

P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII i PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

JOACHIM STASIEK

Instytut Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych Metalchem
ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 87-100 Toruń
e-mail: sekretariat@ipts-metalchem.torun.pl

Współczesne technologie i urządzenia do wytłaczania folii metodą wytłaczania z rozdmuchiwanem

Cz. II. KIERUNKI ROZWOJU LINII TECHNOLOGICZNYCH DO WYTŁACZANIA FOLII Z ROZDMUCHIWANIEM JEDNOSTOPNIOWYM

MODERN TECHNOLOGIES AND EQUIPMENT FOR BLOWING EXTRUSION OF THE FILMS. PART II. TRENDS IN DEVELOPMENT OF PROCESSING LINES FOR ONE-STAGE BLOWING EXTRUSION OF THE FILMS

Summary — In the review the directions in the development of construction of basic equipment of processing lines for one-stage blowing extrusion of the films, namely extruders, die heads, cooling systems (including the rings) and collecting units, were characterized. Special attention has been paid to rotary solutions of such equipment. Automation of the lines, especially those controlling the film thickness and related to it coordination of work of many elements of processing line, were discussed. Additionally, the use of simplified equations of energy balance for preliminary calculation of cooling path of multilayer film in the extrusion line has been presented with use of empirically determined average value of surface film conductance.

Key words: one-stage blowing extrusion of the film, elements of equipment, automation, simplified equations of energy balance, cooling, heat exchange.

Najczęściej w procesie wytwarzania folii stosuje się linie technologiczne wytłaczania folii z rozdmuchiwanem jednostopniowym (nazywane również powszechnie liniami z rozdmuchiwanem folii) [1—5]. Są one zbudowane z modularnych segmentów konstrukcyjnych połączonych w sposób umożliwiający rozłączanie. Modularna konstrukcja dzięki możliwości kombinacji segmentów pozwala na sprostanie różnym wymaganiom klienta, np. budowę linii do produkcji folii jedno- lub

wielowarstwowej, zastosowanie na zewnątrz lub jednocześnie zewnątrz i wewnątrz chłodzenia rękawa folii, montaż aktywatorów folii. Linie mogą być wyposażone w układy sterujące umożliwiające m.in. zapisywanie parametrów wytłaczania folii o określonych składach, w tym wizualizację procesu rozdmuchiwania folii.

Procesy wytłaczania folii jedno- i wielowarstwowych metodą rozdmuchiwania zarówno jednostopniowego, jak i dwustopniowego oraz ogólną charakterystykę

i właściwości tworzyw polimerowych stosowanych w procesach wytwarzania folii, a także zagadnienia orientowania folii w procesie wytłaczania przedstawiono w części pierwszej publikacji [6].

W niniejszej drugiej części omówiono tendencje rozwojowe w budowie linii technologicznych wytłaczania z rozdmuchiwaniem folii, z uwzględnieniem automatyzacji procesu wytłaczania. Przedstawiono również analizę możliwości wykorzystania uproszczonych równań energii do wstępnego określenia długości drogi ochładzania folii rurowej.

LINIE TECHNOLOGICZNE

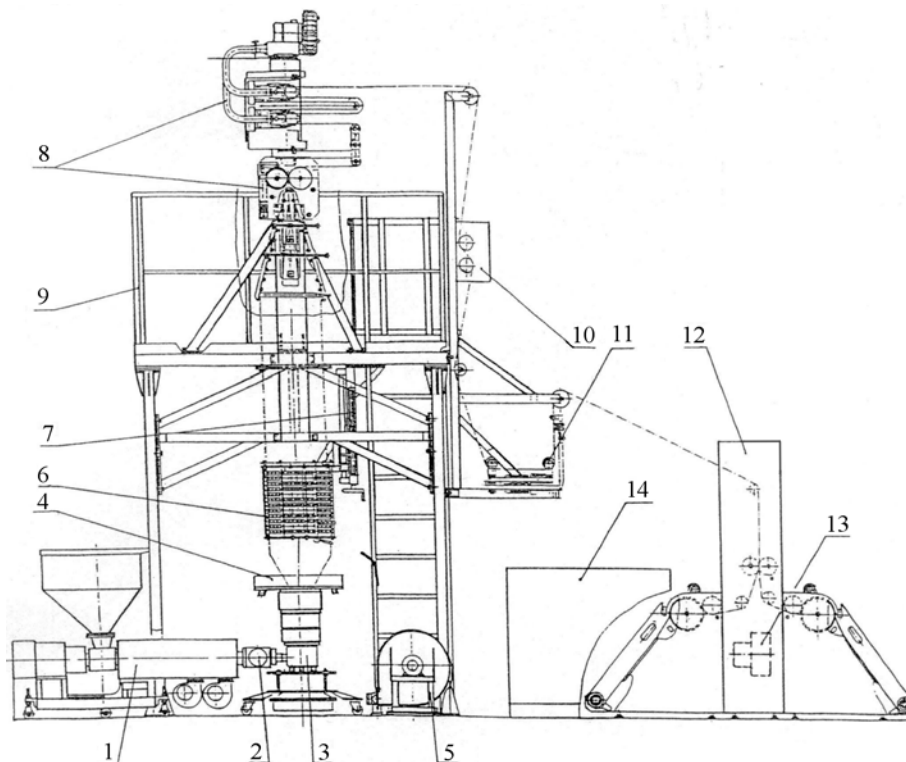
Konstrukcja linii do wytłaczania folii wielowarstwowych metodą rozdmuchiwania (rys. 1, powtórzony z [6]) różni się od budowy linii wytłaczania folii jedno-warstwowych tylko ilością wytłaczarek oraz konstrukcją głowicy. Do każdego rodzaju tworzywa lub koloru są

stosowane oddzielne wytłaczarki wyposażone w osobne przewody uplastycznionego tworzywa, które transportują tworzywo do tej samej głowicy.

Wytłaczarki

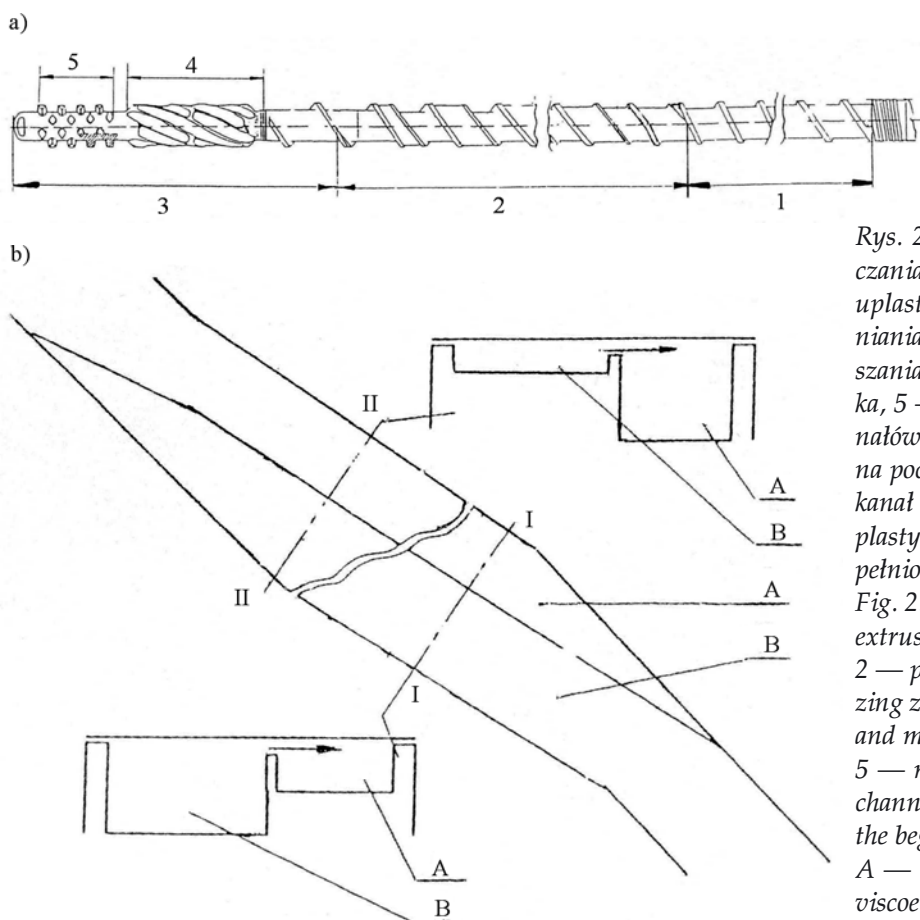
Podstawowym elementem składowym linii technologicznej jest wytłaczarka z układem uplastyczniającym, w którym tworzywo polimerowe zostaje nagrzane, sprężone, homogenizowane oraz transportowane. Do wytłaczania tworzyw polimerowych, zwłaszcza poliolefin używa się przeważnie wytłaczarek jednoślindakowych o długości roboczej uzwojenia ślimaka $30 D$ [1, 2, 7–17]. Cylinder w strefie zasilania może mieć rowki lub nie.

