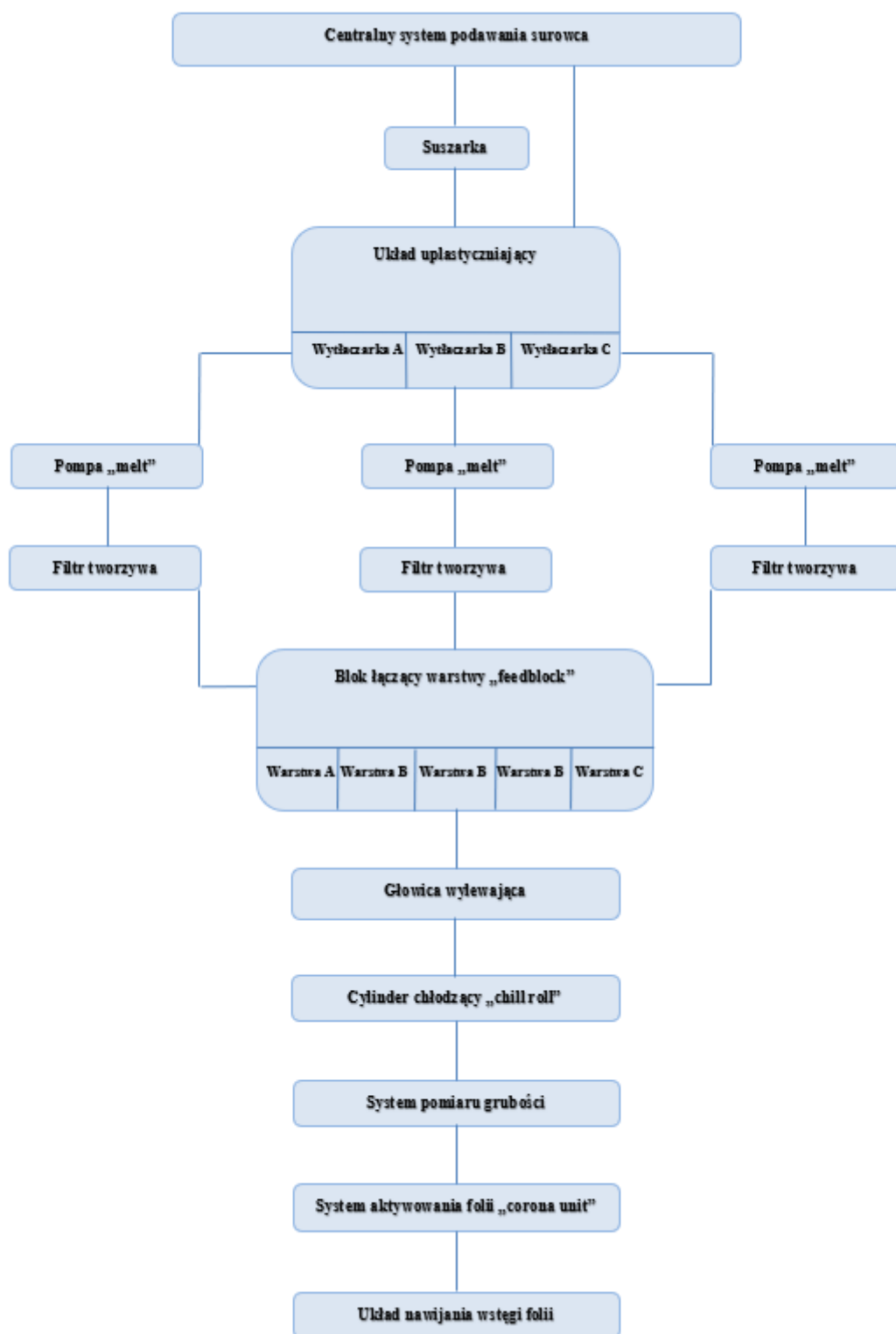
Rys. 5.1 Linia do produkcji folii CPP (E1) i (E2)

Linia E2 , to pierwsza linia do produkcji folii CPP, uruchomiona w firmie Eurocast Sp. z o.o. w 2006r. Kolejna linia o symbolu E1 została zakupiona i uruchomiona w 2008r.

Główne parametry techniczne obu linii to:

- ilość układów uplastyczniających (wyłaczarek ślimakowych): trzy wyłaczarki A/B/C,
- ilość warstw folii: maksymalna ilość produkowany warstw 3, o strukturze A/B/C, A/B/A, A/B/B, B/B/A,
- maksymalna wydajność: 1100kg/h,
- maksymalna szerokość produkowanego nawoju folii: E1 (2600mm), E2 (3400mm).

Dostawcą obu linii był włoski producent, firma TECNO COATING ENGINEERING S.r.L, który do dnia dzisiejszego dostarczył i uruchomił w firmie Eurocast sp. z o.o. dwie kompletne linie. W związku z podobieństwem rozwiązań w dalszej części opisu przedstawiono maszynę E2. Na rysunku (Rys. 5.2) przedstawiono schemat blokowy linii produkcji folii CPP.



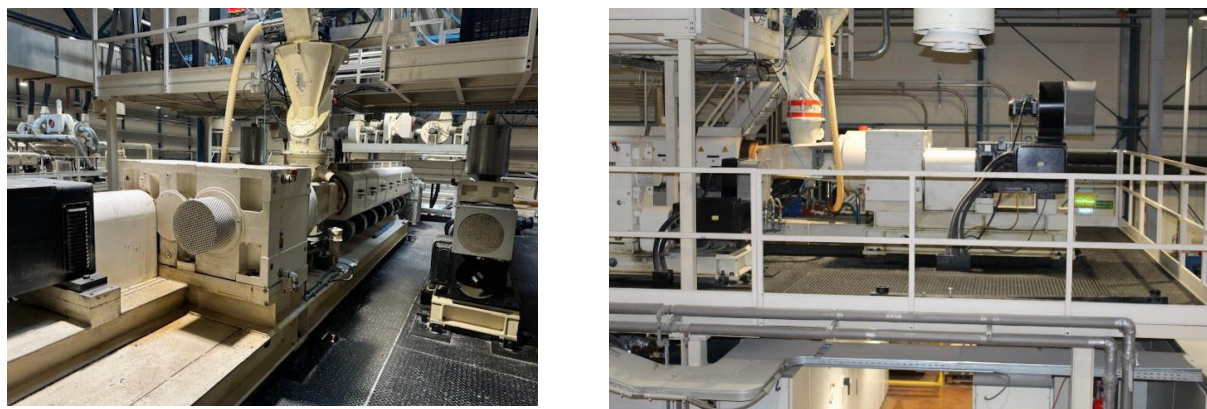
Rys. 5.2 Schemat blokowy linii E2

Linia posiada trzy niezależne wylaczkarki ślimakowe (Rys. 5.3), umożliwiającą produkcję trójwarstwowej folii w zakresie grubości 0,020 do 0,12mm w konfiguracji warstw A/B/C i całkowitej wydajności 1100 kg/h. Podczas przeprowadzanych prób zastosowano procentowy rozkład warstw 15%/70%/15%, gdzie:

A oznacza wylaczkarkę jednoślimakową o średnicy 100mm i współczynniku L/D 30 wylaczającą zewnętrzną warstwę folii, przeznaczoną do aktywacji i kolejnych procesów zadruku lub laminacji.

B oznacza wylaczkarkę jednoślimakową o średnicy 160mm i współczynniku L/D 30 wylaczającą wewnętrzną (rdzeniową) warstwę folii.

C oznacza wylaczkarkę jednoślimakową o średnicy 100mm i współczynniku L/D 30 wylaczającą zewnętrzną warstwę folii, przeznaczoną do zgrzewania folii z innymi tworzywami.



Rys. 5.3 Wylaczkarki ślimakowe A,B,C

Podstawowy surowiec jest dostarczany z silosów magazynowych (Rys. 5.4 a) za pomocą pneumatycznego systemu podawania do czterekomponentowych systemów dozowania firmy Maguire (Rys. 5.5) umieszczonych bezpośrednio nad wylaczkarkami ślimakowymi. Dodatkowo za pomocą próżniowego systemu transportu linii (Rys. 5.4 b) podawane są dodatki poślizgowe i antyblokingowe oraz surowce używane w recepturach w małym procencie.



(a)



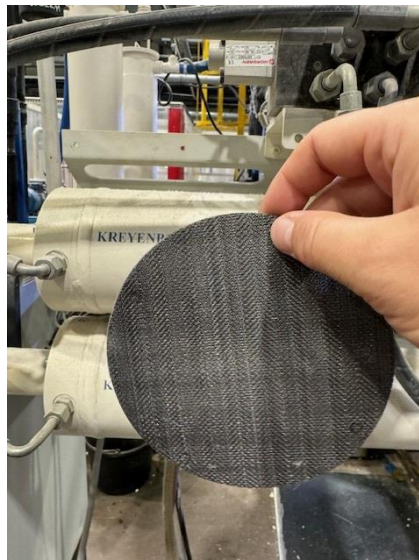
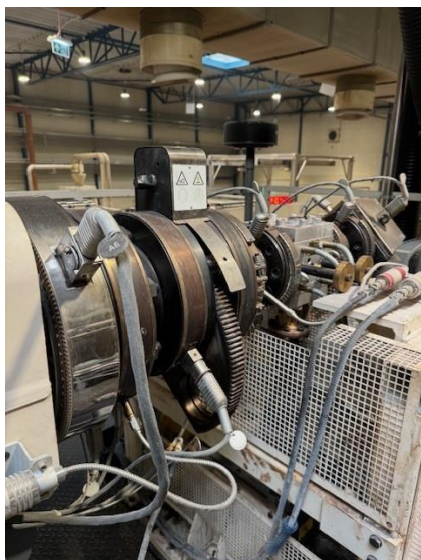
(b)

Rys. 5.4 Silosy magazynowe (a) i system podawania linii (b)



Rys. 5.5 System dozowania firmy Maguire

Urządzeniem wspomagającym przetwórstwo surowców są manualne filtry firmy BG Plast typu BDLG 100.100 i BDLG 160.160 (Rys. 5.6), umożliwiające odseparowanie części stałych zanieczyszczeń za pomocą wkładów wykonanych z siatki nierdzewnej o współczynniku filtracji Mesh 24/110. Filtr nie posiada funkcji samooczyszczania i w celu wymiany wkładów proces produkcji folii musi być każdorazowo wstrzymany.



Rys. 5.6 Filtr tworzywa firmy BD PLAST

Roztopiony i wymieszany surowiec po przejściu układów filtracji jest kierowany do pomp zębatych (ang. melt pump) producenta Maag, (Rys. 5.7), których zadaniem jest stabilizacja ciśnienia przed podaniem do bloku łączącego warstwy folii (ang. Feedblock).



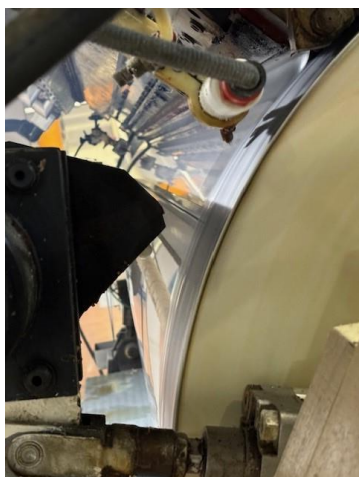
Rys. 5.7 Pompa zębata

W bloku tym następuje ustalenie i uformowanie struktury warstw przed podaniem do głowicy wylewającej. Pozwala on na regulację grubości każdej z warstw. W zależności od zastosowanego wkładu umożliwia pracę z strukturą warstw A/B/C, A/B/A, A/B/B, B/B/A, Zakres ustawienia grubości warstw to 1-30%/40-98%/1-30% dla struktury A/B/C. Producentem bloku łączącego i głowicy wylewającej (Rys. 5.8) jest firma EDI.



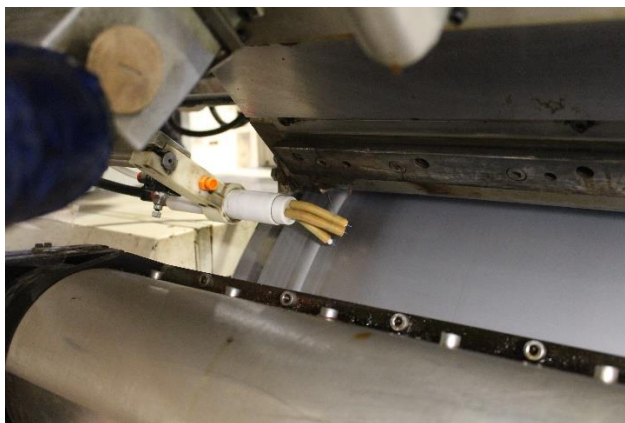
Rys. 5.8 Blok łączący warstwy i głowica wylewająca firmy EDI

Za pomocą głowicy wylewającej automatycznie regulowana jest ilość wylewanego tworzywa na cylinder chłodzący – chill roll o średnicy 960 mm (Rys. 5.9).



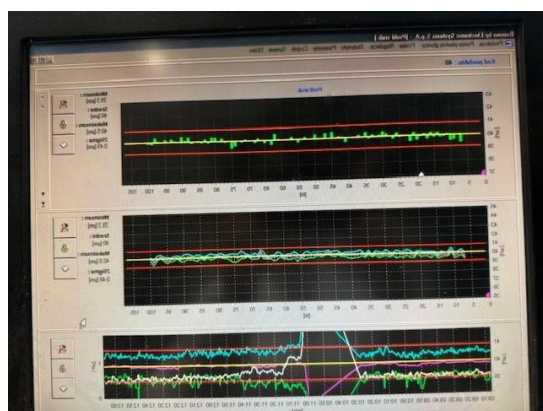
Rys. 5.9 Cylinder chłodzący – chill roll

W celu stabilizacji tworzywa na cylindrze chłodzącym wykorzystuje się docisk za pomocą noża powietrznego (Rys. 5.10) i elektrody wysokiego napięcia firmy CASON do utrzymania wstęgi folii na cylindrze (Rys. 5.10). Temperatura cylindra wynosi 19°C (zakres (19 -26°C)).



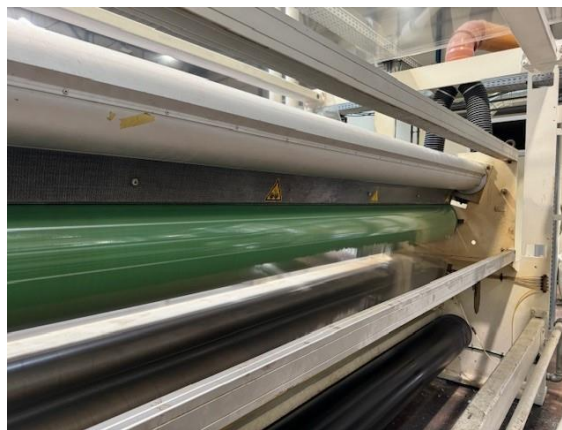
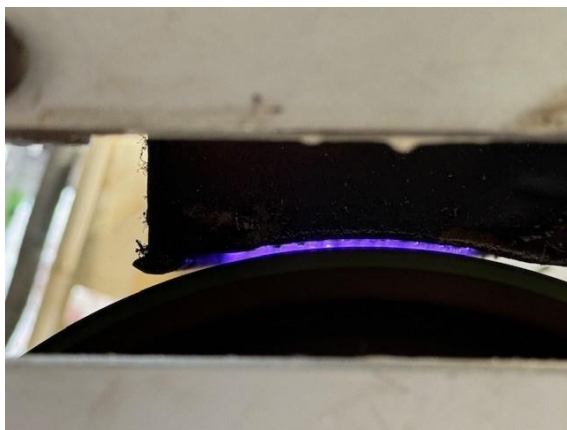
Rys. 5.10 Nóż powietrzny i elektrody podtrzymujące brzozy wstęgi

Temperatury głowicy ustawione są na poziomie 240°C (w tolerancji $\pm 10^{\circ}\text{C}$). Regulacja zgrubna, manualna odbywa się za pomocą 134 śrub nastawnych i następnie jest aktywowany tryb automatyczny, co umożliwia uzyskanie równomiernego gwarantowanego profilu grubości folii w tolerancji od $\pm 1\%$ do $\pm 5\%$. Przyjmuje się spadek procentowy tolerancji wraz ze wzrostem grubości. Odczyt profilu grubości w zakresie pełnej szerokości jest wykonywany w cyklu ciągłym za pomocą urządzenia firmy Electronic System (Rys. 5.11) bazującego na czujniku jonizacyjnym.



Rys. 5.11 Pomiar profilu grubości

Folia PP naturalnie charakteryzuje się niskim napięciem powierzchniowym i w celu umożliwienia dalszego przetworzenia w procesach zadruku i/lub laminacji jest poddana obróbce fizycznej wyładowaniem koronowym przy wykorzystaniu wysokich napięć w układzie aktywatora produkcji firmy MERO (Rys. 5.12). Napięcie powierzchniowe na poddanej obróbce koronowej stronie powinno wynosić bezpośrednio po produkcji powyżej 42 Dyn/cm .



Rys. 5.12 Aktywator powierzchni firmy MERO

Końcowym etapem produkcji folii jest układ nawijania (Rys. 5.13), który pozwala na: odcięcie brzegów folii będących technologicznie poza dopuszczalnym zakresem tolerancji grubości i zawrócenie w cyklu ciągłym do głównej wytłaczarki B, podzielenie szerokości folii na maksymalnie 3 użytki, nawinięcie nawojów folii na papierowe gilzy o średnicy 76mm/152mm wg. zamówionej średnicy lub metrów bieżących.



Rys. 5.13 Układ nawijania folii

Nawój folii bezpośrednio po produkcji jest umieszczony w pomieszczeniu sezonowni (Rys. 5.14), gdzie przy stałej temperaturze powyżej 30°C jest przechowywany przez minimum 24 godziny w celu zapewnienia stabilnych warunków do migracji środków poślizgowych na zewnętrzne warstwy folii.



Rys. 5.14 Pomieszczenie sezonowni

Po procesie sezonowania folia zostaje poddana procesowi konfekcji, czyli cięciu na przewijarko-krajarce (Rys. 5.15) na kilka użytków w zależności od zamówienia klienta.



Rys. 5.15 Przewijarko-krajarka

5.2 Opis technologii wytworzenia prototypu folii CAST PP ze zdefiniowaną zawartością modyfikatora i ewentualnych napelniczy.

5.2.1 Wstępne parametry procesu produkcyjnego

Folia polipropylenowa typu CAST PP otrzymywana jest metodą ekstruzji. Linia do ekstruzji folii posiada od 3 do 8 komponentowy system dozowania i naliczania surowca do każdej z wylaczarek – dozowanych jest kilka rodzajów granulatu, przechowywanych w silosach lub specjalnie do tego celu przeznaczonych pojemnikach typu palox. System dozuje, waży i miesza granulaty (w postaci małych ziarenek) w zależności od ustalonych proporcji (receptury dla poszczególnych ekstruderów/warstw folii). Taka mieszanka jest dozowana w początkowej części wylaczarki przez specjalny układ dozowania. Wylaczarka pozwala zamienić granulaty w postaci małych kulek na plastyczną masę. W wewnętrznej części cylindra, dzięki odpowiednim grzałkom materiał jest rozgrzewany i topiony tworząc materiał zwany masą. Linia wyposażona jest

najczęściej w 3 lub 5 ekstruderów, działających niezależnie. Podawane surowce do wylączarek (w przypadku projektowanej folii mamy 3 wylączarki opisane symbolami tworzącymi warstwy, odpowiednio: A - warstwy koronowanej, B - warstwy rdzeniowej oraz C - warstwy zgrzewalnej), są przetwarzane zgodnie z poniższymi parametrami technologicznymi.

Tab. 5.2 Wstępne parametry technologiczne linii do produkcji folii CAST PP

Nr strefy	Nastawa wylączarki A i C [°C]	Zakres temperatur [°C]	Nastawa wylączarka B [°C]	Zakres temperatur [°C]
Z1	225	215-230	215	210-225
Z2	235	230-240	225	220-235
Z3	240	235-250	225	220-235
Z4	245	240-255	230	225-240
Z5	245	240-255	235	230-245
Z6	245	240-255	235	230-245
Z7	225	220-240	235	230-245
Z8	245	240-255	235	230-245
Z9			240	235-240
Z10	225	215-230	240	235-240
Z11	225	215-230		
Z12	225	215-230	235	230-245
Z13	225	215-230	225	215-240
Z14			225	215-240
Z15			225	215-240

Pompa wylączarki A znajdująca się za strefą Z8 posiada ciśnienie przed pompą 35 bar (zakres 30-38 bar), ciśnienie za 139 bar (zakres 130-148 bar), prędkość pompy 25,5 % (+/- 5%). Prędkość wylączarki A dla wydajności linii produkcyjnej na poziomie 700 kg/h wynosi 13,8 % (+/- 5%), 19 rpm (+/- 5%), wydajności 105 kg/h i tworzącą warstwę o grubości 15% całkowitej grubości folii.

