

Barbara LISZYŃSKA^{1)*}, Janusz ZIELIŃSKI¹⁾, Gniewosz MARSZAŁEK²⁾, Lidia KOWALSKA²⁾, Damian KOŚCIAŃCZUK¹⁾

¹⁾ Politechnika Warszawska, Instytut Chemii w Płocku

²⁾ Basell Orlen Polyolefins Sp. z o.o.

* e-mail: b.liszynska@pw.plock.pl

Wybrane aspekty oznaczania gęstości polietylenu małej gęstości

Streszczenie: Określono wpływ sposobu przygotowania próbek do oznaczeń na wartość gęstości polietylenu małej gęstości oraz podjęto próbę korelacji tych wielkości z wielkościami wyliczonymi na podstawie badań DSC. Przedmiot badań stanowiło osiem gatunków PE-LD. Gęstość oznaczano metodą zanurzeniową stosując próbki przygotowane w dwojaki sposób. Ustalono, że sposób kondycjonowania próbki ma widoczny, ale nieznaczny wpływ na wartość gęstości. Nie uzyskano zadowalającej korelacji pomiędzy wartościami gęstości oznaczonymi metodą zanurzeniową a wyliczonymi na podstawie DSC.

SELECTED ASPECTS OF LOW-DENSITY POLYETHYLENE DENSITY MEASUREMENTS

Summary: The influence was determined of the preparation of samples for the measurements on the density of low-density polyethylene and an attempt was made to correlate these values with density values calculated basing on DSC studies. The subject of this research were eight types of LDPE. The density was measured using immersion method for samples prepared in two ways. It was determined that the method of sample preparation has an observable but small influence on the measured value of density. No acceptable correlation was found between the values of density measured using the immersion method and the values calculated basing on DSC.

WPROWADZENIE

Polietylen jest semikrystalicznym polimerem termoplastycznym, którego struktura, masa cząsteczkowa, krystaliczność i inne właściwości są determinowane metodą polimeryzacji. Gęstość polietylenu można traktować jako miarę stopnia uporządkowania struktury i pośrednio zawartości odgałęzień łańcucha.

Na rynku polietylenów rozróżniamy wiele jego rodzajów, m.in.:

- o małej gęstości, PE-LD (low density polyethylene);
- o dużej gęstości, PE-HD (high density polyethylene);
- liniowy o małej gęstości, PE-LLD (linear low density polyethylene);
- o ultramałej gęstości, PE-ULD (ultra low density polyethylene);
- o dużym ciężarze cząsteczkowym i dużej gęstości, PE-HMW-HD (high molecular weight-high density polyethylene);
- o średniej gęstości, PE-MD (medium density polyethylene) (1,2).

Jak widać gęstość jest głównym czynnikiem rozróżniania rodzajów polietylenów, dlatego wciąż szuka się szybkich, ale równocześnie bardzo dokładnych sposobów oznaczania tej wielkości. Wyniki pomiarów gęstości uzależnione są od obróbki cieplnej próbek do badań, przy czym nawet niewielkie różnice warunków ich przygotowania mogą powodować widoczne różnice.

Celem pracy było określenie wpływu sposobu przygotowania próbek do oznaczeń na wartość gęstości polietylenu małej gęstości oraz korelacja tych wielkości z wielkościami wyliczonymi na podstawie badań DSC.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Przedmiot badań stanowiło osiem gatunków polietylenu małej gęstości (PE-LD) Malen E produkcji Basell Orlen Polyolefins Sp. z o.o. w Płocku. Dla każdego gatunku próbki pochodziły z trzech różnych partii produkcyjnych.

Metodyka badawcza

Gęstość oznaczano w temperaturze $23,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ metodą zanurzeniową zgodnie z normą PN-EN ISO 1183-1:2013. Stanowiła ona średnią z sześciu pomiarów. Korzystano z wagi hydrostatycznej oznaczając masę próbek w powietrzu i octanie butylu. Do oznaczeń wykorzystano próbki w postaci krążków o średnicy 37 mm i grubości 2 mm otrzymane metodą prasowania w temperaturze 180°C , przy ciśnieniu $2 \cdot 10^7$ Pa, w czasie 8 min. Zastosowano dwie procedury przygotowania próbek: „bez ekspozycji we wrzącej wodzie” i „z ekspozycją we wrzącej wodzie”. W drugim przypadku próbki dodatkowo, po wyjęciu z prasy, przebywały w ciągu 30 min we wrzącej wodzie. Pozostałe operacje studzenia (z szybkością $15^\circ\text{C}/\text{min}$) i konfekcjonowania próbek (w temperaturze 23°C w ciągu 30 min) były w obu procedurach identyczne.