Europejscy producenci wytłaczarek oferują głównie układy uplastyczniające z rowkowaną strefą zasilania, która ma regulację temperatury, natomiast na rynku amerykańskim [18] w większości przypadków są to wytłaczarki bez rowków.



Rys. 1. Linia do wytłaczania z rozdmuchiwaniem jednostopniowym [konstrukcji Instytutu Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych (IPTS) Metalchem, Toruń] folii trójwarstwowej PE-LD/środek wiążący/PA6 (szerokość spłaszczonego rękawa 150–400 mm): 1 — układ trzech wytłaczarek do wytłaczania PE-LD, PA6 i środka wiążącego, 2 — filtr tworzywa, 3 — głowica, 4 — pierścień chłodzący, 5 — wentylator chłodzący, 6 — kosz stabilizujący (kalibrujący), 7 — mechanizm śrubowy z napędem do podnoszenia kosza, 8 — urządzenie odbierające obrotowo-nawrotne, 9 — konstrukcja nośna, 10 — aktywator z wyciągiem ozonu, 11 — układ prowadzenia spłaszczonej folii rurowej (rękawa), 12 — urządzenie nawijające, 13 — zespół odbioru obciętej krawędzi folii, 14 — szafa sterownicza

Fig. 1. Line for one-stage blowing extrusion (designed in IPTS "Metalchem", Toruń) of three layer PE-LD/bonding agent/PA6 film (the width of flat sleeve 150–400 mm): 1 — set of 3 extruders for PE-LD, PA6 and bonding agent, 2 — plastic melt filter, 3 — die head, 4 — cooling ring, 5 — cooling fan, 6 — stabilizing (calibrating) basket, 7 — screw elevator for a basket, 8 — rotary-reversible collecting unit, 9 — supporting structure, 10 — activator with ozone ventilating hood, 11 — guide for flat sleeve film, 12 — wind-up reel, 13 — film cut edge collecting unit, 14 — power control device



Rys. 2. Schemat konstrukcji ślimaka do wytłaczania PE: a) strefy ślimaka: 1 — zasilania, 2 — uplastyczniania (barierowa), 3 — ujednorodniania; elementy intensywnego ścinania i mieszania ślimaka: 4 — segment ścinający Maddocka, 5 — segment mieszający; b) rozwinięcie kanałów strefy uplastyczniania: przekrój I—I — na początku tej strefy, II—II — na końcu; A — kanał ślimaka wypełniony tworzywem w stanie plastycznym i ciekłym, B — kanał ślimaka wypełniony tworzywem w stanie stałym

Fig. 2. Scheme of construction of a screw for PE extrusion: a) screw zones: 1 — feeding zone, 2 — plasticizing (barrier) zone, 3 — homogenizing zone; screw elements for intensive shearing and mixing: 4 — Maddock's shearing segment, 5 — mixing segment; b) developed view of the channels of the plasticizing zone: section I—I at the beginning of the zone, II—II at the end of it; A — screw channel filled with the polymer in viscoelastic and liquid states, B — screw channel filled with the polymer solid state

Wytłaczarki ze strefą rowkowaną charakteryzują się znaczną intensywnością transportowania, poza tym uzyskuje się w nich większe natężenie przepływu tworzywa niż w wytłaczarkach bez strefy rowkowej. Wadą wytłaczarek ze strefą rowkowaną oprócz zwiększenia mocy napędowej ślimaka jest przyspieszone zużycie układu uplastyczniającego wskutek występującego większego ciśnienia tworzywa wzdłuż strefy zasilania i wstępnego uplastyczniania. We współczesnych wytłaczarkach wady te częściowo wyeliminowano dzięki zastosowaniu zmodyfikowanej konstrukcji ślimaka (rys. 2) dostosowanej do konstrukcji rowków w strefie zasilania cylindra. Rozwiązanie konstrukcyjne ślimaka powinno uwzględniać dobór odpowiednich wartości elementów geometrycznych, zwłaszcza głębokości i szerokości kanału śrubowego oraz skoku linii śrubowej zwoju ślimaka zarówno w strefie zasilania, jak i w strefie barierowej uplastyczniania. W projektowaniu strefy ujednorodnienia należy uwzględnić minimalizację rozproszenia energii napędu ślimaka podczas przepływu uplastycznionego polimeru przez tę strefę.

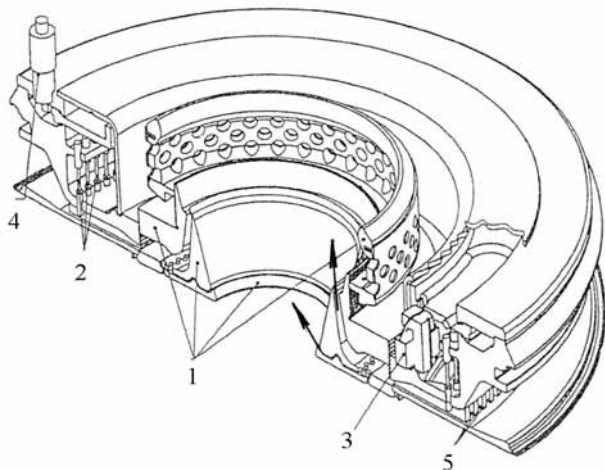
W pracy [13] przedstawiono rozwiązanie konstrukcyjne wytłaczarek z tzw. pasywną strefą rowkowaną, pomimo swoich niewątpliwych zalet — prostej budowy i małego kosztu wykonania, mają również wady, mianowicie nie umożliwiają sprawnego nastawiania elementów geometrycznych strefy rowkowanej wytłaczarki.

Zmiana liczby, kąta nachylenia i głębokości rowków wzdłużnych względem osi cylindra i kształtu ich przekroju poprzecznego powoduje konieczność wymiany tulei rowkowanej, a więc może to być tylko zmiana skokowa.

Nowe koncepcje konstrukcyjne [13, 19—21] mają na celu uaktywnienie strefy rowkowanej wytłaczarki w wyniku ciągłej zmiany jej elementów konstrukcyjnych, wskutek nadania fragmentom cylindra ruchu obrotowego w ciągu trwania procesu wytłaczania. Takie rozwiązania powodują zmiany w mechanizmie przepływu tworzywa w kanale śrubowym ślimaka i prowadzą do znacznego polepszenia wskaźników charakteryzujących proces, na przykład natężenia przepływu tworzywa.