Pompa wylączarki C znajdująca się za strefą Z8 posiada ciśnienie przed pompą 36 bar (zakres 30-40 bar), ciśnienie za 115 bar (zakres 110-130 bar), prędkość pompy 25,5 % (+/- 5%).

Prędkość wylączarki C dla wydajności całej linii produkcyjnej na poziomie 700 kg/h wynosi 16,2 % (+/- 5%), prędkości 22 rpm (+/- 5%), wydajności 105 kg/h i tworzącą warstwę o grubości 15% całkowitej grubości folii.

Pompa wylączarki B znajdująca się za strefą Z12 posiada ciśnienie przed pompą 36 bar (zakres 32-40 bar), ciśnienie za 125 bar (zakres 130-142 bar), prędkość pompy 61 % (+/- 5%). Prędkość wylączarki B dla wydajności całej linii produkcyjnej na poziomie 700 kg/h wynosi 27 % (+/- 5%), prędkości 27,5 rpm (+/- 5%), wydajności 490 kg/h i tworzącą warstwę o grubości 70% całkowitej grubości folii.

Każdy z ekstruderów posiada filtr, który znajduje się przed pompą, który ostatecznie oczyszcza powstałą masę z zanieczyszczeń. Pompa znajduje się za filtrem w końcowej części ekstrudera reguluje prędkość przemieszczającej się masy do głowicy przy zachowaniu stałego ciśnienia, co ma wpływ na utworzenie właściwego materiału wyjściowego, czyli folii polipropylenowej.

Następnie z każdego z ekstruderów płynne tworzywo dostaje się do Feedblocka (układ, który łączy je w warstwy) o nastawach temperaturowych strefa B1 - 220 °C (zakres 215 -225 °C) i strefa B2 - 220 °C (zakres 215 -225 °C) i wypływa przez dyszę wylewającą o temperaturze stref (T1 do T13) 220 °C (zakres 218 -222 °C).

Z dyszy wylewającej płynne tworzywo wylewa się na obracający się pierwszy bęben chłodzący zwany „Chill-rollem”. Rozgrzana masa po kontakcie z chłodzonym „chill-rollem” o temperaturze 20 °C (zakres: 18-25 °C) zastyga. W celu uniknięcia kurczenia się folii, zamontowano listwy (kolce) elektrostatyczne. Dzięki ładunkom elektrycznym brzegi folii ściśle przylegają do powierzchni „Chill-rolła”. Następnie folia przewija się przez drugi wałek chłodzący o temperaturze 30 °C (zakres: 25 - 35 °C), który ma za zadanie ochłodzić drugą stronę materiału. Kolejnym etapem jest przejście folii przez kolejne wałki o temperaturach otoczenia (nie chłodzone i nie podgrzewane). Następnie folia badana jest czujnikiem grubości, który mierzy elektronicznie grubość w mikrometrach. Grubość może być zmieniana i modyfikuje się ją poprzez zwiększenie wydajności ekstruderów. Kolejnym etapem jest przejście folii przez układ koronowania, który ma za zadanie nadać folii odpowiednią aktywację potrzebną do prawidłowego przetworzenia materiału (zadruku, metalizacji, laminacji). Następnie folia jest ryfilowana (odcinane są krawędzie wyekstrahowanej folii) do uzyskania danej szerokości wyjściowej. System nawijania folii oraz rozładowywania wałków z wyprodukowaną folią to ostatni etap, poprzez niego cała rolka ostatecznie schodzi z linii produkcyjnej. Wyprodukowana folia typu CAST sezonowana jest następnie przez 24-48 h w pomieszczeniu do sezonowania. Proces ten ma na celu ustabilizowanie

się (krystalizację) wiązań propylenowych. Kolejnym etapem jest cięcie folii na wymagane szerokości – w zależności od zamówienia klienta.

5.2.2 Optymalizacja procesu wytwarzania

W ramach optymalizacji procesu wytwarzania przeprowadzono analizę wpływu prędkości procesu technologicznego produkcji opracowywanej folii CastfolPP XP002 na ich właściwości wytrzymałościowe, optyczne i funkcjonalne. Do celów badawczych wykorzystano linię E2, będącą w posiadaniu firmy Eurocast, posiadającą trzy niezależne wytłaczarki ślimakowe (A, B i C), umożliwiającą produkcję folii w konfiguracji ABC. Pierwsza warstwa zewnętrzna, aktywowana, wytworzona jest z wytłaczarki jednoślismakowej A, warstwa rdzeniowa z wytłaczarki jednoślismakowej B, natomiast druga warstwa zewnątrz, nieaktywowana, o właściwościach zgrzewalnych z wytłaczarki jednoślismakowej C. Stosowane w Eurocast parametry pracy linii produkcyjnej, przedstawiono w tabeli nr (*Tab. 5.3*).

Tab. 5.3 Parametry pracy linii produkcyjnej

EKSTRUDER B

Nr strefy		Z 1	Z 2	Z 3	Z 4	Z 5	Z 6	Z 7	Z 8	Z 9	Z 10	Z 11	Z 12	Z 13	Z 14	Z 15
TEMPERATURA [°C]	NASTAWA	215	225	225	230	235	235	235	235	240	240	235	235	240	240	240
	RZECZY-WISTA	MIN	210	220	220	225	230	230	230	235	235	230	230	215	215	215
		MAX	225	235	235	240	245	245	245	245	245	245	245	240	240	240

Z 1 - Z 11 : strefy podgrzewania ekstrudera

Z 12 : pompa wolumetryczna EKSTRUDERA B

Z 1 - Z 11 : strefy podgrzewania łącznika z feedblock'iem

EKSTRUDER A

Nr strefy		Z 1	Z 2	Z 3	Z 4	Z 5	Z 6	Z 7	Z 8	Z 9	Z 10	Z 11	Z 12	Z 13
TEMPERATURA [°C]	NASTAWA	225	235	240	245	245	245	225	245	235	225	240	240	240
	RZECZY-WISTA	MIN	215	230	235	240	240	240	220	240	225	215	215	215
		MAX	230	240	250	255	255	255	235	240	255	235	230	230

Z 1 - Z 8 : strefy podgrzewania ekstrudera

Z 9 : pompa wolumetryczna EKSTRUDERA A

Z 10 - Z 13 : strefy podgrzewania łącznika z feedblock'iem

EKSTRUDER C

Nr strefy		Z 1	Z 2	Z 3	Z 4	Z 5	Z 6	Z 7	Z 8	Z 9	Z 10	Z 11	Z 12	Z 13
TEMPERATURA [°C]	NASTAWA	225	235	240	245	245	245	225	245	235	225	240	240	240
	RZECZY-WISTA	MIN	215	230	235	240	240	240	220	240	225	215	215	215
		MAX	230	240	250	255	255	255	235	240	255	235	230	230

Z 1 - Z 8 : strefy podgrzewania ekstrudera

Z 9 : pompa wolumetryczna EKSTRUDERA C

Z 10 - Z 13 : strefy podgrzewania łącznika z feedblock'iem

FEEDBLOCK

Nr strefy		Feed B1	Feed B2
TEMPERATURA [°C]	NASTAWA	220	220
	RZECZY-WISTA	MIN	215
		MAX	225

DYSZA WYLEWAJĄCA

Nr strefy		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
TEMPERATURA [°C]	NASTAWA	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220
	RZECZY-WISTA	MIN	218	218	218	218	218	218	218	218	218	218	218	218
		MAX	222	222	222	222	222	222	222	222	222	222	222	222

SEKCJA WYLEWAJĄCO-CHŁODZĄCA

Pompa próżniowa			Komora 1	Komora 2
Obroty [%]	NASTAWA		40	45
	RZECZYWISTE	MIN	30	40
		MAX	60	70

Nóż powietrzny (dociskowy)	Nastawa siły nadmuchu powietrza [%]	WARTOŚĆ RZECZYWISTA	
	30	MIN	MAX
		25	35

CHILL-ROLL		CHILL-ROLL 1	CHILL-ROLL 2
TEMPERATURA [°C]	NASTAWA	20	30
	RZECZY-WISTA	MIN	18
		MAX	25

Zgodnie z przedstawionymi powyżej parametrami produkcyjnymi zostały wytworzone próbki folii CAST PP:

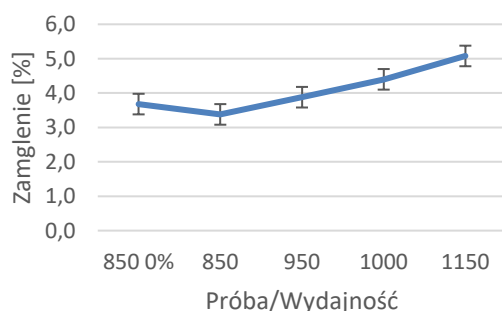
1. Referencyjna, nie zawierająca modyfikatora, z prędkością wytłaczania 850 kg/h.
2. XP002 wraz z modyfikatorem, z prędkością wytłaczania 850 kg/h.
3. XP002 wraz z modyfikatorem, z prędkością wytłaczania 950 kg/h.
4. XP002 wraz z modyfikatorem, z prędkością wytłaczania 1000 kg/h.
5. XP002 wraz z modyfikatorem, z prędkością wytłaczania 1050 kg/h, co stanowi maksymalną wydajność linii produkcyjnej.

W każdy z przypadków modyfikatorem był surowiec Cohere w ilości 7% w warstwie wewnętrznej folii (B) a folie posiadały średnią grubość 25 mikronów.

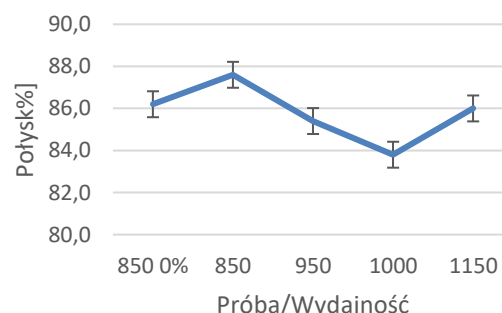
W ten sposób wytworzono 5 próbek folii wyprodukowanych na opisanych powyżej parametrach, jednocześnie z różną prędkością produkcyjną dla 4 z nich – opracowywanej folii CastfolPP XP002. Próbki te poddano następnie badaniom optycznym (zamglenie oraz połysk) oraz mechanicznym: wytrzymałości na rozciąganie w kierunku maszynowym (MD) i poprzecznym (TD), wydłużeniu przy zerwaniu w MD i TD, wytrzymałości na przebicie metodą spadającego grota (DART). Wyniki badań zestawione zostały w tabeli (Tab. 5.4).

Tab. 5.4 Właściwości optyczne i mechaniczne wytworzonych próbek folii CASTolPP

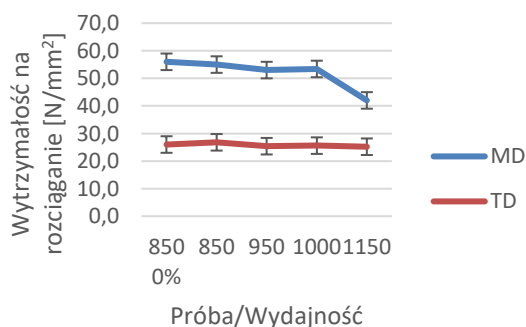
Właściwości		Wydajność [kg/h] / właściwości				
		CPP + 0%	PP + 7%			
			850	950	1000	1150
Zamglenie [%]		3,7	3,38	3,88	4,4	5,08
Połysk 45° [%]		86,2	87,6	85,4	83,8	86
Wytrzymałość na rozciąganie [N/mm ²]	MD	56,0	55	53	53,4	42
	TD	26,0	26,8	25,4	25,6	25,2
Wydłużenie przy zerwaniu [%]	MD	462,8	455,2	462	451,2	446,6
	TD	643,0	696,4	702,4	667,8	647,6
DART [g]		112,4	274,6	280	290	265



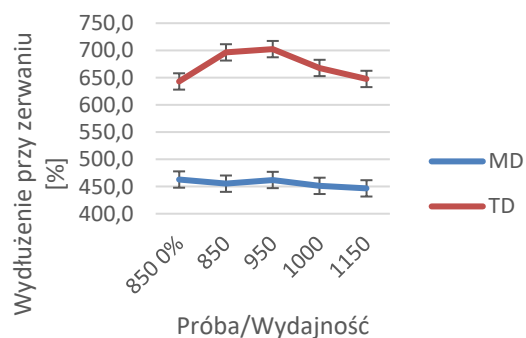
Rys. 5.16 Zamglenie wytworzonych próbek folii PP.



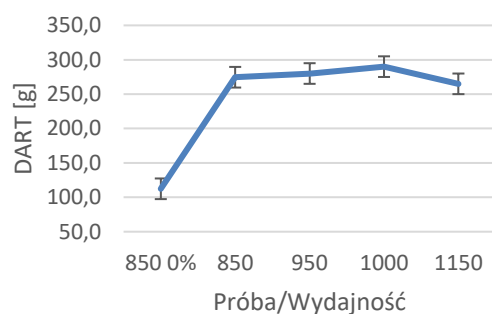
Rys. 5.17 Połysk wytworzonych próbek folii PP.



Rys. 5.18 Wytrzymałość na rozciąganie wytworzonych próbek folii PP



Rys. 5.19 Wydłużenie przy zerwaniu wytworzonych próbek folii PP.



Rys. 5.20 DART wytworzonych próbek folii PP.

Uzyskane wyniki badań potwierdziły istotny wpływ modyfikatora na zwiększenie odporności folii na przedarcie metodą spadającego grota. Przy takiej samej wydajności produkcji, na poziomie 850 kg/h, zaobserwowano wzrost DART o 162,2 g, z wartości 112,4 g do wartości 274,6g. Inną właściwością z zauważalną różnicą pomiędzy próbką folii bez modyfikatora a próbką z modyfikatorem jest wydłużenie przy zerwaniu w kierunku poprzecznym, wzrost o 53,4%, z wartości 643% do wartości 696,4%. Pozostałe parametry pomiędzy próbkami folii PP bez modyfikatora i z modyfikatorem są na zbliżonym poziomie.

Analizując wyniki badań bazujące na próbkach folii PP z modyfikatorem o różnej prędkości procesu produkcyjnego nasuwają się wnioski:

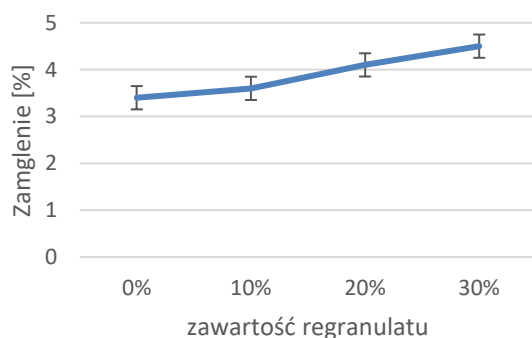
- wraz z zwiększeniem wydajności procesu produkcyjnego zwiększa się zamglenie folii;
- połysk folii jest na relatywnie zbliżonym poziomie, z najkorzystniejszym wynikiem dla próby o wydajności 950 kg/h;
- wytrzymałość na rozciąganie oraz wydłużenie przy zerwaniu jest także na zbliżonym poziomie, jednocześnie zaobserwować można największy spadek obu parametrów dla próby, podczas której wykorzystano najwyższą wydajność procesu produkcyjnego, tj. 1150 kg/h
- odporność folii na przebicie (DART) jest stabilna, powyżej 260 gram, z najkorzystniejszym 290g dla próby podczas której wydajność produkcyjna wynosiła 1000 kg/h.

5.2.3 Badania wpływu zawartości regranulatów w warstwie rdzeniowej folii

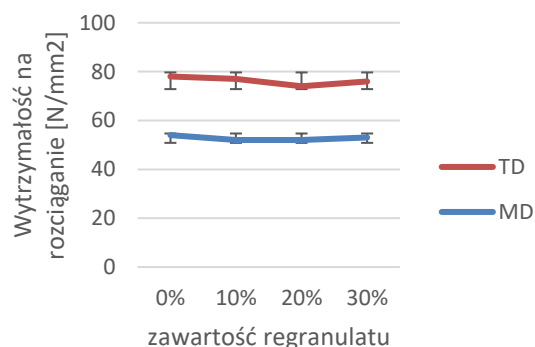
Przeprowadzono również badania wpływu zawartości regranulatu w rdzeniu w zakresie od 0 do 30% przy stałej grubości folii (26 μm).

Tab. 5.5 Zestawienie wyników badań folii o grubości 26 μm w funkcji zawartości regranulatu w rdzeniu, przy zawartości modyfikatora Cohere 7%

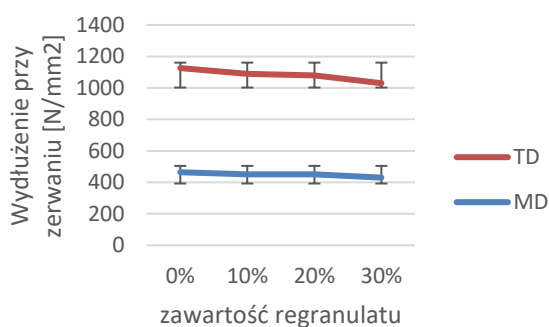
PARAMETR		XP 002			
		Cohere 7%			
Ilość regranulatu w rdzeniu	%	0%	10%	20%	30%
grubość [μm]		26			
Zamglenie [%]		3,4	3,6	4,1	4,5
wytrzymałość na rozciąganie [N/mm^2]	MD	54	52	52	53
	TD	24	25	22	23
wydłużenie przy zerwaniu [N/mm^2]	MD	464	450	450	430
	TD	662	640	630	600
DART (po przewinięciu)		362	340	340	290



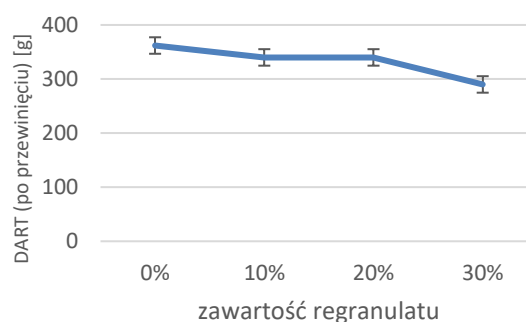
Rys. 5.21 Zamglenie wytworzonych próbek folii PP.



Rys. 5.22 Wytrzymałość na rozciąganie wytworzonych próbek folii PP.



Rys. 5.23 Wydłużenie przy zerwaniu wytworzonych próbek folii PP.



Rys. 5.24 DART wytworzonych próbek folii PP.

Badania wykazały, że zawartość regranulatu nie wpływa istotnie na wytrzymałość na rozciąganie folii w obu kierunkach badania, zmniejsza natomiast wydłużenie przy zerwaniu o 8% (dla kierunku równoległego) i o 9,5% (dla kierunku prostopadłego) oraz odporność na przebicie o 20%. Ponadto, wraz ze wzrostem ilości regranulatu wzrastało zamglenie wytwarzanej folii PP z wartości 3,4 do 4,5.

5.3 Opracowany w ramach badań skład materiałowy folii CAST PP

W ramach prac wdrożeniowych wyprodukowałem prototyp folii o grubości 25, 30, 35 oraz 40 mikronów. Prototypy folii zostały wyprodukowane zgodnie z opracowaną Końcową Kartą Technologiczną.