Pomiary temperatury i entalpii topnienia wykonano metodą DSC prowadząc oznaczenia w następującym zakresie temperaturowym: ogrzewanie wstępne, celem usunięcia historii termicznej próbek, $25\text{--}150^\circ\text{C}$, chłodzenie $150\text{--}45^\circ\text{C}$, powtórne ogrzewanie $45\text{--}150^\circ\text{C}$. Pomiedzy

etapami stosowano 5 min izotermiczne wygrzewanie próbek w końcowej temperaturze poszczególnego etapu. Szybkość ogrzewania i chłodzenia wynosiła 10°C/min, wielkość próbek 5–7,5 mg. Próbkę wycinano z tych samych płytek, z których otrzymywano kształtki do oznaczeń gęstości metodą zanurzeniową.

W celu określenia stopnia krystaliczności badanych polietylenów (X_c), obliczono udział fazy krystalicznej w analizowanych próbkach, na podstawie entalpii topnienia wyznaczonych w etapie powtórnego ogrzewania oraz entalpii topnienia całkowite krystalicznego polietyleny wynoszącej (-)277 J/g (3). Gęstość na podstawie danych uzyskanych metodą DSC wyliczono korzystając z następującego wzoru:

$$\rho = c_k \cdot \rho_c + (1 - c_k) \cdot \rho_a$$

w którym:

- ρ – gęstość próbki, g/cm³,
- c_k – stopień krystaliczności próbki,
- ρ_c – gęstość całkowite krystalicznego PE równa 1,003 g/cm³,
- ρ_a – gęstość całkowite ataktycznego PE równa 0,8519 g/cm³.

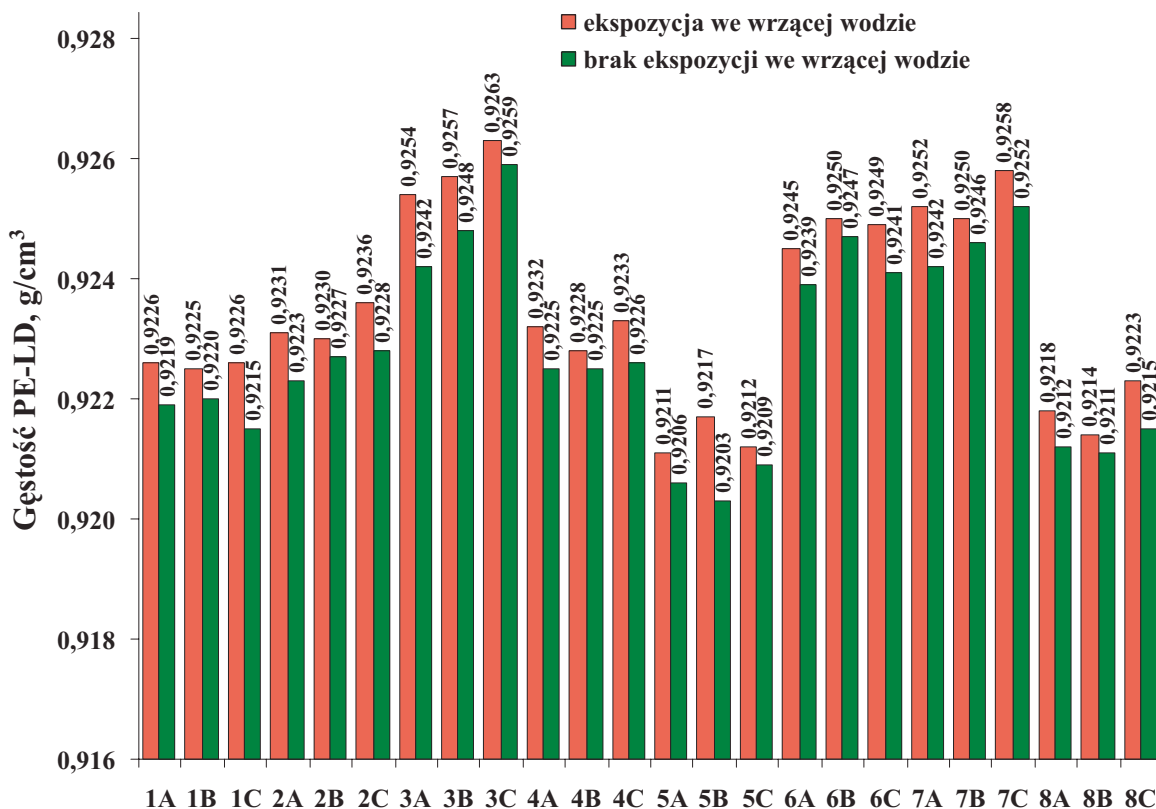
Wyniki i ich omówienie

Wyniki oznaczeń gęstości metodą zanurzeniową poszczególnych partii PE-LD dla próbek przygotowanych w dwojaki sposób przedstawiono na rys.1. Wynika