Głowice folii wielowarstwowej

Współwytłaczanie jest procesem złożonym [1, 2, 4, 7, 22—24], stawiającym w porównaniu z wytłaczaniem jednowarstwowych wytworów większe wymagania, zwłaszcza w projektowaniu głowic. Aby udoskonalić lub zoptymalizować konstrukcję głowic należy znać przebiegi strumieni przepływu współwytłaczanych tworzyw w kanałach głowicy. Przebiegi strumieni często są skomplikowane i ich pełne analityczne scharakteryzowanie jest ograniczone, w związku z tym aktualnie



Rys. 4. Pierścień chłodzący segmentowy z automatyczną regulacją nadmuchu powietrza ochładzającego folię — konstrukcja firmy Addex: 1 — pierścień chłodzący dwuwypływowy, 2 — silowniki regulacyjne, 3 — zespół nastawy silowników, 4 — napęd pozycji zespołu nastawy silowników, 5 — obwodowy wlot powietrza; strzałki oznaczają wypływ powietrza [31]
 Fig. 4. Segmented cooling ring for the films, with automatic air blow-in regulation — Addex construction: 1 — dual lip air cooling ring, 2 — control cylinders, 3 — assembly of control cylinders' setpoint, 4 — drive of assembly of control cylinders' setpoint, 5 — circumferential air inlet; arrows denote an air outflow [31]

powiednie kształtowanie zarysu rozdmuchiwanego rękawa. Według danych firmy Windmüller & Hölscher (Niemcy) zastosowanie układu ochładzającego folię z dwoma pierścieniami chłodzącymi, tzw. system Multi-cool [32], umożliwia sterowanie kształtem zarysu rozdmuchiwanego rękawa (w przekroju wzdłużnym), a w efekcie układ ten pozwala na regulowanie właściwości mechanicznych folii. Użycie tego typu układów ochładzających folię jest zwłaszcza korzystne w przypadku wytłaczania folii z PE-LLD i PP; wzrost wydajności wytłaczania wynosi ok. 30 %. Także podczas współwytłaczania tworzyw polimerowych z udziałem PE-LD uzyskuje się znaczny wzrost wydajności jednostkowej w odniesieniu do średnicy dyszy głowicy, np. przy użyciu głowicy z dyszą średnicy 180 mm wydajność wynosi powyżej 400 kg/h.

Strumień powietrza, dopływający do folii w strefie jej rozdmuchiwania powinien mieć cechy przepływu burzliwego, który zapewni efektywne chłodzenie. Współczynnik przejmowania ciepła zależy od prędkości powietrza, jest on największy bezpośrednio przy napływie na rozdmuchiwaną folię i następnie jego wartość znacznie maleje aż do punktu, w którym prędkość powietrza w warstwie granicznej będzie równa prędkości odbioru folii [25].

Intensywność ochładzania folii można w istotny sposób zwiększyć, gdy jednocześnie ochładza się zewnętrzną i wewnętrzną powierzchnię folii rurowej (rękawa) [1,

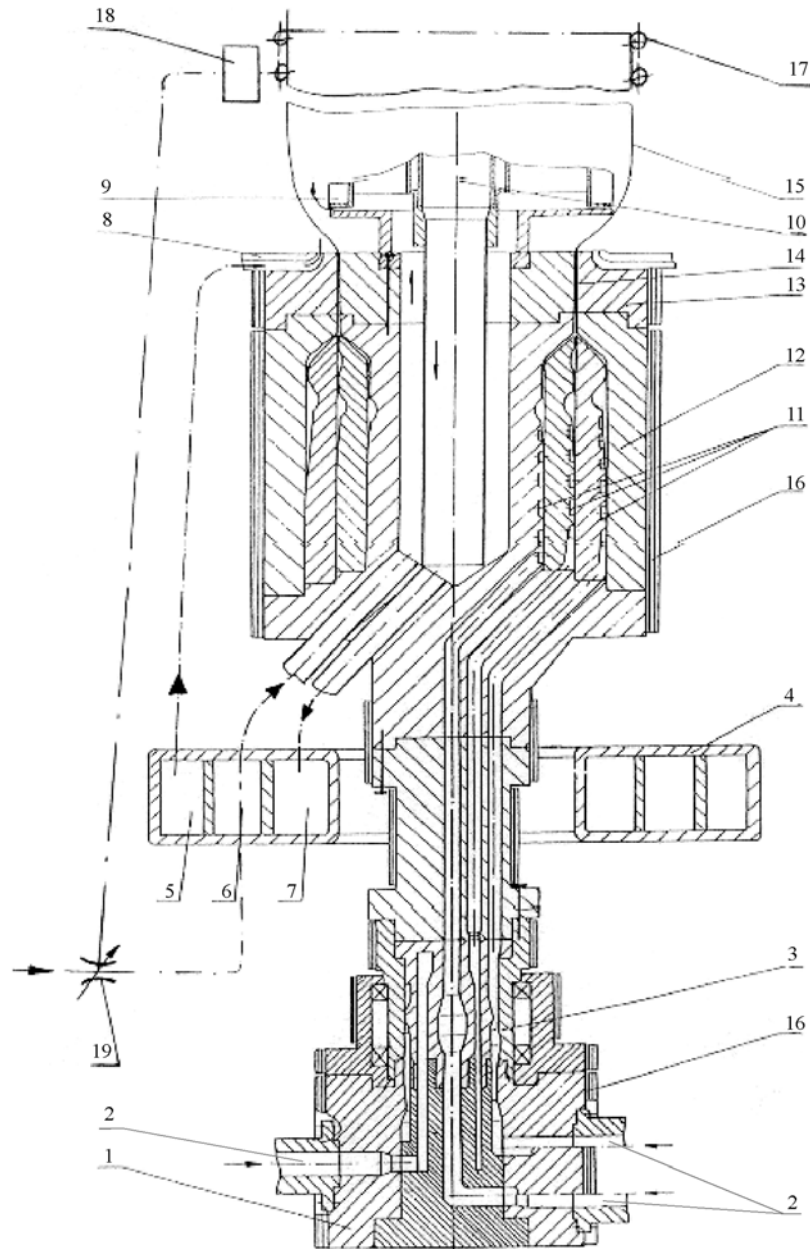
2, 8, 10, 26, 27]. Układ taki (rys. 5) pozwala na wzrost wydajności wytłaczania do 60 % i przejrzystości oraz na zmniejszenie zamglenia folii. Poza tym uzyskuje się także dwustronne podparcie rozdmuchiwanej folii, gdyż strumienie powietrza chłodzącego naciskają na folię z obu stron, można również realizować proces chłodzenia w warunkach zwiększonej prędkości powietrza. Strumień powietrza chłodzącego od wewnątrz folię rurową wypływa obok szczeliny wylotowej dyszy i kierowany jest na uplastycznione tworzywo pod kątem ok. 90°, następnie prowadzony jest wzdłuż wewnętrznej strony folii rurowej i w jego górnej części jest odsysany przy użyciu rury odpływowej. Natężenie przepływu powietrza ochładzającego folię od strony wewnętrznej (na dopływie i odpływie, odpowiednio poz. 6 i 7) jest kontrolowane czujnikiem pomiaru średnicy zewnętrznej rozdmuchanej folii rurowej, aby utrzymać stały stopień jej rozdmuchania. W zależności od sygnału z czujnika pomiarowego (umieszczonego w dolnej części kosza kalibrującego — rys. 5, poz. 18) natężenie powietrza dopływającego do wnętrza rozdmuchiwanej folii jest regulowane za pomocą zaworu sterującego (poz. 19). Stosowane są czujniki stykowe mechaniczne z przetwornikiem impulsu przesuwu ramienia kosza kalibrującego na sygnał pneumatyczny lub czujniki bezstykowe ultradźwiękowe. Te ostatnie zapewniają większą dokładność regulacji średnicy rozdmuchiwanej folii (± 1 mm).

Utrzymywanie stałej i jednocześnie niskiej temperatury powietrza ochładzającego folię (niezależnie od pory roku) umożliwia stosowanie chłodziarek powietrza. Poza tym w warunkach obniżonej temperatury powietrza chłodzącego można zwiększyć wydajność linii technologicznej do wytłaczania folii o ok. 0,5 % na 1 °C.

W procesie wytwarzania folii, w zależności od wydajności wytłaczania i rodzaju tworzywa polimerowego, wymagana jest odpowiednia długość drogi chłodzenia. Linie często są wyposażane w układy regulacji długości drogi chłodzenia folii w wyniku zmiany wysokości urządzenia odbierającego folię za pomocą mechanizmu śrubowego z napędem, szczególnie dotyczy to procesu wytłaczania tzw. folii sztywnych, np. z PE-HD. Układ regulacji odległości między pierścieniem chłodzącym a urządzeniem odbierającym folię umożliwia stabilne prowadzenie rozdmuchiwanego rękawa, gdyż zostają wyeliminowane niepożądane ruchy drgające folii rurowej, a tym samym uzyskuje się zawężenie pola tolerancji grubości wytłaczanej folii.