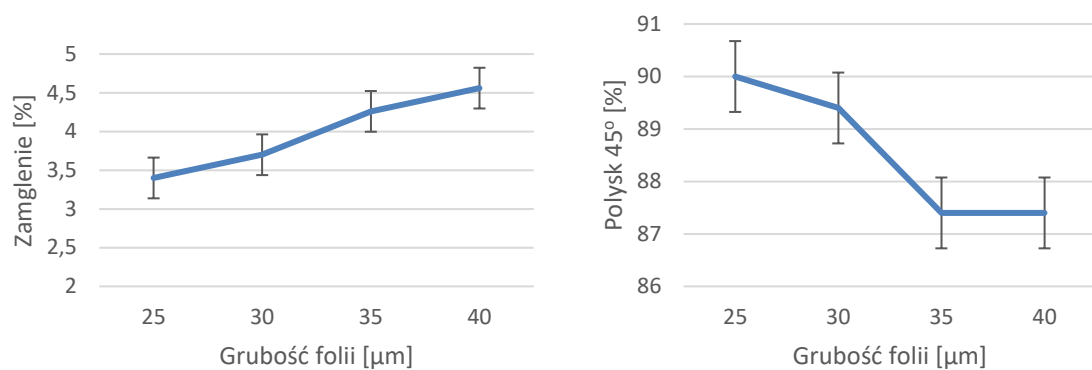
Tab. 5.6 Skład recepturowy prototypów folii PP XP002

EKSTRUDER A		EKSTRUDER B - (WARSTWA RDZENIOWA)						EKSTRUDER C	
SUROWIEC	UDZIAŁ%	SUROWIEC	UDZIAŁ%	SUROWIEC	UDZIAŁ%	SUROWIEC	UDZIAŁ%	SUROWIEC	UDZIAŁ%
RD364CF (Borealis)	100%	RD234CF (Borealis)	80%	PP520L (Sabic)	13%	COHERE 8420 (Sabic)	7%	RD364CF (Borealis)	100%

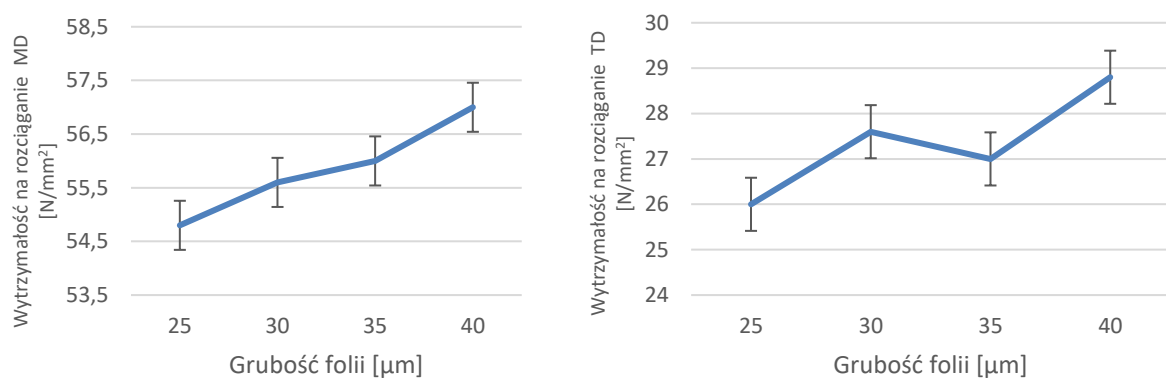
Dla wyprodukowanych prototypów folii wykonano badania mechaniczne, pomiary zamglenia, połysku, odporności na przebicie oraz analizę wyników badań i ocenę wpływu typu modyfikatora na właściwości folii PP.

Tab. 5.7 Wyniki badań wytworzonych próbek folii PP XP002

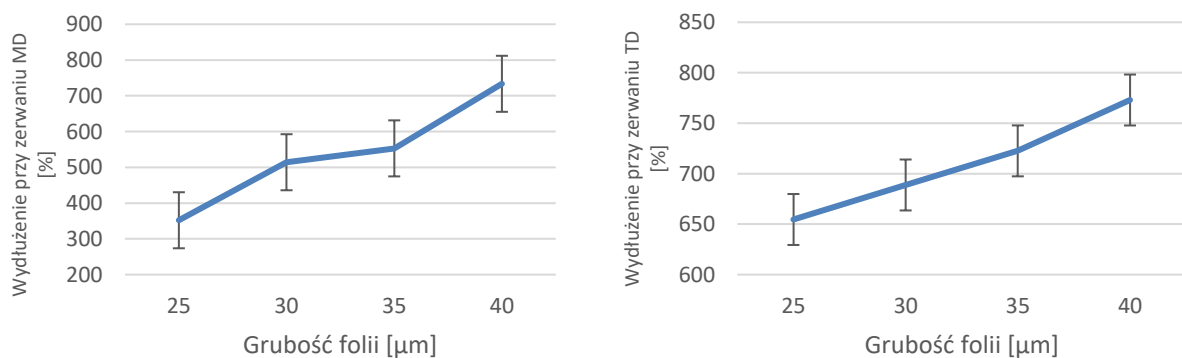
Właściwości		Wynik badania			
		25	30	35	40
Grubość [μm]		24,8	30	35,8	40,6
Zamglenie [%]		3,4	3,7	4,26	4,56
Połysk 45° [%]		90,0	89,4	87,4	87,4
Wytrzymałość na rozciąganie [N/mm^2]	MD	54,8	55,6	56	57
	TD	26,0	27,6	27	28,8
Wydłużenie przy zerwaniu [%]	MD	352,0	514,2	553	733,6
	TD	654,6	688,8	722,6	773
DART [g]		357,0	431	578	711



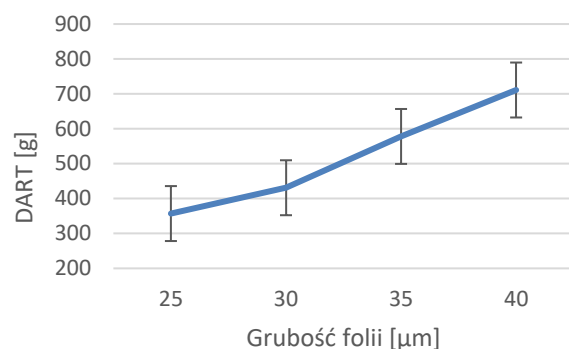
Rys. 5.25 Wpływ grubości na właściwości optyczne: zamglenie i połysk, prototypów folii.



Rys. 5.26 Wpływ grubości na wytrzymałość na rozciąganie w kierunkach MD i TD prototypów folii.



Rys. 5.27 Wpływ grubości na wydłużenie przy rozciąganiu w kierunkach MD i TD prototypów folii.



Rys. 5.28 Wpływ grubości na odporność na przedarcie (DART) prototypów folii.

Przeprowadzone badania potwierdziły pozytywny wpływ modyfikatora Cohere na właściwości wytrzymałościowe folii. Do dalszych badań zgodności folii z przepisami prawa europejskiego dotyczącego materiałów i wyrobów do kontaktu z żywnością wytypowano prototyp o grubości 30 mikronów. Badania obejmowały migrację globalną, sensorykę oraz zawartości pierwiastków zgodnie z Rozporządzeniem 10/2011. Do dalszych testów u klientów wytypowano folię o grubości 25 mikronów, ze względu na najslabsze właściwości mechaniczne z wszystkich wytworzonych prototypów.

5.4 Dokumentacja technologiczna i techniczna folii CAST PP.

Poniżej przedstawiono kartę technologiczną wyrobu (Rys. 5.29) oraz kartę techniczną produktu (Rys. 5.30).

Eurocast	KOŃCOWA KARTA TECHNOLOGICZNA WYROBU			INDEKS	
	TYP FOLII CastfolPP - XP002		Data opracowania 15.05.2023	Wydanie 1	Strona 1/1

1. Układ warstw

Warstwa	Udział [%]	Tolerancja [%]	Grubość folii / Grubość warstw [μm]			
			25	30	35	40
Zgrzewalna aktywowana	15	6	3,75	4,50	5,25	6,00
Wewnętrzna - rdzeń	70		17,50	21,00	24,50	28,00
Zgrzewalna	15		3,75	4,50	5,25	6,00

UWAGA:

- Grubość poszczególnych warstw folii jest zależna od udziału procentowego każdej warstwy
- Jeżeli folia jest aktywowana po stronie zewnętrznej to warstwa aktywowana jest wylewana przez EKSTRUDER A
- Jeżeli folia jest aktywowana po stronie wewnętrznej to warstwa aktywowana jest wylewana przez EKSTRUDER C

2. Wydajność linii produkcyjnej

Grubość folii [μm]	Wydajność [kg/h]
25 - 40	850 - 1050

Wydajność EKSTRUDERA uzależniona jest od przebiegu procesu produkcji oraz jakości produkowanych folii.

3. Skład recepturowy

Skład recepturowy (skład mieszanek) dla poszczególnych warstw folii określa Lista Receptur projektowanej folii

4. Parametry pracy linii produkcyjnej

EKSTRUDER B

Nr strefy		Z 1	Z 2	Z 3	Z 4	Z 5	Z 6	Z 7	Z 8	Z 9	Z 10	Z 11	Z 12	Z 13	Z 14	Z 15
TEMPERATURA [°C]	NASTAWA	215	225	225	230	235	235	235	235	240	240	235	235	245	245	245
	RZECZY-WISTA	MIN	210	220	220	225	230	230	230	235	235	230	230	235	235	235
		MAX	225	235	235	240	245	245	245	245	245	245	245	245	255	255

Z 1 - Z 11 : strefy podgrzewania ekstrudera
Z 12 : pompa wolumetryczna EKSTRUDERA B
Z 1 - Z 11 : strefy podgrzewania łącznika z feedblock'iem

EKSTRUDER A

Nr strefy		Z 1	Z 2	Z 3	Z 4	Z 5	Z 6	Z 7	Z 8	Z 9	Z 10	Z 11	Z 12	Z 13
TEMPERATURA [°C]	NASTAWA	225	235	240	245	245	245	225	245	235	225	250	250	250
	RZECZY-WISTA	MIN	215	230	235	240	240	240	220	240	225	215	215	215
		MAX	230	240	250	255	255	255	235	240	255	235	230	230

Z 1 - Z 8 : strefy podgrzewania ekstrudera
Z 9 : pompa wolumetryczna EKSTRUDERA A
Z 10 - Z 13 : strefy podgrzewania łącznika z feedblock'iem

EKSTRUDER C

Nr strefy		Z 1	Z 2	Z 3	Z 4	Z 5	Z 6	Z 7	Z 8	Z 9	Z 10	Z 11	Z 12	Z 13
TEMPERATURA [°C]	NASTAWA	225	235	240	245	245	245	225	245	235	225	250	250	250
	RZECZY-WISTA	MIN	215	230	235	240	240	240	220	240	225	215	215	215
		MAX	230	240	250	255	255	255	235	240	255	235	230	230

Z 1 - Z 8 : strefy podgrzewania ekstrudera
Z 9 : pompa wolumetryczna EKSTRUDERA C
Z 10 - Z 13 : strefy podgrzewania łącznika z feedblock'iem

FEEDBLOCK

Nr strefy		Feed B1	Feed B2
TEMPERATURA [°C]	NASTAWA	220	220
	RZECZY-WISTA	MIN	215
		MAX	225

DYSZA WYLEWAJĄCA

Nr strefy		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
TEMPERATURA [°C]	NASTAWA	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220
	RZECZY-WISTA	MIN	218	218	218	218	218	218	218	218	218	218	218	218
		MAX	222	222	222	222	222	222	222	222	222	222	222	222

SEKCJA WYLEWAJĄCO-CHŁODZĄCA

Pompa próżniowa		Komora 1	Komora 2
Obroty [%]	NASTAWA	40	45
	RZECZYWISTE	MIN	30
		MAX	60

Nóż powietrzny (dociskowy)	Nastawa siły nadmuchu powietrza [%]	WARTOŚĆ RZECZYWISTA	
	30	MIN	MAX
		25	35

CHILL-ROLL		CHILL-ROLL 1	CHILL-ROLL 2
TEMPERATURA [°C]	NASTAWA	18	26
	RZECZY-WISTA	MIN	16
		MAX	22

***	Imię i nazwisko	Stanowisko	Podpis	Data
OPRACOWAŁ	Damian Dziadowiec	Kierownik Działu Badań i Rozwoju		15.05.2023

Dokumentacja jest własnością firmy Eurocast Sp. z o.o. Udostępnianie jej bez zgody Właściciela jest zabronione.

Rys. 5.29. Karta technologiczna wyrobu o indeksie KT/CASTfolPP XP002

	TECHNICAL DATA SHEET		Edition 1 Wydanie 1
	NIEORIENTOWANA FOLIA POLIPROPYLENOWA CAST PROTOTYP FOLII CastfolPP XP002 - PRELIMINARY FILM		Date of description Data wydania 23.05.2023

ul. Wejherowska 9, 84-220 Strzebielino, Poland

ZASTOSOWANIE

CastfolPP XP002 jest nieorientowaną folią polipropylenową CAST przeznaczoną do pakowania produktów spożywczych przechowywanych w niskich temperaturach (folia do głębokiego mrożenia). Folia może być stosowana do pakowania produktów przechowywanych w temperaturze nie niższej niż -20°C.

UWAGA: W przypadku przewożenia lub przechowywania folii poniżej +15°C przed dalszym przetwórstwem zaleca się sezonować folię w temperaturze powyżej 20°C przez minimum 24 godziny. W przypadku przewożenia lub przechowywania folii poniżej 5°C należy wydłużyć czas sezonowania do minimum 48 godzin. Przestrzeganie powyższego gwarantuje prawidłowe przetwórstwo folii i zachowanie wskazanych właściwości folii.

DOPUSZCZENIE DO KONTAKTU Z ŻYWNOSCIĄ

CastfolPP XP002 spełnia wymagania Dyrektyw Unii Europejskiej oraz Ustawodawstwa Polskiego w zakresie materiałów i wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością. Folia polipropylenowa CastfolPP XP002 nie stanowi zagrożenia dla zdrowia o ile jest stosowana zgodnie z przeznaczeniem i ogólnymi zasadami bezpieczeństwa i higieny.

IDENTYFIKACJA, JAKOŚĆ NAWIĘCIA, PAKOWANIE, PRZECZYSZCZANIE, TRANSPORT, WARUNKI GWARANCYJNE I REKLAMACYJNE

Zgodnie ze Specyfikacją Techniczną ST/CastfolPP/WO

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES / WŁAŚCIWOŚCI FIZYKO-CHEMICZNE

Properties Własności		Test Method Metoda badawcza	Unit Jednostka miary	Typical value/ Guarantee Value ¹ Wartość średnia/ Wartość gwarantowana ²			
Thickness Grubość		MB/MW/03	µm	25 ± 6%	30 ± 6%	35 ± 6%	40 ± 6%
Unit weight Gęstość		MB/MW/04	g/m ²	22,6 ± 8%	27,2 ± 8%	31,7 ± 6%	36,2 ± 6%
Yield Wydajność opakowaniowa		---	m ² /kg	44,2 ± 8%	36,8 ± 8%	31,6 ± 6%	27,6 ± 8%
Tensile strength at break Wytrzymałość na zerwanie	MD	MB/MW/06	N/mm ²	55	55	55	55
	TD			25	25	25	28
Elongation at break Wydłużenie przy zerwaniu	MD	MB/MW/06	%	350	510	550	730
	TD			650	680	720	770
Gloss 45° Połysk 45°		MB/MW/09	---	90	90	87	87
Haze Zamglenie		MB/MW/10	%	3,5	3,8	4,3	4,5
Dart Drop properties Odporność na przebicie		MB/MW/05	dyn/cm	> 350	> 430	> 575	> 710

¹ Wartości średnie nie są wartościami gwarantowanymi.

² Wartość mierzona bezpośrednio po produkcji.

Powyższa tabela pokazuje parametry dla przykładowych grubości folii.
Istnieje możliwość wyprodukowania folii o grubości innej niż wyżej wskazane.
Klient musi wykonać próbę wewnętrzną docelowej aplikacji przez złożeniem zamówienia.

The parameter values shown in this specification are the result of the experience and knowledge of EUROCAST Sp. z o.o. based on the current analysis of mean values of the produced film. Information contained in this specification should only be treated as directions in the choice of the final application of the film. EUROCAST Sp. z o.o. does not bear responsibility for unsatisfactory results of processing as the processing conditions are beyond our control. In order to choose the product and processing parameters EUROCAST Sp. z o.o. advises you to carry out tests.

Wartości parametrów zawarte w niniejszej specyfikacji są wynikiem doświadczeń i zdobytej wiedzy firmy EUROCAST Sp. z o.o. opartej na bieżącej analizie średnich wartości produkowanych folii. Informacje podane w specyfikacji należy jedynie traktować jako wskazówki w zakresie doboru folii do jej finalnego zastosowania. Firma EUROCAST Sp. z o.o. nie ponosi odpowiedzialności za niesatysfakcjonujące wyniki przetwórstwa, ponieważ warunki procesów są poza naszą kontrolą. W celu doboru parametrów produktu i jego przetwórstwa zaleca się przeprowadzenie prób.

***	Name	Position	Signature	Date
PREPARED BY	Damian Dziadowiec	Research & Development Manager	Signatures on the original document Własne podpisy na oryginale dokumentu	23.05.2023
CHECKED BY	Damian Dziadowiec			

This documentation is the property of EUROCAST Sp. z o.o. / Niniejsza Specyfikacja Techniczna jest własnością firmy EUROCAST Sp. z o.o.
Providing access to this documentation without the owner's consent is prohibited. / Udostępnianie jej bez zgody Właściciela jest zabronione.

Rys. 5.30 Specyfikacja Techniczna folii XP002.

5.5 Uzyskane atesty i certyfikaty.

5.5.1 Atesty i certyfikaty

Na bazie przeprowadzonych badań migracji globalnej, sensoryki oraz zawartości metali ciężkich zgodnie z Rozporządzeniem 10/2011 dotyczącym wyrobów i materiałów do kontaktu z żywnością w laboratorium zewnętrznym firmie J.S. Hamilton Sp. z o.o. uzyskano pozytywne wyniki (Załącznik nr 2) umożliwiające wystawienie Deklaracji Zgodności dla materiałów do kontaktu z żywnością.

Eurocast Sierpień 2023

DEKLARACJA ZGODNOŚCI
Z PRZEPISAMI DOTYCZĄCYMI WYROBÓW I MATERIAŁÓW PRZEZNACZONYCH DO KONTAKTU Z ŻYWNOSCIĄ
CASTFOLPP XP002 – PRELIMINARY FILM

Firma EUROCAST Sp. z o.o. oświadcza, że wyżej wymienione folie są zgodne z przepisami, które mają zastosowanie wobec wyrobów i materiałów przeznaczonych do kontaktu z żywnością:

1. Rozporządzenie (WE) nr 1935/2004 wraz z późniejszymi zmianami
2. Rozporządzenie (WE) nr 2023/2006
3. Rozporządzenie (UE) nr 10/2011 (wraz z rozporządzeniami zmieniającymi opublikowanymi przed datą aktualizacji niniejszej deklaracji)
4. Rozporządzenie (WE) nr 178/2002 wraz z kolejnymi zmianami
5. Rozporządzenie (WE) nr 1895/2005
6. Dyrektywa 94/62/EC wraz z późniejszymi zmianami
7. Ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 roku o bezpieczeństwie żywności i żywienia (Dz. U. 2006 nr 171 poz. 1225) wraz z kolejnymi zmianami.

Do produkcji nieorientowane folie propylenowej typu CAST oferowanej przez firmę Eurocast Sp. z o.o. CastfolPP wykorzystywany jest polipropylen (CAS nr 9003-07-0) oraz dodatki, mające wpływ na właściwości folii (takie jak polilgowe, antyblokingowe, modyfikujące).

Należy zwrócić szczególną uwagę na wszelkie zmiany i przeznaczenie pakowanego produktu, a także wszelkie modyfikacje w warunkach obróbki materiału, aby być pewnym, że zawartość i opakowania spełniają wymagania zawarte w tej deklaracji.

Monomery, substancje wyjściowe oraz inne substancje dodatkowe znajdujące się w w/w foliach CPP są wymienione w wykazach substancji, których stosowanie jest dozwolone w procesie wytwarzania lub przetwarzania materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu z żywnością, załączonych do Rozporządzenia (UE) nr 10/2011 wraz z późniejszymi zmianami.

Poziom migracji globalnej wykonanej zgodnie z art. 18 Rozporządzenia (UE) 10/2011 nie przekracza 10 mg/dm².

Badania migracji globalnej zostały wykonane do płynów modelowych zgodnie z poniżej określonymi warunkami:

- 10% alkohol etylowy (A), warunki kontaktu – 10 dni w 40°C,
- 3% kwas octowy (B), warunki kontaktu – 10 dni w 40°C,
- oliwa z oliwek (D2), warunki kontaktu – 10 dni w 40°C lub zamienniki.

Eurocast Sierpień 2023

DEKLARACJA ZGODNOŚCI
Z PRZEPISAMI DOTYCZĄCYMI WYROBÓW I MATERIAŁÓW PRZEZNACZONYCH DO KONTAKTU Z ŻYWNOSCIĄ
CASTFOLPP XP002 – PRELIMINARY FILM

Specyfikacja dotycząca wykorzystania folii CastfolPP

Folie CastfolPP, których dotyczy Deklaracja Zgodności są przeznaczone do:

- pakowania produktów spożywczych oraz galanterijnych;
- do zadruku metodą flexograficzną lub rotograficzną.

Czas i temperatura przechowywania w kontakcie z żywnością:

- jakiegokolwiek długotrwałego przechowywania w temperaturze pokojowej lub niższej;
- czas przechowywania w warunkach chłodzenia i mrożenia, włączając podgrzewanie do 70°C nie dłużej niż przez 2 godz. lub podgrzewanie do 100°C nie dłużej niż przez 15 min.

Stosunek powierzchni kontaktu z żywnością do objętości > 0,96 dm³/95 ml.

Ograniczenia w stosowaniu:

- folie nie są przeznaczone do gotowania i sterylizacji;
- folie nie mogą służyć jako zabawki;
- folie nie mogą być spożywane;
- folie nie są przeznaczone do podgrzewania w piekarnikach.

Zgodnie z postanowieniami Rozporządzenia (WE) Nr 1935/2004 firma EUROCAST Sp. z o.o. wdrożyła:

- Artykuł 3: wyroby produkowane są zgodnie z dobrą praktyką produkcyjną;
- Artykuł 11 (5): zezwolenie wydawane przez Wspólnotę;
- Artykuł 15 oraz 17: etykietowanie oraz identyfikacja w celu zapewnienia identyfikowalności folii na wszystkich etapach procesu produkcji, przetwarzania lub dystrybucji.

Zgodnie z postanowieniami Rozporządzenia (WE) Nr 2023/2006 (wraz z kolejnymi zmianami) oraz Ustawy z dnia 25 sierpnia 2006 roku (Dz. U. 2006 nr 171 poz. 1225 wraz z kolejnymi zmianami) EUROCAST Sp. z o.o. ustanowił i wdrożył skuteczny i udokumentowany system zapewnienia jakości obejmujący zasady dobrej praktyki produkcyjnej (GMP) oraz dobrej praktyki higienicznej (HACCP) potwierdzeniem czego jest uzyskany certyfikat zgodności systemu zarządzania firmy z normą ISO 22000:2018, BRC/IoP-2019 ed.6.

Sześciowartościowy chrom, ołów, kadm oraz rtęć nie są celowo dodawane do folii CastfolPP.

Całkowita zawartość czterech metali ciężkich w foliach CastfolPP (sześciowartościowy chrom, ołów, kadm, rtęć) nie przekracza 100 ppm - zgodnie z postanowieniami i wytycznymi Dyrektywy 94/62/WE znowelizowanej Dyrektywami 2004/12/WE, 2005/20/WE, Ustawy z dnia 13 czerwca 2013 roku o gospodarce opakowaniowej i odpadami opakowaniowymi oraz Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 8 kwietnia 2003 roku w sprawie sposobu ustalania sumy zawartości ołowiu, kadmu, rtęci i chromu sześciowartościowego w opakowaniach (Dz. U. 2003 nr 66 poz. 619).

Eurocast Sierpień 2023

DEKLARACJA ZGODNOŚCI
Z PRZEPISAMI DOTYCZĄCYMI WYROBÓW I MATERIAŁÓW PRZEZNACZONYCH DO KONTAKTU Z ŻYWNOSCIĄ
CASTFOLPP XP002 – PRELIMINARY FILM

Bazując na deklaracjach producentów surowców, informujemy iż wyżej wymieniona folia zawiera substancje dla których zostały określone limity migracji specyficznej. Migracja specyficzna niżej wymienionych substancji nie przekracza określonych limitów.

NR FCM	NR REF	NR CAS	SML	Dual Use
284	23800	0000111-96-0	15,0 mg/kg	NIE
433	88320	0000262-79-3	0,0 mg/kg	NIE
779	39815	0182121-12-6	0,05 mg/kg	NIE
al.	Annex II	0007429-90-3	1,0 mg/kg	NIE

Bazując na deklaracjach producentów surowców, informujemy iż wyżej wymieniona folia polipropylenowa zawierając dodatki podlegające zastosowaniu (DUA), dla których nie określono limitu migracji specyficznej zgodnie z Rozporządzeniem (UE) 10/2011.

NR FCM	NR REF	NR CAS	E-number
9	30610	-	E4700
9810	30610 / 30812	-	E471
139	14480 / 44180	0000077-92-9	E320-E333
304	88240	0007811-98-9	E351

Eurocast Sierpień 2023

DEKLARACJA ZGODNOŚCI
Z PRZEPISAMI DOTYCZĄCYMI WYROBÓW I MATERIAŁÓW PRZEZNACZONYCH DO KONTAKTU Z ŻYWNOSCIĄ
CASTFOLPP XP002 – PRELIMINARY FILM

W przypadku folii metalizowanych niniejsza deklaracja dotyczy strony niemetalizowanej

Deklaracja nie obejmuje wyrobów powstałych w wyniku dalszych procesów przetwarzających (laminacja, drukowanie, itp.)

*Właściciel: Jacek Bielecki | Rozprawy
Tłumacz: B. Szwedowski
Zmiana: 01/2023*

*Niniejsza dokumentacja jest własnością firmy EUROCAST Sp. z o.o.
Ustosunkowanie jej bez zgody Właściciela lub osoby upoważnionej jest zabronione
Strzebielino, 12 września 2023*

Rys. 5.31 Deklaracja Zgodności folii CastfolPP XP002.

5.5.2 Opinie klientów

Próbki prototypu folii CasfolPP XP002 zostały wysłane na testy do 3 dotychczasowych klientów firmy Eurocast Sp. z o.o. :

- Eurosleeve S.A., przedstawione na rysunku (Rys. 5.32)
- ROP Europe s.r.o., przedstawione na rysunku (Rys. 5.33)
- Rubycos Sp. z o.o., przedstawione na rysunku (Rys. 5.34)

Raporty z testów wraz z nastawami maszyn pakujących zostały dołączone jako załącznik nr 3.

Wszystkie przeprowadzone testy potwierdziły możliwość zastosowania prototypu CastfolPP XP002 jako folii o podwyższonych właściwościach mechanicznych.

Testy przeprowadzane były na maszynach do produkcji woreczków typu wicket. Podczas testów nie zaobserwowano jakichkolwiek zmian w jakości wizualnej w stosunku do aktualnie używanych rozwiązań polipropylenowych, oferowanych na rynku spożywczym, do pakowania chleba. Dopiero ocena właściwości mechanicznych wykonywana metodami własnymi klientów ukazała różnice wynikające z właściwości mechanicznych w stosunku do folii obecnie używanych. Woreczki układały się prawidłowo, co świadczyło o odpowiednim poziomie współczynnika tarcia prototypów folii. Jednocześnie nie zaobserwowano sklejanego się woreczków do siebie co świadczyło o braku naelektryzowania się folii podczas transportu oraz prawidłowym „zdejściu” ładunków wywołanych tarcie folii podczas jej przetwarzania.

Na dzień dzisiejszy produkt został bardzo pozytywnie przyjęty na rynku europejskim. Testy utwierdziły naszych klientów o możliwości zastąpienia istniejących rozwiązań opracowanymi w ramach prac związanych z realizacją doktoratu. Rozwiązanie to ma ogromne znaczenie nie tylko ekonomiczne, ponieważ poza folią cieńszą w stosunku do aktualnie wprowadzanej jako opakowanie na rynek, ale także ekologiczne, ponieważ z tej samej ilości tworzywa sztucznego możliwe jest wyprodukowanie większej ilości metrów bieżących folii a w związku z powyższym większej ilości opakowań.

Testy folii Eurocast XP002 (PROTOTYP FOLII DO MROŻENIA)

Data testu: 10.01.2024

Materiał: folia CPP XP002

Grubość: 25 my

Rodzaj testu: worek opakowaniowy

Parametry maszyny:

1. Wydajność: 16.500 opakowań /godzinę.
2. Temperatura zgrzewania: 200 – 220 oC

Wykonane badania:

1. DART folii w warunkach otoczenia (ok 23°C): 740g.
DART opakowania w warunkach otoczenia (ok 23°C): 720g.
2. DART opakowania w warunkach mrożenia (-20°C): 280g.

Wnioski:

1. W trakcie prowadzenia prób wykonania woreczków nie zaobserwowano defektów.
2. Zgrzewy badane metodą własną posiadały bardzo wysokie właściwości
3. Wizualnie wykonane opakowania posiadały równy zgrzew.
4. Wg wstępnej oceny folia nadaje się na opakowania produktów przeznaczonych do głębokiego mrożenia.

Z poważaniem



Rys. 5.32 Opinia klienta Eurosleeve S.A.

TEST REPORT

Mechanical

(DART) test for film and bags

Type of material: CastPP film XP002 25 micron

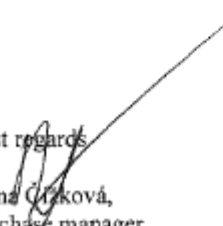
Producer: Eurocast Sp. z o.o./ POLAND

Film application: XP002 is non oriented polypropylene CAST film for deep freezing applications.

Conclusion:

1. Film with good optical properties (low haze).
2. Foil with low COF, can be use on fast converting machines.
3. Film with good sealing properties (hot knife method).
4. Film (bags) with high DART properties: > 305 g (in – 20oC)
5. The film is suitable for bag production, packing food products stored in temperature not lower than - 20oC.

Best regards


Ivana Čížková,
Purchase manager

Rys. 5.33 Opinia klienta ROP Europe s.r.o

Raport
Testy folii XP002

W dniu 14.12.2023 przeprowadzono testy folii CastfolIPP XP002 o grubości 25 my. Folia dostarczona przez firmę Eurocast Sp. Z o.o. Folia opisana jako PROTOTYP FOLII DO GŁĘBOKIEGO MROŻENIA
Testy polegały na wykonaniu woreczków na maszynie Hudson Sharp

Parametry procesu:

1. Wydajność maszyny : 16 500 opakowań/godzinę
2. Temperatura noży zgrzewających: 200 – 220 oC

Ocena jakości folii/opakowania:

1. Folia transparentna, nie zaobserwowano wad wizualnych
2. Folia o poprawnych właściwościach poślizgowych, nadaje się do pracy na szybkich automatach
3. Ocena wizualna zgrzewów: zgrzewy zgodne
4. Właściwości wytrzymałościowe: DART (-23oC) > 265g

Folia o bardzo dobrych właściwościach wytrzymałościowych.

Właściwości DART wskazują na możliwość zastosowania folii do produkcji opakowań do głębokiego mrożenia

Z poważaniem

PREZES/ZARZADU

Grzegorz Zieliński

Rys. 5.34 Opinia klienta Rubycy Sp. z o.o

5.6 Podsumowanie efektów realizacji prac wdrożeniowych

Wyniki przeprowadzanych w ramach doktoratu prac zostały wdrożone w działalności gospodarczej firmy Eurocast, poprzez rozpoczęcie produkcji innowacyjnej folii polipropylenowej typu CAST wykorzystywanej do produkcji opakowań dopuszczonych do kontaktu z żywnością. Folia oferowana jest na rynku krajowym i międzynarodowym. Celem wdrożenia, Spółka będzie mogła dokonać stosownych inwestycji polegających na zakupie i uruchomieniu nowoczesnej linii technologicznej do ekstruzji folii CPP wraz z niezbędną infrastrukturą techniczną, umożliwiającą produkcję pięciowarstwowej folii polipropylenowej CAST z pięcioma niezależnymi układami uplastyczniającymi (ekstruderami).

Sprzedaż nowego produktu bazuje na: handlowcach zatrudnionych przez Spółkę wraz ze stacjonarnym działem obsługi klienta w siedzibie Spółki; handlowcach (agentach), z którymi Spółka ma podpisane umowy o współpracy na wybranych rynkach europejskich (agenci działają bezpośrednio na macierzystych rynkach, znając realia i specyfikę rynku lokalnego, odpowiedzialni są za promocję sprzedawanego towaru, znalezienie nowych klientów i są pomocni w uzyskaniu informacji o wymogach prawnych związanych z dopuszczeniem danego towaru do obrotu); magazyny dystrybucyjne w regionach najbardziej interesujących dla Spółki pod kątem oferowanych produktów, w tym również produktu zasadniczo ulepszanego. Dystrybutorzy są odpowiedzialni za szybkie reagowanie na potrzeby rynku lokalnego, będą konfekcjonować folie we własnym zakresie. Będzie to optymalna forma współpracy na rynkach rozwiniętych gdzie czas realizacji zamówień (produkcja oraz transport) jest kluczowy pod kątem akwizycji nowych konsumentów i odbiorców. Wykorzystanie dodatkowych kanałów dystrybucji przyczyni się do znacznego wzrostu przychodów firmy, dzięki następującym elementom: informacja rynkowa będzie dokonywana przez przedsiębiorstwa funkcjonujące na rynku, który jest im dobrze znany, dzięki czemu bardziej efektywne będzie zbieranie i przekazywanie informacji dotyczących potencjalnych nabywców, odbiorców, konkurentów, elastyczności cenowej popytu, itp. Oprócz tego szybsza będzie reakcja związana z realizacją zapotrzebowania na produkt. Dodatkowo promocja produktu jest prowadzona za pomocą dwóch kanałów – własnego oraz kanałów dystrybutora. Oprócz tego część klientów, w zależności od ich potrzeb będzie miała możliwość wykonywania pewnych czynności za pośrednictwem różnych kanałów sprzedaży. Dystrybutorzy są odpowiedzialni za wyszukiwanie potencjalnych klientów, negocjacje, dopilnowanie realizacji zamówień i płatności klientów. W przypadku magazynów dystrybucyjnych dodatkowa odpowiedzialność wynika z przechowywania produktu oraz jego konfekcjonowania (Spółka do magazynów dostarcza większe partie materiału w oparciu o tzw. „forecasty” w jumbo rolach do

cięcia i przewijania na urządzeniach będących w dyspozycji dystrybutora). W celu promocji produktu Spółka aktywnie uczestniczy w targach branżowych w kraju i zagranicą oraz w konferencjach naukowych, na których promuje nie tylko wartości ekonomiczne produktu, ale przede wszystkim na jego wartościach dla środowiska naturalnego oraz jego wpływu na rozwój branży opakowaniowej w kierunku wprowadzania innowacyjnych rozwiązań. Z uwagi na specyfikę produktu wykorzystane zostały elementy marketingu pośredniego, mającego charakter bezosobowy i wykorzystującego działania pośrednie, czyli nieopierającego się na bezpośrednich relacjach z indywidualnym klientem. Dodatkowo została przeprowadzona kampania mailingowa do obecnych oraz potencjalnych odbiorców. We wszystkie akcje reklamowo-promocyjne zostali zaangażowani agencji (handlowcy), centra dystrybucyjne Spółki na obsługiwanych przez siebie rynkach. Spółka przyjmuje strategie cen zróżnicowanych tj. różną dla segmentów odbiorców towaru i dla różnych kanałów dystrybucji z uwzględnieniem, iż wprowadza na rynek nowy produkt z ogromną szansą na sukces rynkowy z walorami wyróżniającymi go spośród produktów już ustabilizowanych na rynku i znanych nabywcom. Spółka ustaliła cenę na poziomie zbliżonym w stosunku do obecnie funkcjonujących cen, promując sprzedaż na bezapelacyjnych walorach monofolii: mniejszej materiałochłonności wynikającej z wyeliminowania laminatu wielowarstwowego (większa liczba opakowań wykonanych z kg); pełnej „recyklowalności” wynikającej z zastosowania jednego typu materiału, funkcjonalności wysokich właściwości mechanicznych (w tym DART). Powyższa strategia powinna umożliwić szybkie uzyskanie dużego udziału w rynku. Spółka posiada ponad 15 letnie doświadczenie w produkcji oraz sprzedaży folii z tworzyw sztucznych, będąc największym polskim producentem nieorientowanej folii PP. Sposób wprowadzenia produktu na rynek w prowadzonej działalności (strategia wdrożenia) oraz wykorzystywanie do tego zasobów jest realistyczne i uprawdopodobnia sukces ekonomiczny.

6 Wnioski końcowe

6.1 Wnioski poznawcze

1. Wykazano, że istnieje możliwość wytworzenia wielowarstwowej folii polipropylenowej technologią wylewania (CAST) pozwalającą na uzyskanie podwyższonych właściwości mechanicznych folii, zwłaszcza w niskich temperaturach.
2. Stwierdzono, że dodanie modyfikatora COHERE do receptury kompozycji produkcyjnej folii CAST PP pozwala na uzyskanie jej podwyższonych właściwości mechanicznych.
3. Potwierdzono możliwość zastosowania polipropylenu pochodzącego z recyklingu folii do produkcji folii CAST PP przy zachowaniu jej właściwości wytrzymałościowych i barierowych, jak dla oryginalnych folii.
4. Wykazano, że dodatek bio-węgla do wylewanej folii polipropylenowej CAST PP może być w niektórych zastosowaniach alternatywnym napelniaczem w stosunku do kredy wykorzystywanej obecnie do jej modyfikacji.

6.2 Wnioski użytkowe

1. Przeprowadzone w ramach doktoratu badania potwierdziły możliwość wytworzenia wielowarstwowej prototypu CastfolPP XP002 folii polipropylenowej technologią wylewania (CAST) umożliwiającą uzyskanie podwyższonych właściwości mechanicznych folii, zwłaszcza w niskich temperaturach.
2. Uzyskano folię CAST PP o wysokiej udarności w ujemnych temperaturach poprzez jej modyfikację elastomerem nadającym się do procesu wylewania, co stanowi istotną nowość prowadzonych badań i nie było raportowane wcześniej w stanie techniki.
3. Opracowano receptury folii polipropylenowej w zakresie grubości od 25 do 40 mikrometrów o znacząco podwyższonych właściwościach mechanicznych w niskich temperaturach, w stosunku do folii aktualnie dostępnych na rynku.
4. Wdrożono do praktyki przemysłowej prototyp folii CastfolPP XP002 na bazie dodatku Cohere. Dokumentacja techniczna prototypu zawiera:
 - Recepturę (*Tab. 5.6 Skład recepturowy prototypów folii PP XP002*),
 - Specyfikacje techniczne surowców (*Załącznik 1*),
 - Kartę technologiczną (*Załącznik nr 4 oraz Rys. 5.29. Karta technologiczna wyrobu o indeksie KT/CASTfolPP XP002*),
 - Specyfikację techniczną folii (*Załącznik nr 5 oraz Rys. 5.30 Specyfikacja Techniczna folii XP002*).

- Deklarację do kontaktu z żywnością (*Rys. 5.31 Deklaracja Zgodności folii CastfolPP XP002.*) na bazie badań w laboratorium badawczym Hamilton (Załącznik 2).

W związku z powyższym należy stwierdzić, że zrealizowano *główny cel pracy doktorskiej*, a mianowicie opracowano i wdrożono w zakładzie firmy Eurocast technologię produkcji trójwarstwowej folii polipropylenowej typu CAST o podwyższonych właściwościach mechanicznych, zwłaszcza w niskich temperaturach.

7 Kierunki dalszych badań

Kierunki dalszych badań zarówno naukowych, jak i wdrożeniowych:

1. Ocena możliwości implementacji opracowanej technologii wytwarzania trójwarstwowej folii polipropylenowej CAST PP z dodatkiem modyfikatorów i/lub regranulatów do technologii produkcji folii pięcio-warstwowej.
2. Porównanie technologii wytwarzania trójwarstwowej i pięciowarstwowej folii CAST PP wraz z weryfikacją jej wpływu na cechy wytrzymałościowe oraz właściwości funkcjonalne produkowanej folii PP.
3. Wyznaczanie kompleksowych charakterystyk procesów recyklingu trój- i pięciowarstwowych folii CAST PP.
4. Badania modyfikacji polipropylenu z wykorzystaniem innych grup modyfikatorów oraz przeprowadzenie analizy ich wpływu nie tylko na właściwości mechaniczne ale także na właściwości wizualne produktów (folii CAST PP i wyrobów wtryskowych).
5. Rozszerzenie prac na liniach produkcyjnych obejmujące analizę wpływu temperatury przetwórstwa sporządzonych mieszanin polipropylenowych na właściwości wytrzymałościowe i funkcjonalne folii CAST PP.