Systemy nawijające

Odchylenia od założonej grubości folii (odchyłki) występują podczas każdego procesu wytwarzania folii metodą wytłaczania z rozdmuchiwaniem [33]. Przyczynami tych odchyłków są: znaczne różnice temperatury poszczególnych strumieni uplastycznionego tworzywa, zaburzenia w przepływie tych strumieni w kanałach głowicy, odchylenia od zadanej temperatury poszcze-



Rys. 5. Głowica obrotowa do wytłaczania folii trójwarstwowej z poliolefin z wewnętrznym i zewnętrznym chłodzeniem rękawa folii — rozwiązanie IPTS Metalchem, Toruń [35]: 1 — korpus stacjonarny, 2 — kanały wlotowe tworzyw współwytłaczanych, 3 — korpus obrotowy, 4 — zespół kolektorów obrotowych powietrza chłodzącego, 5 — kanał doprowadzający powietrze chłodzące do nadmuchu zewnętrznego, 6 — kanał doprowadzający powietrze chłodzące do nadmuchu wewnętrznego, 7 — kanał wylotowy powietrza ogrzanego, 8 — elementy pierścienia chłodzącego zewnętrznego, 9 — elementy wielostopniowego pierścienia chłodzącego wewnętrznego, 10 — przewód odprowadzający powietrze chłodzące wewnętrzne, 11 — kanały śrubowe rozprowadzające współwytłaczane tworzywa, 12 — korpus głowicy (obrotowy), 13 — dysza, 14 — kanał przepływu współwytłaczanych tworzyw, 15 — folia rozdmuchiwana, 16 — elementy grzejne głowicy, 17 — elementy kosza kalibrującego (stabilizującego) rozdmuchiwaną folię, 18 — czujnik pomiaru średnicy zewnętrznej rozdmuchiwanej folii, 19 — zawór sterujący natężeniem przepływu powietrza chłodzącego

Fig. 5. Rotary die head for 3-layer polyolefin film extrusion, with internal and external cooling of film sleeve-design of the Institute of Plastics Processing "Metalchem", Toruń [35]: 1 — stationary body, 2 — inlet channels for co-extruded polymers, 3 — rotational body, 4 — assembly of cooling air rotary manifolds, 5 — inlet channel for external cooling air, 6 — inlet channel for internal cooling air, 7 — outlet channel for warmed air, 8 — elements of external cooling ring, 9 — elements of multi-stage internal cooling ring, 10 — outlet duct for internal cooling air, 11 — helical channels for co-extruded polymers' distribution, 12 — die head body (rotational), 13 — die lip, 14 — flow channel for co-extruded polymers, 15 — blown film, 16 — heating elements of the head, 17 — elements of the stabilizing (calibrating) basket for blown film, 18 — sensor for measuring of the outer diameter of blown film, 19 — cooling air flow control valve

gólnych stref nagrzewająco-ochładzających cylindra wytłaczarki i stref nagrzewających głowicy, nierównomierne ochładzanie folii lub przewiewy w hali produkcyjnej. Wartości odchyłek grubości folii można jedynie zmniejszyć wprowadzając udoskonalenia rozwiązań konstrukcyjnych linii, ale nie można ich usunąć.

Folia powinna być wolna od zgrubień i fałd. Zgrubienia folii (odchyłki grubości folii o tym samym znaku) występują w tych samych położeniach, gdy stosuje się urządzenia stacjonarne, tj. wytłaczarki, głowice lub urządzenia odbierające folię, i sumują się podczas zwijania folii w zwoje (również nazywane bobinami) z każdej warstwy nawoju. Nieznaczne zgrubienia folii w przekroju poprzecznym folii rurowej mogą zostać rozmieszczone wzdłuż szerokości zwoju dzięki zastosowaniu wytłaczarki obrotowej lub głowicy obrotowej, bądź wykorzystując obrotowe urządzenie odbierające. Na jakość nawoju ma również wpływ rozwiązanie konstrukcyjne urządzenia nawijającego.

W celu poprawy nawoju urządzenie nawijające wyposaża się zwykle w wałki z regulowaną krzywizną ich osi, tzw. wałki bananowe wygładzające zmarszczki na folii. Poza tym używa się także układów wywołujących ruch postępowo-zwrotny krawędzi rękawa, który zmniejsza zgrubienia zwoju na jego krawędzi. Te ostatnie układy często współpracują bezpośrednio z układami prowadzenia krawędzi rękawa (lub taśmy, tj. rozciętego wzdłużnie rękawa). Aby wyeliminować wyciąganie folii, które często występuje podczas wytłaczania folii cienkich, wykorzystuje się układy umożliwiające regulowanie naciągu nawijanej folii w zwoje.

W wyniku zastosowania wymienionych rozwiązań otrzymuje się zwój o nieznacznych odchyleniach od jego walcowości, który spełnia wymagania stawiane podczas procesu konfekcjonowania folii, np. drukowania lub zgrzewania.

Wytłaczarki obrotowe

Powszechnie stosowane wytłaczarki o budowie poziomej ze ślimakami średnicy powyżej 80 mm wymagają do uruchomienia obrotnic znacznych wymiarów i użycia kosztownych segmentów kół zębatach. Wytłaczarka lub wytłaczarki o średnicach ślimaków do 50 mm wraz z głowicą i pierścieniem chłodzącym ustawione na obrotnicy wykonują ruch obrotowo-nawrotny o 360° lub obracają się ruchem jednostajnym obrotowym. Doprowadzenie energii od elementów stałych do ruchomych jest realizowane przy użyciu pierścieni ślizgowych. Zastosowanie wytłaczarek obrotowych zapewnia równomierne rozmieszczenie zgrubień folii wzdłuż szerokości zwoju.

Głowice obrotowe

W głowicach obrotowych [34, 35] część głowicy związana z dyszą pierścieniową wykonuje ruch obrotowy. Osowanie korpusu obrotowego głowicy (rys. 5)

względem korpusu stacjonarnego zapewnia zespół łożyskowania; zwykle są to łożyska toczne. Funkcje uszczelnienia między elementem ruchomym i stacjonarnym, w których wykonane są kanały przepływowe tworzywa stanowi układ składający się z elementów rurowych. Zadanie uszczelnienia stykowego przejmują powierzchnie ślizgowe, które są dociskane różnicą ciśnień przepływającego tworzywa. Nieznaczny wypływ tworzywa polimerowego przez szczelinę uszczelniającą powoduje smarowanie powierzchni ślizgowych. Układ napędu obrotu części ruchomej głowicy może zostać uruchomiony tylko podczas wytłaczania uplastycznionego tworzywa. Energia elektryczna potrzebna do nagrzewania głowicy jest przenoszona za pomocą pierścieni ślizgowych. Sygnały pomiarowe z termoelementów są bardzo słabe i przekazywanie ich przez pierścienie ślizgowe byłoby przyczyną dużych błędów, dlatego też układy regulacyjne są przymocowane do części obrotowej głowicy.

Pierścienie chłodzące

W przypadku pierścieni chłodzących [1, 2, 4, 25—30] stosuje się różne rozwiązania, mianowicie:

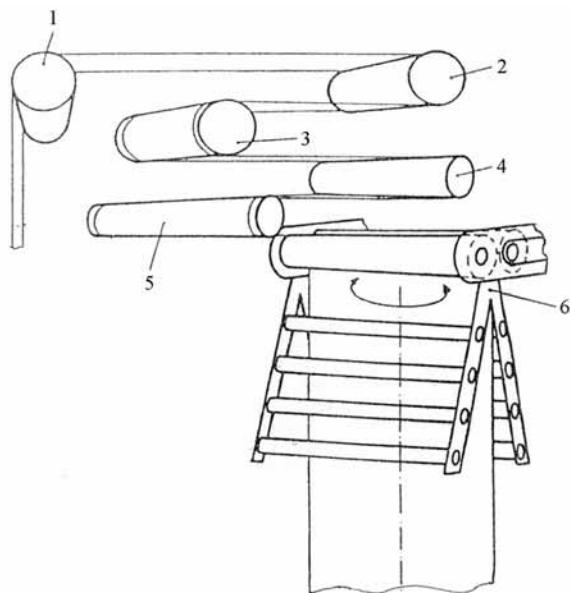
- kompletny pierścień chłodzący w całości obrotowy;
- stacjonarny korpus pierścienia chłodzącego i obrotowe dysze powietrzne;
- stacjonarny korpus pierścienia wraz z jego górnymi elementami oraz obrotowe dolne elementy pierścienia stykające się z dyszą głowicy.