Bibliografia:

1. Ncube, L.K.; Ude, A.U.; Ogunmuyiwa, E.N.; Zulkifli, R.; Beas, I.N. An Overview of Plastic Waste Generation and Management in Food Packaging Industries. *Recycling* **2021**, *6*, 12, doi:10.3390/recycling6010012.
2. Kaiser, K.; Schmid, M.; Schlummer, M. Recycling of Polymer-Based Multilayer Packaging: A Review. *Recycling* **2017**, *3*, 1, doi:10.3390/recycling3010001.
3. Scarfato, P.; Di Maio, L.; Garofalo, E.; Incarnato, L. Three-layered coextruded CAST films based on conventional and metallocene poly(ethylene/ α -olefin) copolymers. *J. Plast. Film Sheeting* **2014**, *30*, 284–299, doi:10.1177/8756087913501674.
4. Boone, J.; Lox, F.; Pottie, S. Deficiencies of polypropylene in its use as a food-packaging material — a review. *Packag. Technol. Sci.* **1993**, *6*, 277–281, doi:10.1002/pts.2770060508.
5. Karabegović, E.; Đuzelić, R. The Optimization of Thermoforming Process Parameters in the Packaging of Medical Products. *Adv. Technol. Mater.* **2019**, *44*, 21–24, doi:10.24867/ATM-2019-2-004.
6. Dobrucka, R.; Przekop, R. New perspectives in active and intelligent food packaging. *J. Food Process. Preserv.* **2019**, *43*, doi:10.1111/jfpp.14194.
7. Liu, Z.; Li, J.; Liu, X. Novel Functionalized BN Nanosheets/Epoxy Composites with Advanced Thermal Conductivity and Mechanical Properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 6503–6515, doi:10.1021/acsami.9b21467.
8. Gond, R.K.; Gupta, M.K. Development and Characterization of PLA-Based Green Nanocomposite Films for Sustainable Packaging Applications. *J. Nat. Fibers* **2022**, 1–13, doi:10.1080/15440478.2022.2133057.
9. Reichert, A.A.; Sá, M.R.; CASTilhos de Freitas, T.; Barbosa, R.; Alves, T.S.; Backes, E.H.; Alano, J.H.; Oliveira, A.D. Barrier, Mechanical and Morphological Properties of Biodegradable Films Based on Corn Starch Incorporated with Cellulose Obtained from Pineapple Crowns. *J. Nat. Fibers* **2021**, 1–14, doi:10.1080/15440478.2021.1964140.
10. Chen, Y.; Xie, B.; Long, J.; Kuang, Y.; Chen, X.; Hou, M.; Gao, J.; Zhou, S.; Fan, B.; He, Y.; et al. Interfacial Laser-Induced Graphene Enabling High-Performance Liquid–Solid Triboelectric Nanogenerator. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2104290, doi:10.1002/adma.202104290.
11. Plastics-the Facts 2021 Available online: <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2021/>.
12. Schmidt, J.; Grau, L.; Auer, M.; Maletz, R.; Woidasky, J. Multilayer Packaging in a Circular Economy. *Polymers (Basel)*. **2022**, *14*, 1825, doi:10.3390/polym14091825.

13. Hisham A. Maddah Polypropylene as a Promising Plastic: A Review. *Am. J. Polym. Sci.* **2016**, doi:10.5923/j.ajps.20160601.01.
14. Specification, E.P. * EP001439957B1 *. **2005**, 99, 1–9.
15. Rytöluoto, I.; Niittymäki, M.; Seri, P.; Naderiallaf, H.; Lahti, K.; Saarimäki, E.; Flyktman, T.; Paajanen, M. Biaxially oriented silica–polypropylene nanocomposites for HVDC film capacitors: morphology-dielectric property relationships, and critical evaluation of the current progress and limitations. *J. Mater. Chem. A* **2022**, 10, 3025–3043, doi:10.1039/D1TA10336A.
16. Alsabri, A.; Tahir, F.; Al-Ghamdi, S.G. Environmental impacts of polypropylene (PP) production and prospects of its recycling in the GCC region. *Mater. Today Proc.* **2022**, 56, 2245–2251, doi:10.1016/j.matpr.2021.11.574.
17. Horváth, Z.; Menyhárd, A.; Doshev, P.; Gahleitner, M.; Vörös, G.; Varga, J.; Pukánszky, B. Effect of the Molecular Structure of the Polymer and Nucleation on the Optical Properties of Polypropylene Homo- and Copolymers. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 7456–7463, doi:10.1021/am5008535.
18. Manjula, B.; Reddy, A.B.; Sadiku, E.R.; Sivanjineyulu, V.; Molelekwa, G.F.; Jayaramudu, J.; Raj Kumar, K. Use of polyolefins in hygienic applications. In *Polyolefin Fibres*; Elsevier, 2017; pp. 539–560.
19. Kupolati, W.K.; Sadiku, E.R.; Ibrahim, I.D.; Adeboje, A.O.; Kambole, C.; Ojo, O.O.S.; Eze, A.A.; Paige-Green, P.; Ndambuki, J.M. The use of polyolefins in geotextiles and engineering applications. In *Polyolefin Fibres*; Elsevier, 2017; pp. 497–516.
20. Hahladakis, J.N.; Iacovidou, E. Closing the loop on plastic packaging materials: What is quality and how does it affect their circularity? *Sci. Total Environ.* **2018**, 630, 1394–1400, doi:10.1016/j.scitotenv.2018.02.330.
21. Bauer, A.-S.; Tacker, M.; Uysal-Unalan, I.; Cruz, R.M.S.; Varzakas, T.; Krauter, V. Recyclability and Redesign Challenges in Multilayer Flexible Food Packaging—A Review. *Foods* **2021**, 10, 2702, doi:10.3390/foods10112702.
22. Chikhalikar, K.; Banik, S.; Azad, L.B.; Jadhav, K.; Mahajan, S.; Ahmad, Z.; Kulkarni, S.; Gupta, S.; Doshi, P.; Pol, H.; et al. Extrusion film CASTing of long chain branched polypropylene. *Polym. Eng. Sci.* **2015**, 55, 1977–1987, doi:10.1002/pen.24039.
23. Di Sacco, F.; Gahleitner, M.; Wang, J.; Portale, G. Systematic Investigation on the Structure-Property Relationship in Isotactic Polypropylene Films Processed via CAST Film Extrusion. *Polymers (Basel)*. **2020**, 12, 1636, doi:10.3390/polym12081636.

24. Cabrera, G.; Li, J.; Maazouz, A.; Lamnawar, K. A Journey from Processing to Recycling of Multilayer Waste Films: A Review of Main Challenges and Prospects. *Polymers (Basel)*. **2022**, *14*, 2319, doi:10.3390/polym14122319.
25. Wu, F.; Misra, M.; Mohanty, A.K. Challenges and new opportunities on barrier performance of biodegradable polymers for sustainable packaging. *Prog. Polym. Sci.* **2021**, *117*, 101395, doi:10.1016/j.progpolymsci.2021.101395.
26. Nguyen, H.-L.; Tran, T.H.; Hao, L.T.; Jeon, H.; Koo, J.M.; Shin, G.; Hwang, D.S.; Hwang, S.Y.; Park, J.; Oh, D.X. Biorenewable, transparent, and oxygen/moisture barrier nanocellulose/nanochitin-based coating on polypropylene for food packaging applications. *Carbohydr. Polym.* **2021**, *271*, 118421, doi:10.1016/j.carbpol.2021.118421.
27. Resch, K.; Wallner, G.M.; Teichert, C.; Maier, G.; Gahleitner, M. Optical properties of highly transparent polypropylene CAST films: Influence of material structure, additives, and processing conditions. *Polym. Eng. Sci.* **2006**, *46*, 520–531, doi:10.1002/pen.20503.
28. Ponting, M.; Burt, T.M.; Korley, L.T.J.; Andrews, J.; Hiltner, A.; Baer, E. Gradient Multilayer Films by Forced Assembly Coextrusion. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 12111–12118, doi:10.1021/ie100321h.
29. Yang, Y.-H.; Haile, M.; Park, Y.T.; Malek, F.A.; Grunlan, J.C. Super Gas Barrier of All-Polymer Multilayer Thin Films. *Macromolecules* **2011**, *44*, 1450–1459, doi:10.1021/ma1026127.
30. Flexible Films Available online: <https://Eurocast.com.pl/en/flexible-films/>.
31. Butler, T.I.; Morris, B.A. *PE-Based Multilayer Film Structures*. In *Multilayer Flexible Packaging*; John R. Wagner, J., Ed.; 2nd ed.; Elsevier: Amsterdam, 2016; ISBN 9780323371001.
32. Morris, B.. *The science and Technology of Flexible Packaging: Multilayer Films from Resin and Process to End Use*; Andrew, W., Ed.; Elsevier: Norwich, 2017; ISBN 978-0-323-24273-8.
33. Wang, Q.; Chen, W.; Zhu, W.; McClements, D.J.; Liu, X.; Liu, F. A review of multilayer and composite films and coatings for active biodegradable packaging. *npj Sci. Food* **2022**, *6*, 18, doi:10.1038/s41538-022-00132-8.
34. Tihminlioglu, F.; Atik, İ.D.; Özen, B. Water vapor and oxygen-barrier performance of corn–zein coated polypropylene films. *J. Food Eng.* **2010**, *96*, 342–347, doi:10.1016/j.jfoodeng.2009.08.018.
35. Gaston, F.; Dupuy, N.; Marque, S.R.A.; Barbaroux, M.; Dorey, S. One year monitoring by FTIR of γ -irradiated multilayer film PE/EVOH/PE. *Radiat. Phys. Chem.* **2016**, *125*, 115–121, doi:10.1016/j.radphyschem.2016.03.010.

36. Alipour, N.; Gedde, U.W.; Hedenqvist, M.S.; Yu, S.; Roth, S.; Brüning, K.; Vieyres, A.; Schneider, K. Structure and properties of polyethylene-based and EVOH-based multilayered films with layer thicknesses of 150nm and greater. *Eur. Polym. J.* **2015**, *64*, 36–51, doi:10.1016/j.eurpolymj.2014.12.011.
37. Alizadeh Sani, M.; Maleki, M.; Eghbaljoo-Gharehgheshlaghi, H.; Khezerlou, A.; Mohammadian, E.; Liu, Q.; Jafari, S.M. Titanium dioxide nanoparticles as multifunctional surface-active materials for smart/active nanocomposite packaging films. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2022**, *300*, 102593, doi:10.1016/j.cis.2021.102593.
38. Huang, J.-Y.; Chieng, Y.Y.; Li, X.; Zhou, W. Experimental and Mathematical Assessment of Migration from Multilayer Food Packaging Containing a Novel Clay/Polymer Nanocomposite. *Food Bioprocess Technol.* **2015**, *8*, 382–393, doi:10.1007/s11947-014-1408-5.
39. Dole, P.; Voulzatis, Y.; Vitrac, O.; Reynier, A.; Hankemeier, T.; Aucejo, S.; Feigenbaum, A. Modelling of migration from multi-layers and functional barriers: Estimation of parameters. *Food Addit. Contam.* **2006**, *23*, 1038–1052, doi:10.1080/02652030600658003.
40. Paul, M.; Morris, B.; Weinhold, J.; Hausmann, K. The effect of stretching and tie layer composition on adhesion strength of multi-layered films. *J. Plast. Film Sheeting* **2022**, *38*, 351–368, doi:10.1177/87560879211063475.
41. Ghazaryan, G.; Hausmann, K.; Tervoort, T.A. Influence of solid-state biaxial orientation on the adhesion between poly(ethylene terephthalate)/tie layer/isotactic polypropylene multilayer films. *J. Polym. Sci.* **2020**, *58*, 446–454, doi:10.1002/pol.20190046.
42. Anukiruthika, T.; Sethupathy, P.; Wilson, A.; Kashampur, K.; Moses, J.A.; Anandharamakrishnan, C. Multilayer packaging: Advances in preparation techniques and emerging food applications. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* **2020**, *19*, 1156–1186, doi:10.1111/1541-4337.12556.
43. Soares, C.T. de M.; Ek, M.; Östmark, E.; Gällstedt, M.; Karlsson, S. Recycling of multi-material multilayer plastic packaging: Current trends and future scenarios. *Resour. Conserv. Recycl.* **2022**, *176*, 105905, doi:10.1016/j.resconrec.2021.105905.
44. Mastromatteo, M.; Del Nobile, M.A. A simple model to predict the oxygen transport properties of multilayer films. *J. Food Eng.* **2011**, *102*, 170–176, doi:10.1016/j.jfoodeng.2010.08.015.
45. Lazić, V.L.; Budinski-Simendić, J.; Gvozdenović, J.J.; Simendić, B. Barrier properties of coated and laminated polyolefin films for food packaging. *Acta Phys. Pol. A* **2010**, *117*, 855–858, doi:10.12693/APhysPolA.117.855.

46. Mueller, K.; Schoenweitz, C.; Langowski, H.-C. Thin Laminate Films for Barrier Packaging Application - Influence of Down Gauging and Substrate Surface Properties on the Permeation Properties. *Packag. Technol. Sci.* **2012**, *25*, 137–148, doi:10.1002/pts.966.
47. Zabihzadeh Khajavi, M.; Ebrahimi, A.; Yousefi, M.; Ahmadi, S.; Farhoodi, M.; Mirza Alizadeh, A.; Taslikh, M. Strategies for Producing Improved Oxygen Barrier Materials Appropriate for the Food Packaging Sector. *Food Eng. Rev.* **2020**, *12*, 346–363, doi:10.1007/s12393-020-09235-y.
48. Barlow, C.Y.; Morgan, D.C. Polymer film packaging for food: An environmental assessment. *Resour. Conserv. Recycl.* **2013**, *78*, 74–80, doi:10.1016/j.resconrec.2013.07.003.
49. Langowski, H.-C. Permeation of Gases and Condensable Substances through Monolayer and Multilayer Structures. In *Plastic Packaging*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany; pp. 297–347.
50. MULTILAYER FILMS (FLEXIBLE PACKAGING MATERIALS) Available online: [https://www.polymerdatabase.com/Films/Multilayer Films.html](https://www.polymerdatabase.com/Films/Multilayer%20Films.html).
51. Schmid, M.; Dallmann, K.; Bugnicourt, E.; Cordoni, D.; Wild, F.; Lazzeri, A.; Noller, K. Properties of Whey-Protein-Coated Films and Laminates as Novel Recyclable Food Packaging Materials with Excellent Barrier Properties. *Int. J. Polym. Sci.* **2012**, *2012*, 1–7, doi:10.1155/2012/562381.
52. Hong, S.-I.; Krochta, J.M. Oxygen barrier performance of whey-protein-coated plastic films as affected by temperature, relative humidity, base film and protein type. *J. Food Eng.* **2006**, *77*, 739–745, doi:10.1016/j.jfoodeng.2005.07.034.
53. Maes, C.; Luyten, W.; Herremans, G.; Peeters, R.; Carleer, R.; Buntinx, M. Recent Updates on the Barrier Properties of Ethylene Vinyl Alcohol Copolymer (EVOH): A Review. *Polym. Rev.* **2018**, *58*, 209–246, doi:10.1080/15583724.2017.1394323.
54. Lagarón, J.M.; Giménez, E.; Altava, B.; Del-Valle, V.; Gavara, R. Characterization of extruded ethylene-vinyl alcohol copolymer based barrier blends with interest in food packaging applications. *Macromol. Symp.* **2003**, *198*, 473–482, doi:10.1002/masy.200350840.
55. Kim, S.W.; Choi, H.M. Enhancement of thermal, mechanical, and barrier properties of ethylene vinyl alcohol copolymer by incorporation of graphene nanosheets. *High Perform. Polym.* **2015**, *27*, 694–704, doi:10.1177/0954008314557051.
56. Ali Dadfar, S.M.; Alemzadeh, I.; Reza Dadfar, S.M.; Vosoughi, M. Studies on the oxygen barrier and mechanical properties of low density polyethylene/organoclay nanocomposite films in

- the presence of ethylene vinyl acetate copolymer as a new type of compatibilizer. *Mater. Des.* **2011**, 32, 1806–1813, doi:10.1016/j.matdes.2010.12.028.
57. Dorey, S.; Gaston, F.; Girard-Perier, N.; Dupuy, N.; Marque, S.R.A.; Delaunay, L. Generation of O₂-Permeation Barrier during the Gamma-Irradiation of Polyethylene/Ethylene-Vinyl Alcohol/Polyethylene Multilayer Film. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, 58, 14115–14123, doi:10.1021/acs.iecr.9b02145.
 58. Zhang, G.; Lee, P.C.; Jenkins, S.; Dooley, J.; Baer, E. The effect of confined spherulite morphology of high-density polyethylene and polypropylene on their gas barrier properties in multilayered film systems. *Polymer (Guildf)*. **2014**, 55, 4521–4530, doi:10.1016/j.polymer.2014.07.009.
 59. Decker, J.J.; Meyers, K.P.; Paul, D.R.; Schiraldi, D.A.; Hiltner, A.; Nazarenko, S. Polyethylene-based nanocomposites containing organoclay: A new approach to enhance gas barrier via multilayer coextrusion and interdiffusion. *Polymer (Guildf)*. **2015**, 61, 42–54, doi:10.1016/j.polymer.2015.01.061.
 60. Sánchez-Valdes, S.; Ortega-Ortiz, H.; Ramos-de Valle, L.F.; Medellín-Rodríguez, F.J.; Guedea-Miranda, R. Mechanical and antimicrobial properties of multilayer films with a polyethylene/silver nanocomposite layer. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, NA-NA, doi:10.1002/app.29051.
 61. Ha, J.-U.; Kim, Y.-M.; Lee, D.-S. Multilayered antimicrobial polyethylene films applied to the packaging of ground beef. *Packag. Technol. Sci.* **2001**, 14, 55–62, doi:10.1002/pts.537.
 62. Marcous Arin, Rasouli Susan, A.F. Inhibition of *Staphylococcus aureus* growth in fresh calf minced meat using low density Polyethylene films package promoted by titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles. *J. Part. Sci. Technol.* **2017**, 3, 1–11, doi:10.22104/jpst.2017.451.
 63. Simal-Gandara, J.; Sarria-Vidal, M.; Koorevaar, A.; Rijk, R. Tests of potential functional barriers for laminated multilayer food packages. Part I: Low molecular weight permeants. *Food Addit. Contam.* **2000**, 17, 703–711, doi:10.1080/02652030050083222.
 64. Gholami, F.; Pakzad, L.; Behzadfar, E. Morphological, interfacial and rheological properties in multilayer polymers: A review. *Polymer (Guildf)*. **2020**, 208, 122950, doi:10.1016/j.polymer.2020.122950.
 65. Vlachopoulos, J.; Strutt, D. Rheology of Molten Polymers. In *Multilayer Flexible Packaging*; Elsevier, 2016; pp. 77–96.
 66. Zhang, J.; Lodge, T.P.; Macosko, C.W. Interfacial slip reduces polymer-polymer adhesion during coextrusion. *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*. **2006**, 50, 41–57, doi:10.1122/1.2135330.

67. Jordan, A.M.; Lee, B.; Kim, K.; Ludtke, E.; Lhost, O.; Jaffer, S.A.; Bates, F.S.; Macosko, C.W. Rheology of polymer multilayers: Slip in shear, hardening in extension. *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*. **2019**, *63*, 751–761, doi:10.1122/1.5109788.
68. Dhadwal, R.; Banik, S.; Doshi, P.; Pol, H. Effect of viscoelastic relaxation modes on stability of extrusion film CASTing process modeled using multi-mode Phan-Thien-Tanner constitutive equation. *Appl. Math. Model.* **2017**, *47*, 487–500, doi:10.1016/j.apm.2017.03.010.
69. Lin, Y.; Hiltner, A.; Baer, E. A new method for achieving nanoscale reinforcement of biaxially oriented polypropylene film. *Polymer (Guildf)*. **2010**, *51*, 4218–4224, doi:10.1016/j.polymer.2010.06.059.
70. Sadeghi, F.; Carreau, P.J. Properties of uniaxially stretched polypropylene films. *Can. J. Chem. Eng.* **2008**, *86*, 1103–1110, doi:10.1002/cjce.20109.
71. Khariwala, D.; Ling, M.; Hiltner, A.; Baer, E. Effect of the tie-layer thickness on the delamination and tensile properties of polypropylene/tie-layer/nylon 6 multilayers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *121*, 1999–2012, doi:10.1002/app.33756.
72. Agassant, J.F.; Demay, Y.; Sollogoub, C.; Silagy, D. CAST Film Extrusion. *Int. Polym. Process.* **2005**, *20*, 136–148, doi:10.3139/217.1874.
73. Anderson, P.D.; Dooley, J.; Meijer, H.E.H. Viscoelastic Effects in Multilayer Polymer Extrusion. *Appl. Rheol.* **2006**, *16*, 198–205, doi:10.1515/arh-2006-0014.
74. Langhe, D.; Ponting, M. *Manufacturing and Novel Applications of Multilayer Polymer Films*; 2016; ISBN 9780323371254.
75. Mount, E.M. *Coextrusion Equipment for Multilayer Flat Films and Sheets*; Elsevier Inc., 2016; ISBN 9780323371001.
76. Kostic, M.M.; Reifschneider, L.G. Extrusion Die Design. *Encycl. Chem. Process.* **2006**, 633–649, doi:10.1081/E-ECHP-120039324.
77. Wagner, J.R. *Blown Film, CAST Film, and Lamination Processes*; Elsevier Inc., 2016; ISBN 9780323371001.
78. Calhoun, A. Polypropylene. *Multilayer Flex. Packag. Second Ed.* **2016**, 35–45, doi:10.1016/B978-0-323-37100-1.00003-X.
79. Pielichowski K, N.J. *Thermal degradation of polymeric materials*; Rapra Technology: Shrewsbury, United Kingdom, 2005; ISBN 1-85957-498-X.
80. Ponting, M.; Hiltner, A.; Baer, E. Polymer Nanostructures by Forced Assembly: Process, Structure, and Properties. *Macromol. Symp.* **2010**, *294*, 19–32, doi:10.1002/masy.201050803.

81. Li, Z.; Olah, A.; Baer, E. Micro- and nano-layered processing of new polymeric systems. *Prog. Polym. Sci.* **2020**, *102*, 101210, doi:10.1016/j.progpolymsci.2020.101210.
82. Khan, J.G; Dalu, R.S; Gadekar, S.. Defects in Extrusion Process and Their. *Int. J. Mech. Eng. Robot. Res.* **2014**, *3*.
83. Lamberti, G.; Titomanlio, G. Width distribution along draw direction in the film CASTing process. *Proc. PPS15* **1999**.
84. Canning, K.; Co, A. EDGE EFFECTS IN FILM CASTING OF MOLTEN POLYMERS. *J. Plast. Film Sheeting* **2000**, *16*, 188–203, doi:10.1177/875608700772677553.
85. Lithner, D.; Larsson, Å.; Dave, G. Environmental and health hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition. *Sci. Total Environ.* **2011**, *409*, 3309–3324, doi:10.1016/j.scitotenv.2011.04.038.
86. Walker, T.W.; Frelka, N.; Shen, Z.; Chew, A.K.; Banick, J.; Grey, S.; Kim, M.S.; Dumesic, J.A.; Van Lehn, R.C.; Huber, G.W. Recycling of multilayer plastic packaging materials by solvent-targeted recovery and precipitation. *Sci. Adv.* **2020**, *6*, 1–10, doi:10.1126/sciadv.aba7599.
87. Caner, C.; Harte, B. Effect of high-pressure processing on the migration of antioxidant Irganox 1076 from polypropylene film into a food simulant. *J. Sci. Food Agric.* **2005**, *85*, 39–46, doi:10.1002/jsfa.1935.
88. Sun, C.; Zhang, D.; Wadsworth, L.C. Corona treatment of polyolefin films - a review. *Adv. Polym. Technol.* **1999**, *18*, 171–180, doi:10.1002/(SICI)1098-2329(199922)18:2<171::AID-ADV6>3.0.CO;2-8.
89. Botkin, J.H. The stabilization of polypropylene & TPO: An overview. *Soc. Plast. Eng. - 14th-Annual SPE TPO Automot. Eng. Polyolefins Conf.* **2012**.
90. Bensaad, F.; Belhaneche-Bensemra, N. Effects of calcium stearate as pro-oxidant agent on the natural aging of polypropylene. *J. Polym. Eng.* **2018**, *38*, 715–721, doi:10.1515/polyeng-2017-0391.
91. Mandal, D.K.; Bhunia, H.; Bajpai, P.K.; Kumar, A.; Madhu, G.; Nando, G.B. Biodegradation of Pro-oxidant Filled Polypropylene Films and Evaluation of the Ecotoxicological Impact. *J. Polym. Environ.* **2018**, *26*, 1061–1071, doi:10.1007/s10924-017-1016-3.
92. Khelassi, A.; Belhaneche-Bensemra, N. Investigation of pro-oxidant agents' effects on the ageing of polypropylene bags. *Int. J. Environ. Stud.* **2020**, *77*, 264–274, doi:10.1080/00207233.2020.1727231.

93. Zatloukal, M.; de Witte, J.; Lavallée, C.; Saha, P. Investigation of PPA interactions with polymer melts in single layer extrusion and coextrusion flows. *Plast. Rubber Compos.* **2007**, *36*, 248–253, doi:10.1179/174328907X191468.
94. Wypych, G. *Handbook of Antiblocking, Release, and Slip Additives*; Elsevier: Canada, 2021; ISBN 978-1-927885-77-2.
95. Chen, J.; Li, J.; Hu, T.; Walther, B. Fundamental study of erucamide used as a slip agent. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **2007**, *25*, 886–892, doi:10.1116/1.2749523.
96. Liauw, C.M.; Childs, A.; Allen, N.S.; Edge, M.; Franklin, K.R.; Collopy, D.G. Effect of interactions between stabilisers and silica used for anti-blocking applications on UV and thermal stability of polyolefin film. 2. Degradation studies. *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, *65*, 207–215, doi:10.1016/S0141-3910(99)00006-3.
97. Zilles, J.U. Anti-block Additives. In *Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2016; pp. 1–13.
98. Quijada-Garrido, I.; Barrales-Rienda, J.M.; Espinoza, L.A.; Fierro, J.L.G. Desorption of Erucamide Vapor in Vacuum from Erucamide/Isotactic Polypropylene Films. *Macromolecules* **1996**, *29*, 8791–8797, doi:10.1021/ma961065i.
99. Wakabayashi, M.; Kohno, T.; Tanaka, Y.; Kanai, T. Study on the Bleeding Mechanism of Slip Agents in a Polypropylene Film using Molecular Dynamics. *Int. Polym. Process.* **2009**, *24*, 133–139, doi:10.3139/217.2211.
100. Crosby, C.R.; Chatterjee, A.M. Effect of Formulation Parameters on Optical and Frictional Properties of Tubular Water Quenched Polypropylene Films. *J. Plast. Film Sheeting* **2001**, *17*, 128–151, doi:10.1106/0MHD-W8MR-TUB6-12QP.
101. Hahladakis, J.N.; Velis, C.A.; Weber, R.; Iacovidou, E.; Purnell, P. An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. *J. Hazard. Mater.* **2018**, *344*, 179–199, doi:10.1016/j.jhazmat.2017.10.014.
102. Moretto, H.-H.; Schulze, M.; Wagner, G. Silicones. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2000.
103. Yilgor, E.; Yilgor, I.; Suzer, S. Modification of polyolefins with silicone copolymers. I. Processing behavior and surface characterization of PP and HDPE blended with silicone copolymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *83*, 1625–1634, doi:10.1002/app.10066.

104. Essche, G. van; And, T.K.; Schmidt, A. NEW HIGHLY EFFICIENT SILICA ANTI-BLOCKING AIDS FOR PE AND PP FILMS. *J. Plast. Film Sheeting* **2000**, *16*, 155–168, doi:10.1106/AKBB-0EVN-UC1N-PHYF.
105. SPHERILEX® - next generation antiblocking agents for polymer films Available online: <https://www.l-i.co.uk/blog/blog-archive/spherilex-antiblocking-agents-polymer-films>.
106. Espinosa, K.; CASTillo, L.A.; Barbosa, S.E. Polypropylene/talc nanocomposites films as low-cost barrier materials for food packaging. In *Food Packaging*; Elsevier, 2017; pp. 603–636.
107. Espinosa, K.R.; CASTillo, L.A.; Barbosa, S.E. Blown nanocomposite films from polypropylene and talc. Influence of talc nanoparticles on biaxial properties. *Mater. Des.* **2016**, *111*, 25–35, doi:10.1016/j.matdes.2016.08.045.
108. Świetlicki, M.; Chocyk, D.; Klepka, T.; Prószyński, A.; Kwaśniewska, A.; Borc, J.; Gładyszewski, G. The Structure and Mechanical Properties of the Surface Layer of Polypropylene Polymers with Talc Additions. *Materials (Basel)*. **2020**, *13*, 698, doi:10.3390/ma13030698.
109. Antioxidant Masterbatch for Polymer Stabilization Available online: <https://www.ampacet.com/faqs/use-of-antioxidant-masterbatch/>.
110. https://virteomdevcdn.blob.core.windows.net/site-aessesd-com/uploaded_media/aessesd_com/TDS/fineblend/TDS_CMG5701_EN_1556049481.pdf (dostęp 10.07.2023).
111. <https://www.fineblend.com.cn/uploadfile/2020/0508/20200508104038488.pdf>. (dostęp 10.08.2023).
112. Vladislavljević G. T, Shimizu M., Nakashima T., „Production of multiple emulsions for drug delivery systems by repeated SPG membrane homogenization: Influence of mean pore size, interfacial tension and continuous phase viscosity”, *Journal of Membrane Science*, j. angielski, t. 284, nr 1–2, s. 373–383, lis. 2006, doi: 10.1016/j.memsci.2006.08.003
113. Białas W., Leśniak D., Czerniak, A., Kubiak, P. (2013). „Zastosowanie polipropylenowych membran mikrofiltracyjnych do otrzymywania emulsji" w;ABiD, 2013 s.167-171.”

114. Szlezyngier W., Brzozowski Z., „Tworzywa Sztuczne”, Wydawnictwo Oświatowe FOSZE: t.1.Rzeszów 2012.
115. [https://envisense.eu/2-nasza-oferta/4-kolorymetry-spektrofotometry-mierniki - koloru/kolorymetry-mierniki-barwy/17/nr145-kolorymetr-pomiar-barwy.html](https://envisense.eu/2-nasza-oferta/4-kolorymetry-spektrofotometry-mierniki-koloru/kolorymetry-mierniki-barwy/17/nr145-kolorymetr-pomiar-barwy.html). data dostępu (24.07.2023).
116. Behazin, Ehsan; Misra, Manjusri; Mohanty, Amar K. Compatibilization of toughened polypropylene/biocarbon biocomposites: A full factorial design optimization of mechanical properties. *Polymer Testing*, 2017, 61: 364-372.
117. Wang, Tao, et al. Sustainable carbonaceous biofiller from miscanthus: Size reduction, characterization, and potential bio-composites applications. *BioResources*, 2018, 13.2: 3720-3739.
118. Abdelwahab, Mohamed A., et al. Injection molded novel biocomposites from polypropylene and sustainable biocarbon. *Molecules*, 2019, 24.22: 4026..
119. Watt, Ethan, et al. Hybrid biocomposites from polypropylene, sustainable biocarbon and graphene nanoplatelets. *Scientific reports*, 2020, 10.1: 1-13.
120. Vaňharová, Ludmila, et al. Environmentally friendly polymeric films based on biocarbon, synthetic zeolite and PVP for agricultural chemistry. *Polymer Bulletin*, 2021, 1-28.
121. Zhang, Qingfa, et al. Temperature varied biochar as a reinforcing filler for high-density polyethylene composites. *Composites part b: engineering*, 2019, 175: 107151.
122. Jasim, Saif Mohammed; ALI, Nadia Abbas. Properties characterization of plasticized polylactic acid/Biochar (bio carbon) nano-composites for antistatic packaging. *Iraqi J. Phys*, 2019, 17: 13-26.
123. Andrzejewski J., Aniśko J., Szulc J. A comparative study of biocarbon reinforced polyoxymethylene and polyamide: materials performance and durability. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* - 2022, vol. 152, s. 106715-1-106715-14, doi: 10.1016/j.compositesa.2021.106715
124. PN-C-89034:1968 - Tworzywa sztuczne - Oznaczanie cech wytrzymałościowych przy statycznym rozciąganiu
125. <https://www.zwickroell.com/products/pre-owned-market/pre-owned-z10-allroundline-10-kn/>, dostęp: 21.06.2022r.
126. <https://www.directindustry.com/prod/netzsch-geraetebau-gmbh/product-39926-363407.html> dostęp: 21.06.2022r.

127. PN-EN ISO 11357-1:2016-11 Tworzywa sztuczne – Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) – Część 1: Zasady ogólne
128. http://alfachem.pl/upload/folder_alfachem_wagi.pdf,
dostęp: 21.06.2022r.
129. Van Krevelen, D. W., & Te Nijenhuis, K. (2009). Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions. Elsevier.
130. https://www.no-regime.com/ru-pl/wiki/CIELAB_color_space,
dostęp: 21.06.2022r.
131. Alghyamah, A. A., Elnour, A. Y., Shaikh, H., Haider, S., Poulouse, A. M., Al- Zahrani, S. M. & Park, S. Y. (2021). Biochar/polypropylene composites: A study on the effect of pyrolysis temperature on crystallization kinetics, crystalline structure, and thermal stability. Journal of King Saud University-Science, 33(4), 101409.

Streszczenie

Niniejsza rozprawa doktorska opisuje zagadnienia z zakresu technologii wytwarzania wylewanych wielowarstwowych folii PP (CAST PP) oraz doboru odpowiednich modyfikatorów celem poprawy ich właściwości mechanicznych w niskich temperaturach (-20°C) w porównaniu do standardowej folii CAST PP. Podzielona została na dwie główne części badawczą i wdrożeniową. Pierwsza z nich obejmuje 4 rozdziały: Pierwszy z nich - wprowadzenie, przedstawia pokrótce polipropylen jako materiał opakowaniowy, opisuje metody produkcji folii wylewanych z tworzyw sztucznych oraz pokazuje główne problemy technologiczne w produkcji wielowarstwowych folii na bazie poliolefin. W rozdziale 3 przedstawiono cele, tezy i zakres pracy. Rozdział 4 to opis prac badawczych, które obejmowały trzy główne obszary: (1) Analizę wpływu ilości modyfikatora na właściwości folii CAST PP, (2) Analizę możliwości zastosowania wtórnego PP i ocena jego wpływu na właściwości folii CAST PP, (3) Określenie wpływu dodatku bio-węgla na właściwości folii CAST PP. Kolejny 5 rozdział rozprawy doktorskiej obejmuje część wdrożeniową doktoratu i przedstawia przygotowania do procesu wdrożenia modyfikowanej folii CAST PP, wykorzystywane materiały, opis linii technologicznej i jej wstępne parametry pracy. Zawiera on także opis technologii wytworzenia prototypu folii CAST PP ze zdefiniowaną zawartością modyfikatora i ewentualnych napelnaczy. Ponadto prezentuje sporządzoną dokumentację techniczną i technologiczną oraz uzyskane certyfikaty. Rozdział ten zawiera również opinie klientów na temat nowego typu folii CAST PP. W rozdziale 6 pracy przedstawiono wnioski końcowe (poznawcze i użytkowe) a w rozdziale 7 dalsze kierunki badań. Ponadto rozprawa doktorska zawiera: spis treści oraz bibliografię, streszczenie w języku polskim i angielskim a także 5 załączników.

Celami niniejszej rozprawy doktorskiej było opracowanie udoskonalonej technologii produkcji folii CAST PP pozwalającej na wytwarzanie minimum trójwarstwowej folii polipropylenowej o wysokiej udurowalności w ujemnych temperaturach (-20°C) poprzez jej modyfikację elastomerami lub elastomerami nadającymi się do procesu wylewania oraz opracowanie receptury folii polipropylenowej w zakresie grubości 25–40 mikrometrów o znacząco podwyższonych właściwościach mechanicznych w niskich temperaturach, w stosunku do folii PP aktualnie dostępnych na rynku. Postawiona hipoteza badawcza zakładała, że istnieje możliwość wytworzenia wielowarstwowej folii polipropylenowej technologią wylewania (CAST) umożliwiającą uzyskanie podwyższonych właściwości mechanicznych folii, zwłaszcza w niskich temperaturach. Przeprowadzone w ramach doktoratu badania umożliwiły wytworzenie prototypu wielowarstwowej folii polipropylenowej CastfolPP XP002 technologią wylewania (CAST) o podwyższonej

udarności w niskich temperaturach. Uzyskano ją poprzez modyfikację elastomerem nadającym się do procesu wylewania. Ponadto opracowano receptury folii polipropylenowej w zakresie grubości od 25 do 40 mikrometrów o znacząco podwyższonych właściwościach mechanicznych w niskich temperaturach, w stosunku do folii aktualnie dostępnych na rynku. Uzyskane rezultaty prac umożliwiły wdrożenie do praktyki przemysłowej prototyp folii CastfolPP XP002 na bazie dodatku COHERE co pozwala stwierdzić, że powyższa Hipoteza została potwierdzona. Przeprowadzone badania pozwoliły na wykazanie, że dodanie modyfikatora COHERE do receptury kompozycji produkcyjnej folii CAST PP pozwala na uzyskanie jej podwyższonych właściwości mechanicznych. Potwierdzono ponadto możliwość zastosowania wtórnego polipropylenu do produkcji folii CAST PP przy zachowaniu jej właściwości wytrzymałościowych i barierowych, jak dla oryginalnych folii. Wykazano również, że dodatek - do wylewanej folii polipropylenowej CAST PP może być w niektórych zastosowaniach alternatywnym napelniaczem w stosunku do kredy wykorzystywanej obecnie do jej modyfikacji.

W ramach prac wdrożeniowych przygotowano skład recepturowy, dokumentację technologiczną i techniczną folii CAST PP, uzyskano wymagane certyfikaty oraz wykonano z pozytywnym wynikiem testy u klientów. Opracowane w ramach doktoratu rozwiązania umożliwiają wytwarzanie znacząco ulepszonych wielowarstwowych folii CAST PP, głównie dla przemysłu opakowaniowego. Wykonane w ramach niniejszego doktoratu wdrożeniowe prace pozwoliły także na stworzenie unikalnej w skali świata wiedzy technicznej, którą firma Eurocast będzie mogła implementować w zastosowaniach praktycznych zarówno na polskim, jak i europejskim rynku produkcji wielowarstwowych folii CAST PP. Opracowana i wdrożona w ramach doktoratu wdrożeniowego folia CastfolPP XP002 jest produktem, który spółka dostarczać będzie na rynki w całej Europie do produkcji głównie woreczków typu „wicket”, ulepszonym zarówno pod względem mechanicznym oraz materiałochłonnym. Wytwarzając folię o dużo mniejszej grubości dajemy możliwość znacznego zmniejszenia wagi opakowania oraz zwiększenia wydajności produkcji. Folia CastfolPP XP002 wpisuje się również w grupę folii do produkcji woreczków do pakowania świeżych warzyw i owoców na pionowych automatach pakujących. Jest to bardzo wymagająca aplikacja pod względem wytrzymałości mechanicznej. Powyżej wspomniana folia idealnie nadaje się na te zastosowanie, bo dzięki niej możliwe będzie zmniejszenie grubości opakowania co obecnie jest niemożliwe ze względu na obniżoną odporność mechaniczną. Taka oszczędność jest doskonałym rozwiązaniem zgodnym z aktualnymi trendami rynkowymi dążącymi do zmniejszenia wagi opakowań.

Abstract

This doctoral dissertation describes issues related to the technology of manufacturing multilayer PP CAST films (CAST PP) and the selection of appropriate modifiers to improve their mechanical properties at low temperatures (-20°C) compared to standard CAST PP film. It is divided into two main parts: research and implementation. The first one includes 4 chapters: The first one - introduction, briefly presents polypropylene as a packaging material, describes the methods of manufacturing CAST films from plastics and shows the main technological problems in the production of multilayer films based on polyolefins. Chapter 3 presents the objectives, theses and scope of the work. Chapter 4 is a description of research work, which covered three main areas: (1) Analysis of the effect of the amount of modifier on the properties of CAST PP film, (2) Analysis of the possibility of using secondary PP and assessment of its effect on the properties of CAST PP film, (3) Determination of the effect of biochar addition on the properties of CAST PP film. The next 5th chapter of the doctoral dissertation covers the implementation part of the doctorate and presents preparations for the implementation process of the modified CAST PP film, the materials used, a description of the technological line and its initial operating parameters. It also contains a description of the technology for producing a prototype of the CAST PP film with a defined content of the modifier and possible fillers. In addition, it presents the prepared technical and technological documentation and the obtained certificates. This chapter also contains customer opinions on the new type of CAST PP film. Chapter 6 of the work presents the final conclusions (cognitive and utilitarian) and Chapter 7 presents further directions of research. In addition, the doctoral dissertation contains: a table of contents and a bibliography, a summary in Polish and English as well as 5 annexes.