Najkorzystniejszy rozkład zgrubień folii uzyskuje się stosując obrotową głowicę z pierścieniem chłodzącym w całości obrotowym, gdyż wszystkie elementy będące przyczyną błędów (głowica i pierścień chłodzący) biorą udział w ruchu względnym w stosunku do urządzenia odbierającego. Błędy, które powodują duży gradient temperatury uplastycznionego tworzywa, tj. wywołane przez ślimak, nie zostają usunięte. Głowice wykonujące tylko ruch obrotowo-nawrotny o 360° wymagają wprawdzie mniejszych nakładów inwestycyjnych, są jednak mniej skuteczne z punktu widzenia korzystnego rozkładu zgrubień folii.

Urządzenia odbierające obrotowo-nawrotne

Obrotowo-nawrotne urządzenia odbierające (rys. 1, poz. 8) znajdują coraz szersze zastosowanie w liniach technologicznych wytłaczania folii, w których urządzeniami stacjonarnymi są zarówno wytłaczarka z głowicą oraz pierścieniem chłodzącym, jak i ustawione niżej urządzenie nawijające. Elementem wyrównującym zgrubienia folii jest odbierające urządzenie obrotowo-nawrotne z zespołem spłaszczającym i układem wałków oraz walców odwracających folię. W momencie uruchomienia urządzenia odbierającego (rys. 6) wszystkie osie wałków i walców są ustawione równolegle względem siebie. Urządzenie to obraca się najpierw w jednym kierunku o kąt 180° do położenia

krańcowego, po czym układ zostaje przesterowany i kierunek obrotu urządzenia zmienia się ponownie o kąt 180° przez położenie początkowe do przeciwnego położenia krańcowego. Przesterowanie powtarza się każdorazowo po obrocie o 360° , cykl trwa zwykle od 4 do 20 minut.



Rys. 6. Schemat urządzenia obrotowo-nawrotnego odbierającego folię: 1 — wałek stacjonarny, 2 — wałek odwracający (kąt obrotu $\pm 45^\circ$), 3 — wałek przewijający (kąt obrotu $\pm 90^\circ$), 4 — wałek odwracający (kąt obrotu $\pm 135^\circ$), 5 — wałek połączony z urządzeniem odbierającym obrotowo-nawrotnym — poz. 6 (kąt obrotu $\pm 180^\circ$)

Fig. 6. Scheme of rotary-reversible collecting unit: 1 — stationary roll, 2 — reversing roll (rotation angle $\pm 45^\circ$), 3 — reversible roll (rotation angle $\pm 90^\circ$), 4 — reversing roll (rotation angle $\pm 135^\circ$), 5 — roll connected to rotary-reversible collecting unit (rotation angle $\pm 180^\circ$)

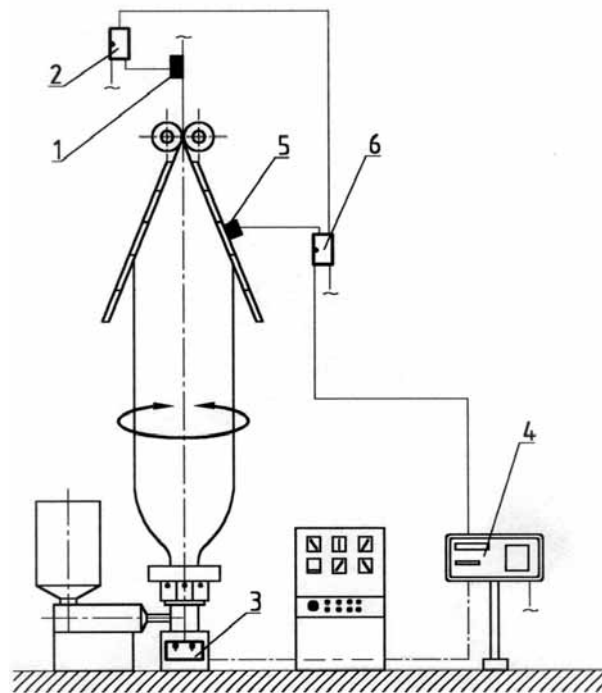
Układ położenia osi wałków (rys. 6, poz. 3 i 5) oraz osi wałków odwracających (poz. 2 i 4) jest sprzężony za pomocą przekładni tak, że krańcowe kąty przesuwu folii (zjazdu i rozjazdu) zawsze mają taką samą wartość. Dwa walce (drażone) odwracające (poz. 2 i 4) są nieruchome, tutaj folia przesuwa się po powierzchni walcowej wykorzystując poduszkę powietrzną, jaka jest wytwarzana za pomocą perforowanych powierzchni zewnętrznych wałków. Odbiorcze urządzenie obrotowo-nawrotne zapewnia równomierne rozmieszczenie odchylek grubości folii, może być ono także stosowane w liniach technologicznych do wytłaczania szerokich folii z dużą wydajnością z tym, że wymagane jest tutaj stosowanie układów prowadzących położenie krawędzi spłaszczonej folii rurowej (rękawka) (rys. 1, poz. 11), który tworzy rama obrotowa z wałkami wyposażona w zespół napędowy i czujnik położenia krawędzi.

Automatyzacja linii technologicznych wytłaczania folii

Skoordynowanie działania wytłaczarki, urządzeń chłodzących, odbierających i nawijających folię zapewniają układy sterowania [1, 3, 5, 8, 10]. Od skuteczności ich działania zależy utrzymanie jakości folii. Zadaniem układów sterowania jest także dostosowanie warunków wytłaczania do wydajności.

W typowej linii technologicznej wytłaczania z rozdmuchiwaniami folii można wydzielić następujące zespoły (tzw. moduły) układu sterowania:

- regulacji prędkości podstawowych układów napędowych — ślimaka, urządzeń odbierających i nawijających folię, ewentualnie, powodujących ruch obrotowy głowicy lub urządzeń odbierających folię;
- regulacji temperatury stref nagrzewająco-ochładzających cylindra i stref nagrzewających głowicy



Rys. 7. Schemat układu pomiaru grubości i szerokości spłaszczonej folii rurowej w linii technologicznej wytłaczania z głowicą obrotową (rozwiązanie firmy Kündig, Szwajcaria [36]): 1 — czujnik pomiaru szerokości spłaszczonej folii rurowej, 2 — układ wzmacniający wartość wielkości mierzonej, 3 — układ rozdmuchiwania folii, 4 — pulpitan sterowniczy, 5 — czujnik pomiaru grubości folii, 6 — układ przetwarzania wielkości mierzonej

Fig. 7. Scheme of the system for measuring of the thickness and width of flat sleeve film in the extrusion line with rotary head — design of Kündig company, Switzerland [36]: 1 — sensor for measuring of the width of flat sleeve film, 2 — measured parameter amplifying system, 3 — film blowing system, 4 — control desk, 5 — sensor for measuring of the film thickness, 6 — measured parameters' processing system

[indywidualne regulatory proporcjonalno-całkująco-różniczkujące (PID) lub wielokanałowy mikroprocesorowy układ sterowania temperaturami stref];

— pomiaru grubości i średnicy folii rurowej (ręka) (rys. 7);

— regulacji prowadzenia krawędzi spłaszczonej folii rurowej;

— dozowania tworzywa i składników dodatkowych do wytłaczarki;

— pomiaru temperatury i ciśnienia uplastycznionego tworzywa z czujnikami (wyjściami alarmowymi) sprzężonymi z wybranymi układami napędowymi.

W celu zapewnienia bezstopniowej regulacji szybkości obrotowej ślimaka stosuje się silniki prądu przemiennego z przetwornikami częstotliwości. W przypadku mocy powyżej 50 kW z przyczyn ekonomicznych często używa się silników prądu stałego z układami tyrystorowymi. Do pozostałych rodzajów napędów wykorzystuje się indywidualne układy stabilizacji prądu przemiennego, najczęściej z falownikami typu wektorowego, a w przypadku większych wymagań — serwonapędy.

Obserwacja przebiegu procesu wytłaczania (tzw. wizualizacja) przedstawiana na monitorze komputera obejmuje wszystkie parametry wytłaczania, takie jak: obciążenie silnika, temperaturę stref i ciśnienie uplastycznionego tworzywa. Aktualnie często regulacja grubości wytłaczanej folii w jej przekroju poprzecznym jest realizowana automatycznie z jednoczesnym ciągłym pomiarem grubości folii, na ogół za pomocą czujników pojemnościowych z wykorzystaniem regulacji:

— temperatury segmentów korpusu dyszy głowicy w wyniku jej podziału wzdłuż obwodu na kilkadziesiąt stref grzejnych [37],

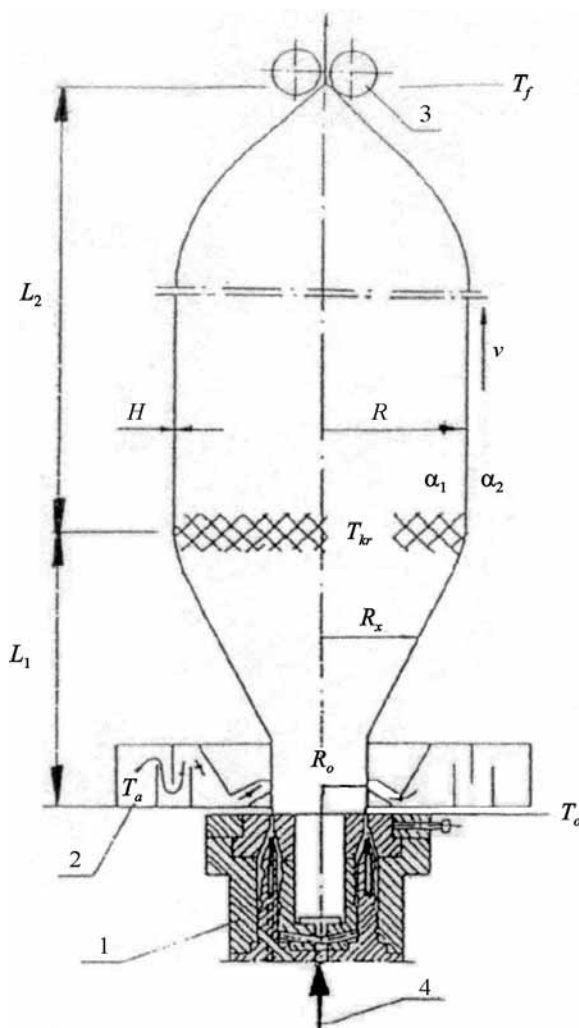
— intensywności chłodzenia folii rozdmuchiwanej za pomocą pierścienia chłodzącego segmentowego, w tym także pierścienia o podwójnej szczelinie; w zależności od sygnałów z urządzenia pomiarowego grubości folii zmieniane jest odpowiednie natężenie nadmuchiwanego powietrza poszczególnych segmentów pierścienia chłodzącego [31]. Układy automatycznej regulacji

grubości folii [8], w zależności od rodzaju tworzywa i warunków wytłaczania, umożliwiają nie tylko redukcję tolerancji grubości folii o 30—50 %, ale również zmniejszenie ilości odpadów technologicznych do chwili osiągnięcia stabilnej pracy linii technologicznej wytłaczania [3].

Minimalizację rozrzutu grubości folii wzdłuż kierunku jej wytłaczania uzyskuje się stosując dozowniki masowe. Regulacja ciężaru jednostkowego folii jest sterowana za pomocą dozowników masowych z jednoczesnym sprzężeniem z regulacją szybkości obrotowej ślimaka oraz prędkości odbioru folii.

UPROSZCZONE RÓWNANIA BILANSU ENERGII W PROJEKTOWANIU UKŁADÓW CHŁODZĄCYCH

Proces rozdmuchiwania folii (np. folii trójwarstwowej, rys. 8) zachodzi w warunkach ciągłego ochładzania i rozciągania (wzdłużnego i poprzecznego) wytłaczanej rury cienkościennej z dyszy głowicy. Intensywność ochładzania folii rurowej ma istotny wpływ na przebieg rozciągania, zatem m.in. na właściwości folii. Proces rozdmuchiwania jest dotychczas najmniej poznany spośród

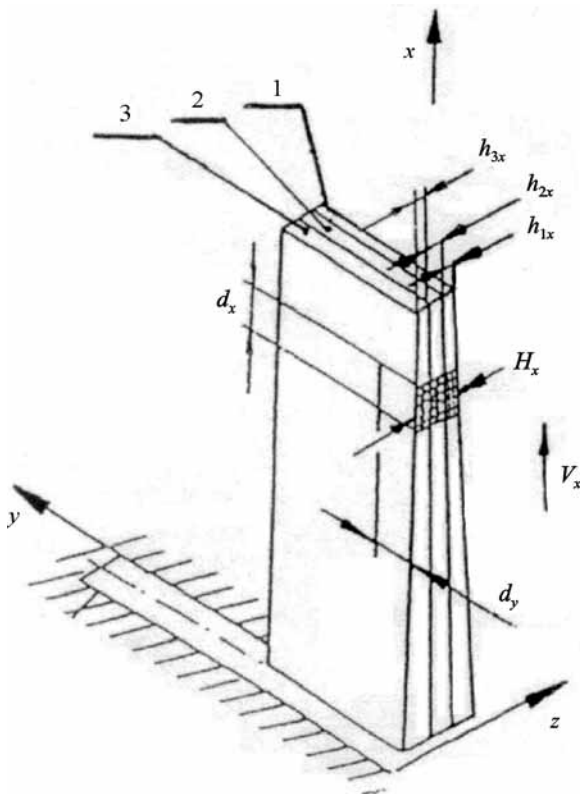


Rys. 8. Schemat procesu formowania folii trójwarstwowej: 1 — głowica, 2 — pierścień chłodzący, 3 — urządzenie odbierające, 4 — wlot powietrza rozdmuchującego, L_1 — długość pierwszego odcinka ochładzania folii (od głowicy do linii krystalizacji), L_2 — długość drugiego odcinka ochładzania folii (od linii krystalizacji do urządzenia odbierającego folię)

Fig. 8. Scheme of 3-layer film forming process: 1 — die head, 2 — air cooling ring, 3 — collecting unit, 4 — blowing air inlet, L_1 — length of the first section of film cooling (from the head to the crystallization line), L_2 — length of the other section of film cooling (from the crystallization line to the collecting unit)

procesów przetwarzania folii, zwłaszcza zachodzące w nim ściśle powiązania pomiędzy procesami reologicznymi i mechanicznymi rodmuchiwaną folii oraz elementarne procesy kinetyczne. Decydującym procesem kinetycznym w procesie rodmuchiwaną folii jest wymiana ciepła, której towarzyszy krystalizacja i orientacja polimeru. Doniesienia literaturowe [4, 38–40] dotyczą wymiany ciepła tylko w procesie ochładzania folii jednowarstwowych.

Przenoszenie ciepła między folią rurową a otaczającym ośrodkiem przebiega według trzech różnych mechanizmów, mianowicie wewnątrz warstw folii jest on powodowany przewodzeniem, a z powierzchni zewnętrznej folii (w przypadku braku ochładzania folii rurowej od wewnątrz) na drodze konwekcji i (częściowo) promieniowania. Analiza procesu wymiany ciepła między jednowarstwową folią rurową a ośrodkiem chłodzącym wykazała, że w większości przypadków podczas chłodzenia powietrzem folii małej grubości wartości liczby Biota (przedstawiającej stosunek wewnętrznego oporu przewodzenia ciepła ścianki do oporu wnikania strumienia ciepła [41]) są mniejsze od 0,1, tzn. opór przewodzenia wewnątrz folii można pominąć jako bardzo



Rys. 9. Schematyczne przedstawienie elementów przestrzennych warstw folii: 1 — pierwsza warstwa, 2 — druga warstwa, 3 — trzecia warstwa, x, y, z — układ współrzędnych
Fig. 9. Schematic presentation of the space elements of the film layers: 1 — first layer; 2 — second layer; 3 — third layer; x, y, z — co-ordinate system

mały w porównaniu z oporem konwekcji na powierzchni (ewentualnie konwekcji i promieniowania). Matematyczny opis zjawisk wymiany ciepła [42] sprowadza się do równania bilansu energii; rozkład średniej temperatury folii wzdłuż osi wytłaczania można wówczas określić z prostego bilansu energii.