The objectives of this doctoral dissertation were to develop an improved technology for the production of CAST PP film, which allows for the production of a minimum of three-layer polypropylene film with high impact strength at negative temperatures (-20°C) by modifying it with plastomers or elastomers suitable for the CASTing process, and to develop a recipe for a polypropylene film in the thickness range of 25–40 micrometers with significantly improved mechanical properties at low temperatures, compared to the PP films currently available on the market. The research hypothesis assumed that it is possible to produce a multilayer polypropylene film using CASTing technology that allows for obtaining improved mechanical properties of the film, especially at low temperatures. The research conducted as part of the doctoral dissertation enabled the production of a prototype of a multilayer polypropylene film CastfolPP XP002 using CASTing technology with increased impact strength at low temperatures. It was obtained by

modifying it with an elastomer suitable for the CASTing process. In addition, polypropylene film recipes were developed in the thickness range from 25 to 40 micrometers with significantly improved mechanical properties at low temperatures, compared to the films currently available on the market. The obtained results of the work allowed the implementation of the CastfolPP XP002 film prototype based on the COHERE additive into industrial practice, which allows us to state that the above Hypothesis has been confirmed. The conducted studies allowed to demonstrate that adding the COHERE modifier to the production composition recipe of the CAST PP film allows to obtain its improved mechanical properties. In addition, the possibility of using secondary polypropylene for the production of CAST PP film was confirmed, while maintaining its strength and barrier properties, as for the original films. It was also shown that the addition of biochar to the CAST polypropylene film may be an alternative filler in some applications in relation to chalk currently used for its modification.

As part of the implementation work, the recipe composition, technological and technical documentation of the CAST PP film were prepared, the required certificates were obtained and tests were carried out with positive results at customers. The solutions developed as part of the doctorate enable the production of significantly improved multilayer CAST PP films, mainly for the packaging industry. The work carried out as part of this implementation doctorate also allowed the creation of unique technical knowledge on a global scale, which Eurocast will be able to implement in practical applications both on the Polish and European market for the production of multilayer CAST PP films. The CastfolPP XP002 film developed and implemented as part of the implementation doctorate is a product that the company will supply to markets throughout Europe for the production of mainly "wicket" type bags, improved both in terms of mechanics and material consumption. By producing a film of much lower thickness, we make it possible to significantly reduce the weight of the packaging and increase production efficiency. The CastfolPP XP002 film also fits into the group of films for the production of bags for packaging fresh vegetables and fruits on vertical packaging machines. This is a very demanding application in terms of mechanical strength. The developed and implemented film is ideally suited for this application, because it will allow for a reduction in the thickness of the packaging, which is currently impossible due to reduced mechanical resistance. Such savings are an excellent solution in line with current market trends aimed at reducing the weight of packaging.

Spis Rysunków

<i>Rys. 2.1 Blok zasilający o różnych geometriach: (a) Trójwarstwowy blok zasilający Dow z segmentowymi płytami przepływowymi; (b) Pięciowarstwowy regulowany blok zasilający łopatkowy Cloeren [75].</i>	<i>19</i>
<i>Rys. 2.2 Schemat przemysłowej linii do wytłaczania trójwarstwowych folii polipropylenowych.</i>	<i>20</i>
<i>Rys. 2.3 Przemysłowa linia do wytłaczania trójwarstwowej wylewanej folii polipropylenowej.</i>	<i>21</i>
<i>Rys. 2.4 Układ wytłaczarek linii do wytwarzania trójwarstwowej folii polipropylenowej.</i>	<i>21</i>
<i>Rys. 2.5 Układ odbioru rolek z nawijarką.</i>	<i>22</i>
<i>Rys. 2.6 a) Dwuskładnikowy układ wielowarstwowy składający się z wytłaczarek, pomp, bloku zasilającego, matryc powielających, wytłaczarek warstwy powierzchniowej i dyszy wyjściowej. b) Schematyczna ilustracja powielania warstw poprzez cięcie, rozprowadzanie i ponowne łączenie strumienia stopu [80].</i>	<i>23</i>
<i>Rys. 2.7. Wyposażenie linii do wytłaczania: (a) mierniki grubości, (b) szpilki elektrostatyczne.</i>	<i>24</i>
<i>Rys. 2.8 Typowe wady mechaniczne występujące podczas wytłaczania, takie jak: (a) zagniecenia, (b) fałdy na krawędziach rolki.</i>	<i>25</i>
<i>Rys. 2.9 (a) Zarysowania na folii, (b) Niestabilności w procesie wytłaczania.</i>	<i>26</i>
<i>Rys. 4.1 Zamglenie wytworzonych próbek folii PP</i>	<i>35</i>
<i>Rys. 4.2 Połysek wytworzonych próbek folii PP.</i>	<i>35</i>
<i>Rys. 4.3 Wytrzymałość na rozciąganie wytworzonych próbek folii PP.</i>	<i>35</i>
<i>Rys. 4.4 Wydłużenie przy zerwaniu wytworzonych próbek folii PP</i>	<i>35</i>
<i>Rys. 4.5 DART wytworzonych próbek folii PP.</i>	<i>35</i>
<i>Rys. 4.6 Trzy różne typy wykorzystanych w badaniach odpadów foliowych:</i>	<i>37</i>
<i>Rys. 4.7 Schemat przeprowadzonego doświadczenia.</i>	<i>39</i>
<i>Rys. 4.8 Przemiał folii po procesie mielenia w młynie. (a) Folia 1, (b) Folia 2, (c) Folia 3.</i>	<i>39</i>
<i>Rys. 4.9 Schemat linii do produkcji folii metodą wytłaczania przez głowicę szczelinową [114]</i>	<i>44</i>
<i>Rys. 4.10 Udarność Charpy'ego z karbem dla próbek wtryskiwanych</i>	<i>49</i>
<i>Rys. 4.11 Kolor badanych próbek wtryskowych</i>	<i>50</i>
<i>Rys. 4.12 Porównanie kolorów wytworzonych próbek foliowych.</i>	<i>51</i>
<i>Rys. 4.13 Termogramy DSC dla badanych próbek - pierwsze grzanie.</i>	<i>52</i>
<i>Rys. 4.14 Termogramy DSC dla badanych próbek - pierwsze chłodzenie.</i>	<i>53</i>
<i>Rys. 4.15 Zdjęcie cząstek bio-węgla przed i po mieleniu [123]</i>	<i>58</i>
<i>Rys. 4.16 Młyn kulowy [zdj. Damian Dziadowiec]</i>	<i>58</i>
<i>Rys. 4.17 Zdjęcie SEM cząstek bio-węgla po mieleniu [zdj. Adam Piasecki]</i>	<i>59</i>

Rys. 4.18 Zdjęcie linii wylączarskiej	59
Rys. 4.19 Wylączarka Metalchem W25-30D, IMPiB	60
Rys. 4.20 Schemat blokowy przeprowadzonych badań	62
Rys. 4.21 Program badawczy DSC	64
Rys. 4.22 Wykres wytrzymałości na zerwanie w funkcji stężenia	65
Rys. 4.23 Wykres wydłużenia w funkcji stężenia modyfikatorów i prędkości rozciągania folii	66
Rys. 4.24 Krzywe przepływu ciepła w funkcji temperatury zarejestrowane podczas I grzania dla materiału PP+2 %Bio C	68
Rys. 4.25 Krzywe przepływu ciepła w funkcji temperatury zarejestrowane podczas I grzania dla materiału PP+5 %Bio C	68
Rys. 4.26 Krzywe przepływu ciepła w funkcji temperatury zarejestrowane podczas I grzania dla materiału PP+10%BioC	68
Rys. 4.27 Krzywe przepływu ciepła w funkcji temperatury zarejestrowane podczas I grzania dla materiału PP	68
Rys. 4.28 Krzywe przepływu ciepła w funkcji temperatury zarejestrowane podczas I chłodzenia dla materiału PP+2%BioC	70
Rys. 4.29 Krzywe przepływu ciepła w funkcji temperatury zarejestrowane podczas I chłodzenia dla materiału PP+5%Bio C	70
Rys. 4.30 Krzywe przepływu ciepła w funkcji temperatury zarejestrowane podczas I chłodzenia dla materiału PP+10%Bio C	70
Rys. 4.31 Krzywe przepływu ciepła w funkcji temperatury zarejestrowane podczas I chłodzenia dla materiałów PP	70
Rys. 4.32 Krzywe przepływu ciepła w funkcji temperatury zarejestrowane podczas II grzania dla materiału PP+2%BioC	71
Rys. 4.33 Krzywe przepływu ciepła w funkcji temperatury zarejestrowane podczas II grzania dla materiału PP+5%BioC	71
Rys. 4.34 Krzywe przepływu ciepła w funkcji temperatury zarejestrowane podczas II grzania dla materiału PP+10%BioC	72
Rys. 4.35 Krzywe przepływu ciepła w funkcji temperatury zarejestrowane podczas II grzania dla materiału PP	72
Rys. 4.36 Krzywe przepływu ciepła w funkcji temperatury zarejestrowane podczas I grzania dla materiału PP w formie granulatu	73

Rys. 4.37 Krzywe przepływu ciepła w funkcji temperatury zarejestrowane podczas	74
Rys. 4.38 Krzywe przepływu ciepła w funkcji temperatury zarejestrowane podczas II grzania dla granulatów	75
Rys. 5.1 Linia do produkcji folii CPP (E1) i (E2)	84
Rys. 5.2 Schemat blokowy linii E2.....	85
Rys. 5.3 Wytłaczarki ślimakowe A,B,C.....	86
Rys. 5.4 Silosy magazynowe (a) i system podawania linii (b).....	87
Rys. 5.5 System dozowania firmy Maguire.....	87
Rys. 5.6 Filtr tworzywa firmy BD PLAST.....	88
Rys. 5.7 Pompa zębata.....	88
Rys. 5.8 Blok łączący warstwy i głowica wylewająca firmy EDI.....	89
Rys. 5.9 Cylinder chłodzący – chill roll.....	89
Rys. 5.10 Nóż powietrzny i elektrody podtrzymujące brzegi wstęgi.....	90
Rys. 5.11 Pomiar profilu grubości.....	90
Rys. 5.12 Aktywator powierzchni firmy MERO.....	91
Rys. 5.13 Układ nawijania folii	91
Rys. 5.14 Pomieszczenie sezonowni	92
Rys. 5.15 Przewijarko-krajarka.....	92
Rys. 5.16 Zamglenie wytworzonych próbek folii PP.	97
Rys. 5.17 Połysk wytworzonych próbek folii PP.	97
Rys. 5.18 Wytrzymałość na rozciąganie wytworzonych próbek folii PP.....	97
Rys. 5.19 Wydłużenie przy zerwaniu wytworzonych próbek folii PP.	97
Rys. 5.20 DART wytworzonych próbek folii PP.	98
Rys. 5.21 Zamglenie wytworzonych próbek folii PP.	99
Rys. 5.22 Wytrzymałość na rozciąganie	99
Rys. 5.23 Wydłużenie przy zerwaniu wytworzonych próbek folii PP.	99
Rys. 5.24 DART wytworzonych próbek folii PP.	99
Rys. 5.25 Wpływ grubości na właściwości optyczne: zamglenie i połysk, prototypów folii.....	101
Rys. 5.26 Wpływ grubości na wytrzymałość na rozciąganie w kierunkach MD i TD prototypów folii.....	101
Rys. 5.27 Wpływ grubości na wydłużenie przy rozciąganiu w kierunkach MD i TD prototypów folii.....	101
Rys. 5.28 Wpływ grubości na odporność na przedarcie (DART) prototypów folii.	102

<i>Rys. 5.29. Karta technologiczna wyrobu o indeksie KT/CASTfolPP XP002</i>	<i>103</i>
<i>Rys. 5.30 Specyfikacja Techniczna folii XP002.....</i>	<i>104</i>
<i>Rys. 5.31 Deklaracja Zgodności folii CastfolPP XP002.</i>	<i>105</i>
<i>Rys. 5.32 Opinia klienta Eurosleeve S.A.</i>	<i>107</i>
<i>Rys. 5.33 Opinia klienta ROP Europe s.r.o.....</i>	<i>108</i>
<i>Rys. 5.34 Opinia klienta Rubycos Sp. z o.o.....</i>	<i>109</i>

Spis Tabel

Tab. 2.1 Charakterystyka handlowych polipropylenów stosowanych w produkcji folii opakowaniowych	17
Tab. 2.2 Przykłady głównych problemów technologicznych w produkcji wielowarstwowych folii poliolefinowych.....	24
Tab. 2.3 Dodatki i modyfikatory do folii poliolefinowych.....	30
Tab. 4.1 Wpływ dodatku Cohere na właściwości folii.....	34
Tab. 4.2 Skład mieszanek podstawowych.....	40
Tab. 4.3 Receptury zmodyfikowanych mieszanek.....	40
Tab. 4.4 Zdjęcia wytworzonych regranulatów.....	41
Tab. 4.5 Parametry procesu wtryskiwania	43
Tab. 4.6 Parametry wytłaczania folii na bazie regranulatu	43
Tab. 4.7 MFR dla regranulatów uzyskanych z różnych odpadów foliowych	45
Tab. 4.8 Wyniki statystycznej próby rozciągania dla próbek wtryskiwanych	46
Tab. 4.9 Folia - wyniki statystycznej próby rozciągania	47
Tab. 4.10 Wyniki badań udarności próbek wtryskiwanych	48
Tab. 4.11 Badanie barwy - wioselko.....	49
Tab. 4.12 Badanie barwy - folia	50
Tab. 4.13 Temperatuty mięknienia T_{mI} , T_{mII} oraz temperatury krystalizacji I entalpia topienia dla badanych regranulatów.....	51
Tab. 4.14 Temperatuty topnienia, entalpia topnienia i stopień krystaliczności I grzanie	69
Tab. 4.15 Temperatuty krystalizacji dla chłodzenia	71
Tab. 4.16 Temperatuty topnienia, entalpia topnienia i stopień krystaliczności dla II grzania	72
Tab. 4.17 Temperatuty topnienia, entalpia topnienia i stopień krystaliczności dla	74
Tab. 4.18 Temperatuty krystalizacji dla chłodzenia granulatów PP.....	74
Tab. 4.19 Temperatuty topnienia dla II grzania granulatów	75
Tab. 4.20 Wyniki analizy barw powierzchni kompozytów PP+Bio C według systemu barw CIElab	76
Tab. 4.21 Struktura materiałów przy różnych powiększeniach.	77
Tab. 5.1 Wstępne parametry pracy linii produkcyjnej	80
Tab. 5.2 Wstępne parametry technologiczne linii do produkcji folii CAST PP	93

<i>Tab. 5.3 Parametry pracy linii produkcyjnej</i>	<i>96</i>
<i>Tab. 5.4 Właściwości optyczne i mechaniczne wytworzonych próbek folii CASTolPP</i>	<i>97</i>
<i>Tab. 5.5 Zestawienie wyników badań folii o grubości 26 μm w funkcji zawartości regranulatu w rdzeniu, przy zawartości modyfikatora Cohere 7%.....</i>	<i>99</i>
<i>Tab. 5.6 Skład recepturowy prototypów folii PP XP002.....</i>	<i>100</i>
<i>Tab. 5.7 Wyniki badań wytworzonych próbek folii PP XP002.....</i>	<i>100</i>

Załączniki

1. Specyfikacje Techniczne surowców.
2. Sprawozdanie z badań zgodności wyrobu przeznaczonego do kontaktu z żywnością.
3. Opinie klientów.
4. Karta Technologiczna Wyrobu.
5. Specyfikacja Techniczna Wyrobu.

PRODUCT DATA SHEET

07.02.2023 Ed.2

Polypropylene

RD364CF

Polypropylene Random Copolymer

Description

RD364CF is a random copolymer

This grade is suitable for the manufacturing of unoriented films on chill roll processes.

Cas No. 9010-79-1

RD364CF contains:

1800	ppm	Antiblocking agent
1500	ppm	Slip agent
yes		Antistatic agent
yes		Calcium stearate

Typical characteristics

RD364CF can be described with following typical characteristics:

Very good optical properties	High stiffness
Sterilisable	Good sealing

Applications

RD364CF is intended for following applications:

Food packaging	Textile packaging film
High quality stationery film	Flower packaging
Lamination film	

Physical properties

Property	Typical value *	Unit	Test method
Melt flow rate (230 °C/2.16 kg)	8	g/10min	ISO 1133-1
Flexural modulus ¹	1100	MPa	ISO 178
Charpy impact strength, notched (23 °C)	4,5	kJ/m ²	ISO 179-1/1eA
Melting temperature	150	°C	ISO 11357-3
Vicat softening temperature A50 (10 N)	140	°C	ISO 306

* Data should not be used for specification work

¹ Measured on injection moulded specimens, conditioned at 23 °C and 50 % relative humidity.

Packaging and storage

RD364CF should be stored in dry conditions at temperatures below 50°C and protected from UV-light. Improper storage can initiate degradation, which can result in odour generation and colour changes and can have negative effects on the physical properties of this product.

Product compliance documents

Latest versions of product safety information sheets (PSIS), product safety data sheets (SDS) and other product liability documents are available in our website www.borealisgroup.com.



Polypropylene

RD234CF

Polypropylene Random Copolymer

Description

RD234CF is a random copolymer. This grade is suitable for use on chill roll processes.

RD234CF contains:

1800	ppm	Antiblocking agent
2000	ppm	Slip agent
yes		Calcium stearate

Typical characteristics

RD234CF can be described with following typical characteristics:

Very good optical properties	High stiffness
Sterilisable	Good sealing

Applications

RD234CF is intended for following applications:

Flower packaging	Lamination film
Food packaging	Textile packaging film
Stationery film	

Physical properties

Property	Typical value *	Unit	Test method
Melt flow rate (230 °C/2.16 kg)	8	g/10min	ISO 1133-1
Flexural modulus ¹	1100	MPa	ISO 178
Charpy impact strength, notched (23 °C)	4.5	kJ/m ²	ISO 179-1/1eA
Melting temperature	150	°C	ISO 11357-3
Vicat softening temperature A50 (10 N)	140	°C	ISO 306

* Data should not be used for specification work

¹ Measured on injection moulded specimens, conditioned at 23 °C and 50 % relative humidity.

Packaging and storage

RD234CF should be stored in dry conditions at temperatures below 50°C and protected from UV-light. Improper storage can initiate degradation, which can result in odour generation and colour changes and can have negative effects on the physical properties of this product.

Product compliance documents

Latest versions of product safety information sheets (PSIS), product safety data sheets (SDS) and other product liability documents are available in our website www.borealisgroup.com.

Sustainability aspects

Borealis is ever mindful of the impact of our products on the planet. We promote Design for Circularity (DfC) and Design for Recycling (DfR) to conserve natural resources and to reduce the environmental impact of products over their entire lifetime (including production, use phase and after phase). DfR helps ensure that material can be effectively recycled while maximizing the material performance efficiency. Further information on sustainability and Design for Recycling (DfR) can be found from our websites www.borealisgroup.com and www.borealiseverminds.com.



SABIC® PP 520L

POLYPROPYLENE HOMOPOLYMER

DESCRIPTION

SABIC® PP 520L is specially developed for tubular water quenched blown film applications with suitable dosage of slip and antiblock additives. Films produced using SABIC® PP 520L has the following features: Consistent processability; High melt strength; Good optical properties; Excellent runability on bagging and sealing machines.

TYPICAL APPLICATIONS

SABIC® PP 520L can be used for producing garment packaging, textiles packaging, magazine covers and for food packaging.

TYPICAL PROPERTY VALUES

Revision 20210507

PROPERTIES	TYPICAL VALUES	UNITS	TEST METHODS
POLYMER PROPERTIES			
Melt Flow Rate (MFR)			
at 230°C and 2.16kg	10	g/10 min	ASTM D1238
Density			
at 23°C	905	kg/m ³	ASTM D792
FORMULATION			
Slip agent	☑	-	-
Anti block agent	☑	-	-
MECHANICAL PROPERTIES			
Flexural Modulus (1% Secant)	1600	MPa	ASTM D790 A
Izod Impact Strength			
notched, at 23°C	23	J/m	ASTM D256
Rockwell Hardness, R Scale	102	-	ASTM D785
FILM PROPERTIES			
Tensile Properties ⁽¹⁾			
stress at yield	35	MPa	ASTM D638
strain at yield	10	%	ASTM D638
THERMAL PROPERTIES			
Vicat Softening Temperature	155	°C	ASTM D1525
Heat deflection temperature			
at 455kPa	105	°C	ASTM D648

⁽¹⁾ Based on injection molded specimens.

PROCESSING CONDITIONS

Typical processing conditions for PP520L are:

Average extrusion temperature range may be kept at 205 - 215°C.