Jeżeli w równaniach różniczkowych, przedstawiających matematyczne wyrażenia bezwymiarowych bilansów energetycznych zarówno w przypadku folii dwuwarstwowej określonych w publikacji [42], jak i folii trójwarstwowej określonych w publikacji [43] wprowadzi się następujące założenia (rys. 9):

- pominięcie wymiany ciepła na drodze przewodzenia w kierunku osi x i promieniowania,
- pominięcie ilości ciepła generowanego wewnątrz warstw folii (ciepło rozproszone wskutek rozciągania tworzywa oraz ciepło jego krystalizacji),
- ciepło właściwe w warunkach stałego ciśnienia (c_p), gęstość tworzywa (ρ) oraz współczynnik przewodzenia ciepła (λ) są stałe i nie zależą od temperatury,
- ilość odprowadzanego ciepła w wyniku przewodzenia (oś z) z elementu drugiej warstwy jest równa ilości doprowadzanego ciepła do elementu pierwszej warstwy, oraz
- ruch ciepła traktuje się jako ustalony,

to otrzymuje się uproszczone równanie energii.

Wykorzystując zasadę indukcji matematycznej [43] w odniesieniu do otrzymanych uproszczonych równań bilansu energii folii dwu- i trójwarstwowej, została wyznaczona postać uproszczonego równania bilansu energii (1) folii wielowarstwowej (n -warstwowej):

$$\frac{dT_1}{dx} + A_2 \frac{dT_2}{dx} + A_3 \frac{dT_3}{dx} + \dots + A_n \frac{dT_n}{dx} = - (V_x c_p \rho_1 h_{1x})^{-1} [\alpha_1 (T_1 - T_{a1}) + \alpha_n (T_n - T_{an})] \quad (1)$$

gdzie:

$$A_2 = \frac{c_{p2} \rho_2 h_2}{c_{p1} \rho_1 h_1}, \quad A_3 = \frac{c_{p3} \rho_3 h_3}{c_{p2} \rho_2 h_2}, \quad \dots, \quad A_n = \frac{c_{pn} \rho_n h_n}{c_{p(n-1)} \rho_{(n-1)} h_{(n-1)}}$$

$T_1, T_2, T_3, \dots, T_n$ — temperatura wyodrębnionych elementów przestrzennych warstw folii; $h_1, h_2, h_3, \dots, h_n$ — grubość pojedynczych warstw folii, V_x — prędkość przemieszczania elementu przestrzennego folii w kierunku osi x ; $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_n$ — współczynnik przejmowania ciepła; ρ — gęstość tworzywa; 1, 2, 3, ..., n — kolejne warstwy folii, a — temperatura powietrza ochładzającego.

Analogicznie, wykorzystując zasadę indukcji matematycznej do analizy przybliżonych zależności umożliwiających obliczenie wymaganej długości odcinka ochładzania folii L_1 (od głowicy do linii krystalizacji) i L_2 (od linii krystalizacji do urządzenia odbierającego folię) folii dwu- i trójwarstwowej [43], wyznaczyliśmy odpowiednie przybliżone zależności folii n -warstwowej:

$$L_1 = 2VRh_1 \frac{c_p \rho_1 (T_{o1} - T_{kn}) (1 + A_2 B_2 + A_3 B_3 + \dots + A_n B_n)}{(R + R_0) [\alpha (\bar{T}_1 - \bar{T}_{a1}) + \alpha_n (\bar{T}_n - \bar{T}_{a_n})]} \quad (2)$$

$$L_2 = Vh_1 \frac{c_p \rho_1 (T_{kr1} - T_{f1}) (1 + A_2 C_2 + A_3 C_3 + \dots + A_n C_n)}{[\alpha_{12} (\bar{T}_{12} - \bar{T}_{a_{12}}) + \alpha_{n2} (\bar{T}_{n2} - \bar{T}_{a_{n2}})]} \quad (3)$$

gdzie:

$$\bar{T}_1 = \frac{T_{o1} - T_{kr1}}{2}, \quad \bar{T}_n = \frac{T_{on} - T_{krn}}{2}, \quad \bar{T}_{12} = \frac{T_{kr1} - T_{f1}}{2}, \quad \bar{T}_{n2} = \frac{T_{krn} - T_{fn}}{2};$$

$$B_2 = \frac{T_{o2} - T_{kr2}}{T_{o1} - T_{kr1}}, \quad B_3 = \frac{T_{o3} - T_{kr3}}{T_{o2} - T_{kr2}}, \quad \dots, \quad B_n = \frac{T_{on} - T_{krn}}{T_{o(n-1)} - T_{kr(n-1)}};$$

$$C_2 = \frac{T_{kr2} - T_{f2}}{T_{kr1} - T_{f1}}, \quad C_3 = \frac{T_{kr3} - T_{f3}}{T_{kr2} - T_{f2}}, \quad \dots, \quad C_n = \frac{T_{krn} - T_{fn}}{T_{kr(n-1)} - T_{f(n-1)}};$$

R — promień rozdmuchiwania folii rurowej (rys. 8); o — temperatura tworzywa w chwili opuszczania dyszy głowicy; kr — temperatura tworzywa na linii krystalizacji; f — temperatura folii ochłodzonej; 2 — w indeksie dolnym drugiego rzędu odnosi się do drugiego odcinka ochładzania folii, np. \bar{T}_{12} = średnia temperatura pierwszej warstwy wzdłuż drugiego odcinka ochładzania folii.

Procesy ochładzania folii należą do stosunkowo mało zbadanych, chociaż są opisywane w licznych opracowaniach [1, 25, 26, 33, 40]. W pracy [4] przedstawiono wyniki badań doświadczalnych procesu ochładzania folii wytłaczanej metodą rozdmuchiwania z zastosowaniem nadmuchu powietrza za pomocą klasycznego pierścienia chłodzącego. Wykorzystując zależności między liczbami kryterialnymi Nusselta (N_u) i Reynoldsa (Re) na pierwszym odcinku zewnętrznego ochładzania folii rurowej $N_u = 0,62 Re^{0,63}$, drugim odcinku zewnętrznego ochładzania folii rurowej $N_u = 0,62 Re^{0,5}$ oraz wewnątrz ochładzanej folii rurowej $N_u = 0,032 Re^{0,8}$ można obliczyć średnią wartość współczynników α przejmowania ciepła przez powietrze ochładzające folie.

Określone średnie wartości współczynników przejmowania ciepła i wyznaczone uproszczone zależności równań bilansu energii pozwalają na wykonanie wstępnych obliczeń dotyczących określenia wymaganej długości drogi ochładzania folii ($L = L_1 + L_2$).

PODSUMOWANIE

Kierunki rozwoju technologii i urządzeń do wytłaczania z rozdmuchiwaniem folii

Obecnie szerokie zastosowanie, oprócz folii wielowarstwowych barierowych w stosunku do tlenu, znalazły folie trójwarstwowe wytwarzane tylko z poliolefin. Jako warstwa środkowa może tu być stosowany także kompozyt, tj. poliolefiny napełnione składnikami mineralnymi, których zawartość osiąga nawet 60 % ogólnej

masy folii. Specyficzne wymagania w stosunku zarówno do procesu wytłaczania, jak i rozwiązań konstrukcyjnych linii, są stawiane w przypadku wytłaczania folii termokurczliwych o dużej przezroczystości z PVC i poliolefin, jak również folii z poli(alkoholu winylowego) (PVOH) oraz poli(chloroku winylidenu).

Do owijania kosztownych produktów używane są folie termokurczliwe o dużej przezroczystości z PVC lub z poliolefin grubości 12—30 μm . Cechą charakterystyczną tych linii produkcyjnych jest układ dwustopniowego rozdmuchiwania, który znacznie zwiększa koszty inwestycyjne linii. Poza tym stawiane są tutaj bardzo wysokie wymagania w zakresie doboru warunków wytłaczania.