Załącznik nr 2



SPRAWOZDANIE Z BADAŃ NR 443129/23/GDY

Zleceniodawca EUROCAST Sp. z o.o. ul. Wejherowska 9 84-220 Strzebielino		Próbkę (wg deklaracji Zleceniodawcy) Opis próbki: PP XP002 (4643201)
Data przyjęcia próbki	21.08.2023	Stan próbki: bez zastrzeżeń Próbkę otrzymana od Zleceniodawcy
Data rozpoczęcia badań	22.08.2023	
Data zakończenia badań	08.09.2023	
Data utworzenia sprawozdania	08.09.2023	

Rodzaj badania Metoda	Płyn modelowy	Warunki kontaktu	Jednostka	Wynik	Kryterium	Stwierdzenie zgodności
* Analiza sensoryczna - metoda punktowa (6 oceniających) ¹⁾ DIN 10955:2004						
Zapach	woda	10 d/ 40°C	-	0,0	-	-
Smak	woda	10 d/ 40°C	-	0,0	-	-
* Zawartość pierwiastków - Chrom (VI) ²⁾ PB-269 wyd. I z dn. 02.06.2014						
Chrom (VI)	-	-	mg/kg	< 5,0 (5,0 ± 1,5)	-	-
* Zawartość pierwiastków (wg Dyrektywy 94/62/WE) ³⁾ PB-233/ICP wyd. II z dn. 15.11.2017						
Kadm (Cd)	-	-	mg/kg	< 0,5 (0,5 ± 0,1)	-	-
Ołów (Pb)	-	-	mg/kg	< 2,0 (2,0 ± 0,4)	-	-
Rtęć (Hg)	-	-	mg/kg	< 0,5 (0,5 ± 0,1)	-	-
Suma zawartości metali ciężkich	-	-	mg/kg	< 100	≤ 100	Zgodny
* Migracja globalna - płyn modelowy A ^{1) 2) 3)} PN-EN 1186-1:2005	10% EtOH	10 d/ 40°C	mg/dm ²	< 0,5 (0,5 ± 0,5) (< 0,5; < 0,5; < 0,5)	≤ 10	Zgodny
* Migracja globalna - płyn modelowy B ^{1) 2) 3)} PN-EN 1186-1:2005	3% AA	10 d/ 40°C	mg/dm ²	1,5 (1,5; 1,5; 2,0) ± 1,0	≤ 10	Zgodny
* Migracja globalna - płyn zastępczy D2j ^{1) 2) 3)} PN-EN 1186-1:2005	izooktan	2 d/ 20°C	mg/dm ²	4,0 (4,0; 3,5; 4,0) ± 1,5	≤ 10	Zgodny
* Migracja globalna - płyn zastępczy D2e ^{1) 2) 3)} PN-EN 1186-1:2005	95% EtOH	10 d/ 40°C	mg/dm ²	1,5 (1,5; 1,5; 1,5) ± 1,5	≤ 10	Zgodny

1) Metoda badania migracji: komora.

2) Powierzchnia kontaktu/objętość płynu modelowego: 0,43 dm²/45 ml.

3) Rozporządzenie Komisji (WE) nr 10/2011 z dnia 14 stycznia 2011 r. w sprawie materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu z żywnością, które stanowi szczególny środek w rozumieniu art. 5 ust. 1 Rozporządzenia (WE) nr 1935/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 27 października 2004 r. w sprawie materiałów i wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością oraz uchylające dyrektywy 80/590/EWG i 89/109/EWG ze zm.

4) Dyrektywa 94/62/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 20 grudnia 1994 r. w sprawie opakowań i odpadów opakowaniowych ze zm., w zakresie zawartości ołowiu, kadmu, rtęci i chromu(VI).

SPRAWOZDANIE Z BADAŃ NR 443129/23/GDY

- 5) Skala oceny natężenia zapachu/smaku:
0 - żadne odczuwalne odchylenie zapachowe/smakowe,
1 - ledwie wyczuwalne odchylenie zapachowe/smakowe (jeszcze trudne do zdefiniowania),
2 - słabe odchylenie zapachowe/smakowe,
3 - znaczące odchylenie zapachowe/smakowe,
4 - silne odchylenie zapachowe/smakowe (ta intensywność nie określa prawdopodobnego maksimum).
- 6) Dolna granica zakresu pomiarowego akredytowanej metody, będąca jednocześnie granicą oznaczania ilościowego wyznaczoną przez Laboratorium.

Autoryzował:
Anna Serwin, Ekspert ds. Analiz, Pracownia Badań Produktów Nieżywnościowych i Opakowań
Natalia Misiuna, Ekspert ds. Analiz, Pracownia Analiz Sensorycznych
Olga Łoza, Analityk, Pracownia Badań Produktów Nieżywnościowych i Opakowań

Sprawozdanie z badań opatrzone certyfikowaną pieczęcią elektroniczną J.S. Hamilton Poland Sp. z o.o.

Adres laboratorium:
Chwaszczyńska 180, 81-571 Gdynia

Wyniki odnoszą się wyłącznie do otrzymanych próbek. Jeśli podano niepewność pomiaru i nie określono inaczej, to jest to niepewność rozszerzona, oszacowana dla współczynnika rozszerzenia $k=2$ i poziomu ufności 95% oraz nie uwzględnia niepewności pobierania próbek. Jeśli dokonano stwierdzenia zgodności i nie określono inaczej J.S. Hamilton Poland Sp. z o.o. stosuje zasadę prostej akceptacji według wytycznych ILAC-G8:09/2019. Jeżeli w kolumnie „wynik” akredytowanej metody przedstawiono zapis w postaci „<” lub „>” oznacza to, iż jest to rezultat badania, bezpośrednio powiązany z dolną lub górną granicą zakresu pomiarowego akredytowanej metody, natomiast podane rozszerzone niepewność pomiaru dotyczy wyłącznie odpowiednio dolnej lub górnej granicy zakresu pomiarowego akredytowanej metody. W takim przypadku Laboratorium w kolumnie „stwierdzenie zgodności” przedstawia opinię i interpretację, która opiera się na uzyskanym rezultacie badania. Niniejsze sprawozdanie nie może być powielane w całości bez pisemnej zgody J.S. Hamilton Poland Sp. z o.o. Odpowiedzialność J.S. Hamilton Poland Sp. z o.o. jest ograniczona wyłącznie do danych zawartych w jego oryginalne. J.S. Hamilton Poland Sp. z o.o. nie gwarantuje na stosowanie symbolu akredytacji PCA AR 079 przez swoich klientów, podwykonawców, zewnętrznych dostawców usług i inne strony trzecie. Więcej informacji znajduje się w dokumencie PCA - DA-02. Usługa potwierdzona niniejszym sprawozdaniem podlega Ogólnym Warunkom Świadczenia Usług J.S. Hamilton Poland Sp. z o.o. zamieszczonym na stronie www.hamilton.com.pl.

* Badanie akredytowane

Badanie wykonane przez zewnętrznego dostawcę

SPRAWOZDANIE Z BADAŃ NR 443129/23/GDY



KONIEC SPRAWOZDANIA

Załącznik nr 3



12.01.2024

Testy folii Eurocast XP002 (PROTOTYP FOLII DO MROŻENIA)

Data testu: 10.01.2024

Materiał: folia CPP XP002

Grubość: 25 my

Rodzaj testu: worek opakowaniowy

Parametry maszyny:

1. Wydajność: 16.500 opakowań /godzinę.

2. Temperatura zgrzewania: 200 – 220 oC

Wykonane badania:

1. DART folii w warunkach otoczenia (ok 23°C): 740g.
DART opakowania w warunkach otoczenia (ok 23°C): 720g.
2. DART opakowania w warunkach mrożenia (-20°C): 280g.

Wnioski:

1. W trakcie prowadzenia prób wykonania woreczków nie zaobserwowano defektów.
2. Zgrzewy badane metodą własną posiadały bardzo wysokie właściwości
3. Wizualnie wykonane opakowania posiadały równy zgrzew.
4. Wg wstępnej oceny folia nadaje się na opakowania produktów przeznaczonych do głębokiego mrożenia.

Z poważaniem

Meret Lichick

Euroslieve S.A.
ul. Głucha Hencela Dąbrowa Mazowiecka 5,
41-807 Żabrze
www.euroslieve.pl

12/01/2024

Kvítkovická 1386,
76361 Napajedla,
Czech Republic
Tel: +420 577 120 318
Mobile: +420 710 495 883

EUROCAST Sp. z o.o.
ul. Wejherowska 9
84-220 Strzebielino
Poland
tel. (+48) 58 676 51 00
fax. (+48) 58 676 51 10

TEST REPORT

Mechanical

(DART) test for film and bags

Type of material: CastPP film XP002 25 micron

Producer: Eurocast Sp. z o.o./ POLAND

Film application: XP002 is non oriented polypropylene CAST film for deep freezing applications.

Conclusion:

1. Film with good optical properties (low haze).
2. Foil with low COF, can be use on fast converting machines.
3. Film with good sealing properties (hot knife method).
4. Film (bags) with high DART properties: > 305 g (in - 20oC)
5. The film is suitable for bag production, packing food products stored in temperature not lower than - 20oC.

Best regards

Ivana Čížková,
Purchase manager

Siemianowice Śl, dnia 12.01.2024

Raport
Testy folii XP002

W dniu 14.12.2023 przeprowadzono testy folii CastfolPP XP002 o grubości 25 my. Folia dostarczona przez firmę Eurocast Sp. Z o.o. Folia opisana jako PROTOTYP FOLII DO GŁĘBOKIEGO MROŻENIA
Testy polegały na wykonaniu woreczków na maszynie Hudson Sharp

Parametry procesu:

1. Wydajność maszyny : 16 500 opakowań/godzinę
2. Temperatura noży zgrzewających: 200 – 220 oC

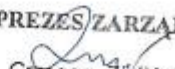
Ocena jakości folii/opakowania:

1. Folia transparentna, nie zaobserwowano wad wizualnych
2. Folia o poprawnych właściwościach poślizgowych, nadaje się do pracy na szybkich automatach
3. Ocena wizualna zgrzewów: zgrzewy zgodne
4. Właściwości wytrzymałościowe: DART (-23oC) > 265g

Folia o bardzo dobrych właściwościach wytrzymałościowych.

Właściwości DART wskazują na możliwość zastosowania folii do produkcji opakowań do głębokiego mrożenia

Z poważaniem

PREZES ZARZĄDU

Grzegorz Zieliński

Załącznik nr 4.

	KOŃCOWA KARTA TECHNOLOGICZNA WYROBU		INDEKS	
	TYP FOLII		KT/CastfolPP XP002	
	CastfolPP - XP002	Data opracowania 15.05.2023	Wydanie 1	Strona 1/1

1. Układ warstw

Warstwa	Udział [%]	Tolerancja [%]	Grubość folii / Grubość warstw [μm]			
			25	30	35	40
Zgrzewalna aktywowana	15	6	3,75	4,50	5,25	6,00
Wewnętrzna - rdzeń	70		17,50	21,00	24,50	28,00
Zgrzewalna	15		3,75	4,50	5,25	6,00

UWAGA:

- Grubość poszczególnych warstw folii jest zależna od udziału procentowego każdej warstwy
- Jeżeli folia jest aktywowana po stronie zewnętrznej to warstwa aktywowana jest wylewana przez EKSTRUDER A
- Jeżeli folia jest aktywowana po stronie wewnętrznej to warstwa aktywowana jest wylewana przez EKSTRUDER C

2. Wydajność linii produkcyjnej

Grubość folii [μm]	Wydajność [kg/h]
25 - 40	850 - 1050

Wydajność EKSTRUDERA uzależniona jest od przebiegu procesu produkcji oraz jakości produkowanych folii.

3. Skład recepturowy

Skład recepturowy (skład mieszanek) dla poszczególnych warstw folii określa Lista Receptur projektowanej folii

4. Parametry pracy linii produkcyjnej

EKSTRUDER B

Nr strefy		Z 1	Z 2	Z 3	Z 4	Z 5	Z 6	Z 7	Z 8	Z 9	Z 10	Z 11	Z 12	Z 13	Z 14	Z 15
TEMPERATURA [°C]	NASTAWA	215	225	225	230	235	235	235	235	240	240	235	235	245	245	245
	RZECZY-WISTA	210	220	220	225	230	230	230	230	235	230	230	235	235	235	235
	MIN MAX	225	235	235	240	245	245	245	245	245	245	245	245	255	255	255

Z 1 - Z 11 : strefy podgrzewania ekstrudera

Z 12 : pompa wolumetryczna EKSTRUDERA B

Z 1 - Z 11 : strefy podgrzewania łącznika z feedblock'iem

EKSTRUDER A

Nr strefy		Z 1	Z 2	Z 3	Z 4	Z 5	Z 6	Z 7	Z 8	Z 9	Z 10	Z 11	Z 12	Z 13
TEMPERATURA [°C]	NASTAWA	225	235	240	245	245	245	225	245	235	225	250	250	250
	RZECZY-WISTA	215	230	235	240	240	240	220	240	225	215	215	215	215
	MIN MAX	230	240	250	255	255	255	235	240	255	235	230	230	230

Z 1 - Z 8 : strefy podgrzewania ekstrudera

Z 9 : pompa wolumetryczna EKSTRUDERA A

Z 10 - Z 13 : strefy podgrzewania łącznika z feedblock'iem

EKSTRUDER C

Nr strefy		Z 1	Z 2	Z 3	Z 4	Z 5	Z 6	Z 7	Z 8	Z 9	Z 10	Z 11	Z 12	Z 13
TEMPERATURA [°C]	NASTAWA	225	235	240	245	245	245	225	245	235	225	250	250	250
	RZECZY-WISTA	215	230	235	240	240	240	220	240	225	215	215	215	215
	MIN MAX	230	240	250	255	255	255	235	240	255	235	230	230	230

Z 1 - Z 8 : strefy podgrzewania ekstrudera

Z 9 : pompa wolumetryczna EKSTRUDERA C

Z 10 - Z 13 : strefy podgrzewania łącznika z feedblock'iem

FEEDBLOCK

Nr strefy		Feed B1	Feed B2
TEMPERATURA [°C]	NASTAWA	220	220
	RZECZY-WISTA	215	215
	MIN MAX	225	225

DYSZA WYLEWAJĄCA

Nr strefy		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
TEMPERATURA [°C]	NASTAWA	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220
	RZECZY-WISTA	218	218	218	218	218	218	218	218	218	218	218	218	218
	MIN MAX	222	222	222	222	222	222	222	222	222	222	222	222	222

SEKCJA WYLEWAJĄCO-CHŁODZĄCA

Pompa próżniowa				Komora 1	Komora 2
Obroty [%]	NASTAWA			40	45
	RZECZYWISTE			30	40
				MIN MAX	60 70

Nóż powietrzny (dociskowy)	Nastawa siły nadmuchu powietrza [%]	WARTOŚĆ RZECZYWISTA	
		MIN	MAX
		30	25 35

CHILL-ROLL				CHILL-ROLL 1	CHILL-ROLL 2
TEMPERATURA [°C]	NASTAWA			18	26
	RZECZY-WISTA			16	23
				MIN MAX	22 30

***	Imię i nazwisko	Stanowisko	Podpis	Data
OPRACOWAŁ	Damian Dziadowiec	Kierownik Działu Badań i Rozwoju		15.05.2023

Dokumentacja jest własnością firmy Eurocast Sp. z o.o. Udostępnianie jej bez zgody Właściciela jest zabronione.

Załącznik 5

	TECHNICAL DATA SHEET		Edition 1 <i>Wydanie</i>
	<i>NIEORIENTOWANA FOLIA POLIPROPYLENOWA CAST PROTOTYP FOLII</i> CastfolPP XP002 - PRELIMINARY FILM		Date of description <i>Data wydania</i> 23.05.2023
ul. Węgherowska 9, 84-220 Szreblino, Poland			

ZASTOSOWANIE

CastfolPP XP002 jest nieorientowaną folią polipropylenową CAST przeznaczoną do pakowania produktów spożywczych przechowywanych w niskich temperaturach (folia do głębokiego mrożenia). Folia może być stosowana do pakowania produktów przechowywanych w temperaturze nie niższej niż -20°C.

UWAGA: W przypadku przewożenia lub przechowywania folii poniżej +15°C przed dalszym przebiegiem zaleca się sezonować folię w temperaturze powyżej 20°C przez minimum 24 godziny. W przypadku przewożenia lub przechowywania folii poniżej 5°C należy wydłużyć czas sezonowania do minimum 48 godzin. Przestrzeganie powyższego gwarantuje prawidłowe przebiegi folii i zachowanie wskazanych właściwości folii.

DOPUSZCZENIE DO KONTAKTU Z ŻYWNOSCIĄ

CastfolPP XP002 spełnia wymagania Dyrektywy Unii Europejskiej oraz Ustawodawstwa Polskiego w zakresie materiałów i wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością. Folia polipropylenowa CastfolPP XP002 nie stanowi zagrożenia dla zdrowia o ile jest stosowana zgodnie z przeznaczeniem i ogólnymi zasadami bezpieczeństwa i higieny.

IDENTYFIKACJA, JAKOŚĆ NAWINIĘCIA, PAKOWANIE, PRZECZYTYWANIE, TRANSPORT, WARUNKI GWARANCYJNE I REKLAMACYJNE

Zgodnie ze Specyfikacją Techniczną ST/CastfolPP/WO

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES / WŁAŚCIWOŚCI FIZYKO-CHEMICZNE

Properties Własności		Test Meth- ods Metoda badawcza	Unit Jednostka miary	Typical value/ Guarantee Value ¹ Wartość średnia/ Wartość gwarantowana ²			
Thickness Grubość		MB/MW/03	µm	25 ± 6%	30 ± 6%	35 ± 6%	40 ± 6%
Unit weight Gramatura		MB/MW/04	g/m ²	22,6 ± 8%	27,2 ± 8%	31,7 ± 6%	36,2 ± 6%
Yield Wydajność opakowaniowa		—	m ² /kg	44,2 ± 8%	36,8 ± 8%	31,6 ± 6%	27,6 ± 8%
Tensile strength at break Wytrzymałość na zerwanie	MD	MB/MW/06	N/mm ²	55	55	55	55
	TD			25	25	25	28
Elongation at break Wydłużenie przy zerwaniu	MD	MB/MW/06	%	350	510	550	730
	TD			650	680	720	770
Gloss 45° Połysk 45°		MB/MW/09	—	90	90	87	87
Haze Zamglenie		MB/MW/10	%	3,5	3,8	4,3	4,5
Dart Drop properties Odporność na przebicie		MB/MW/05	dyn/cm	> 350	> 430	> 575	> 710

1. Wartość średnia nie są wartościami gwarantowanymi.

2. Wartość mierzona bezpośrednio po produkcji.

Powyższa tabela pokazuje parametry dla przykładowych grubości folii.

Istnieje możliwość wyprodukowania folii o grubości innej niż wyżej wskazane.

Klient musi wykonać próbę wewnętrzną docelowej aplikacji przez złożeniem zamówienia.

The parameter values shown in this specification are the result of the experience and knowledge of EUROCAST Sp. z o.o. based on the current analysis of mean values of the produced film. Information contained in this specification should only be treated as directions in the choice of the final application of the film. EUROCAST Sp. z o.o. does not bear responsibility for unsatisfactory results of processing as the processing conditions are beyond our control. In order to choose the product and processing parameters EUROCAST Sp. z o.o. advises you to carry out tests.

Wartości parametrów zawarte w niniejszej specyfikacji są wynikiem doświadczeń i zdobytej wiedzy firmy EUROCAST Sp. z o.o. opartej na bieżącej analizie średnich wartości produkowanych folii. Informacje podane w specyfikacji należy jedynie traktować jako wskazówki w zakresie doboru folii do jej finalnego zastosowania. Firma EUROCAST Sp. z o.o. nie ponosi odpowiedzialności za niezadowolające wyniki przetworzenia, ponieważ warunki procesów są poza naszą kontrolą. W celu doboru parametrów produktu i jego przetworzenia zaleca się przeprowadzenie prób.

***	Name	Position	Signature	Date
PREPARED BY	Damian Dziadowiec	Research & Development Manager	Signatures on the original document Własne podpisy na oryginalnym dokumencie	23.05.2023
CHECKED BY	Damian Dziadowiec			
This documentation is the property of EUROCAST Sp. z o.o. / Niniejsza Specyfikacja Techniczna jest własnością firmy EUROCAST Sp. z o.o. Providing access to this documentation without the owner's consent is prohibited / Udostępnianie jej bez zgody Właściciela jest zabronione				