Aktualnie obserwuje się zainteresowanie wykorzystaniem materiałów polimerowych ulegających biodegradacji zwłaszcza w produkcji opakowań. Przykładem jest PVOH rozpuszczalny w wodzie, z którego można wytłaczać, pomimo jego małej stabilności termicznej (temperatura degradacji jest niższa od temperatury topnienia), w przypadku wprowadzenia odpowiednich środków pomocniczych folie charakteryzujące się dobrymi cechami wytrzymałościowymi, korzystniejszymi niż folie z PE-LD. Technologia wytłaczania PVOH i urządzenia do wytwarzania folii są chronione patentem europejskim [44].

Odchyłki grubości folii, zwłaszcza w kierunku poprzecznym występują podczas każdego procesu wytwarzania folii metodą wytłaczania z rozdmuchiwaniem. Nieznaczne odchyłki grubości folii mogą zostać rozmieszczone wzdłuż szerokości zwoju dzięki zastosowaniu wytłaczarki obrotowej lub głowicy obrotowej, ewentualnie, obrotowo-nawrotnego urządzenia odbierającego.

Współczesne linie do wytłaczania folii często są wyposażane w układy automatycznej regulacji grubości folii rurowej w jej przekroju poprzecznym z jednoczesnym ciągłym pomiarem tej grubości za pomocą czujnika pojemnościowego. Regulacja grubości folii odbywa się za pomocą sterowania temperaturą stref grzejnych wzdłuż obwodu dyszy głowicy lub natężeniem przepływu powietrza ochładzającego folie w poszczególnych segmentach wzdłuż obwodu pierścienia chłodzącego. Powyższe układy pozwalają na zmniejszenie tolerancji grubości poprzecznej folii rurowej do ± 3 %.

Zmniejszenie rozrzutu grubości wzdłuż osi wytłaczania folii, zwłaszcza w przypadku wytłaczania folii wielowarstwowych, zapewnia stosowanie układu dozowników grawimetrycznych tworzywa i wprowadzanie składników dodatkowych w warunkach sprzężenia pracy układu regulacji z szybkością obrotową ślimaków wytłaczarek i prędkością odbioru folii.

Układy zmniejszające tolerancje grubości folii w kierunku poprzecznym i wzdłużnym umożliwiają nie tylko poprawę jakości nawoju, ale także istotne zmniejszenie jednostkowego zużycia tworzywa w odniesieniu do powierzchni folii, tym samym obniżenie kosztów jej wytwarzania (przynajmniej o 5 %).

Uproszczone równania bilansu energii w projektowaniu układów chłodzących

Analiza procesu wymiany ciepła między folią rurową a otaczającym ośrodkiem wykazała, że w większości przypadków podczas chłodzenia folii małej grubości powietrzem, wartości liczby Biota są mniejsze od 0,1, tzn. opór przewodzenia wewnątrz folii można pominąć jako bardzo mały w porównaniu z oporem konwekcji na powierzchni (ewentualnie konwekcji i promieniowania). Opis matematyczny zjawisk wymiany ciepła sprowadza się do wyznaczenia równania energii, zatem rozkład średniej temperatury folii wzdłuż osi wytłaczania można określić z bilansu energii. Średnie wartości współczynników przejmowania ciepła oraz rozkład prędkości strumienia powietrza ochładzającego określano z zależności doświadczalnych. Wyznaczone uproszczone zależności z równania bilansu energii odniesione do folii współwytłaczanych umożliwiają wykonanie wstępnych obliczeń wymaganej długości drogi ochładzania folii.

LITERATURA

- Hansen F., Knappe W., Potente H.: „Handbuch der Kunststoff-Extrusionstechnik”, Carl Hanser Verlag, Monachium—Wiedeń 1986, str. 76—186, 267.
- Sikora R.: „Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych”, Wydawnictwo Edukacyjne, Warszawa 1993, str. 427.
- Feistkorn W., Herschbach Ch.: *Kunststoffe* 1995, **85**, 1707.
- Lukach J. E., Pietukhov A. D., Senatos V. A.: „Oborudovanie dla proizvodstva polimernykh plenok”, Mashinostroenie, Moskwa 1981, str. 35—81, 93—190.
- Hansen F. H., Hessenbruch R. H.: *Kunststoffe* 1993, **83**, 338.
- Stasiek J.: *Polimery* 2005, **50**, 169.
- Schmitz G.: *Kunststoffe* 1995, **85**, 12.
- Mayer A., Butler T., Yap P.: *Kunststoffe* 1997, **87**, 1584.
- Fischer P.: *Plastverarbeiter* 2000, **51**, nr 5, 58.
- Spirgatis J., Wortberg J.: *Kunststoffe* 2000, **90**, nr 10, 108.
- Rafael J., Castillo M.: „Extrusion technologies for the new millennium”, VI Międzynarodowe Targi Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych PLASTPOL 2002, Kielce, maj 2002 r., materiały.
- Stasiek J.: *Polimery* 1995, **40**, 214.
- Sikora J. W.: „Studium autotermiczności procesu wytłaczania i strefy rowkowanej wytłaczarki”, rozprawa habilitacyjna, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 2000.
- Schöppner V.: *Kunststoffe* 2001, **91**, nr 2, 32.
- Sikora R.: „Podstawy przetwórstwa tworzyw wielkocząsteczkowych”, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 1992.
- Sikora R., Sasimowski E.: *Polimery* 2000, **45**, 264.
- Sikora J. W.: *J. Plast. Film Sheeting* 2001, **17**, 307.
- La Mantia F. P.: *Macplas Intern. E 200* 2000, nr 5, 125.
- Sasimowski E.: „New construction of a screw-based plasticating system”, Polymer Processing Society, Ateny, Grecja 2003, str. 70.
- Pat. pol.* 185 728 (2003).
- Sikora J. W.: „Extrusion with a Rotational Barrel Section”, The Japan Society of Polymer Processing, Tokio, Japonia, 2004, materiały, str. 517.
- Han C. D.: „Rheology in Polymer Processing”, Academic Press, Nowy Jork—San Francisco—Londyn 1976.
- Schwenzer C.: „Finite Elemente Methoden zur Berechnung von Mono- und Coextrusionsströmungen”, Dissertation, RWTH Aachen, 1988.
- Anufrijef W. A., Stasiek J.: *Polimery* 1996, **41**, 130.
- Menges G., Predöhl W.: *Plastverarbeiter* 1972, **23**, 338.
- Ast W.: *Plastverarbeiter* 1978, **29**, 543.
- Pat. niemiecki* 3 820 530 (1988).
- Pat. niemiecki* 3 623 548 (1986).
- Pat. niemiecki* 4 218 996 (1992).
- Pat. niemiecki* 2 658 518 (1976).
- Anonim: *Polimery* 2002, **47**, 296.
- Informacja firmy Windmüller & Hölscher (Niemcy), „K-Zeitung”, nr 7, 3.04.2003 r., str. 27.
- Feron B., Wortberg J.: *Kunststoffe* 1998, **88**, 2018.
- Polski wzór użytkowy* 59 103 (1997).
- Pol. zgłosz. pat.* 332 910 (1999).
- Materiały informacyjne firmy Kündig Control System, Rüti (Szwajcaria).
- Anonim: *Kunststoffe* 2002, **92**, 36.
- Alaie S. M., Papanastasiou T. C.: *Int. Polym. Process.* 1993, **8**, 51.
- Liu C. C., Bogue D. C., Spruiel J. E.: *Int. Polym. Process.* 1995, **10**, 226.
- Wolf D., Feron B., Wortberg J.: *Int. Polym. Process.* 1997, **12**, 38.
- Sikora R., Bociąga E.: *Polimery* 2003, **48**, 753.
- Stasiek J.: *Polimery* 1997, **42**, 122.
- Stasiek J.: *Prog. Rubber Plast. Technol.* 2000, **16**, 183.
- Pat. europejski* 773 864 B1 (1995).

Otrzymano 2 VII 2004 r.