z niego, że sposób przygotowania próbki wpłynął na wartość oznaczanej gęstości. Wartość gęstości dla próbek przygotowanych z ekspozycją we wrzącej wodzie była we wszystkich przypadkach większa w porównaniu z wartością oznaczoną dla próbek przygotowanych bez takiej ekspozycji. Wskazuje to, że sposób sprzyjający krystalizacji tworzywa skutkuje uzyskaniem bardziej regularnej struktury, a co za tym idzie większym upakowaniem i większą gęstością. Tym nie mniej, różnice gęstości są niewielkie, mieszczą się w zakresie 0,0003–0,0014 g/cm³ tj., w przedziale 0,06–0,09 % w stosunku do wartości gęstości próbek przygotowanych z ekspozycją we wrzącej wodzie. Zaobserwowano, że wartości gęstości poszczególnych typów w obrębie danego gatunku są bardzo zbliżone zarówno dla próbek przygotowanych z ekspozycją we wrzącej wodzie jak i przygotowanych bez takiej ekspozycji. Wyniki oznaczeń gęstości próbek przygotowanych z ekspozycją we wrzącej wodzie odznaczają się większą powtarzalnością, o czym świadczą nieznacznie mniejsze wartości odchyłeń standardowych.

Wyniki pomiarów wykonanych metodą DSC w postaci oznaczonych temperatur i entalpii topnienia próbek przygotowanych zarówno z ekspozycją we wrzącej wodzie jak i bez takiej ekspozycji oraz wyliczone na podstawie uzyskanych wyników stopnie krystaliczności przedstawiono w tabeli 1.

Temperatury topnienia badanych polietylenów mieściły się w zakresie 111,2°C–116,9°C, a entalpie tej prze-



Rys. 1. Porównanie wartości gęstości PE-LD dla próbek poddanych ekspozycji we wrzącej wodzie i próbek bez takiej ekspozycji

Fig. 1. Comparison of PE-LD density for samples exposed and not exposed to boiling water

Tab. 1. Temperatury i entalpie topnienia badanych polietylenów wyznaczone metodą DSC oraz wyliczone stopnie krystaliczności
Tab. 1. Values of melting temperature and enthalpy for tested polyethylenes determined using DSC method and calculated levels of crystallinity

Gatunek PE-LD	Partia	Temperatura topnienia, °C		Entalpia topnienia, J/g		Stopień krystaliczności	
		ekspozycja we wrzącej wodzie	brak ekspozycji we wrzącej wodzie	ekspozycja we wrzącej wodzie	brak ekspozycji we wrzącej wodzie	ekspozycja we wrzącej wodzie	brak ekspozycji we wrzącej wodzie
1	A	112,4	113,9	-100,99	-100,19	0,36	0,36
	B	112,8	112,5	-99,41	-103,15	0,36	0,37
	C	113,6	113,3	-96,43	-100,06	0,35	0,36
2	A	115,1	113,8	-90,43	-90,53	0,33	0,33
	B	113,8	113,6	-102,69	-97,58	0,37	0,35
	C	112,9	113,4	-104,38	-101,31	0,38	0,36
3	A	116,6	116,6	-102,56	-96,87	0,37	0,35
	B	116,5	116,7	-106,03	-108,46	0,38	0,39
	C	116,2	115,8	-111,50	-106,84	0,40	0,39
4	A	113,8	114,2	-103,72	-95,85	0,37	0,35
	B	114,2	114,0	-93,82	-99,07	0,34	0,36
	C	114,7	113,9	-101,24	-95,92	0,37	0,35
5	A	115,2	111,2	-109,58	-101,15	0,40	0,37
	B	111,4	111,5	-104,67	-100,99	0,38	0,36
	C	112,5	111,7	-101,79	-100,46	0,37	0,37
6	A	115,1	115,9	-102,80	-108,21	0,37	0,39
	B	116,9	116,4	-110,33	-100,91	0,40	0,36
	C	115,2	115,1	-114,26	-112,51	0,41	0,41
7	A	115,9	116,4	-111,98	-106,55	0,40	0,38
	B	116,6	116,7	-92,31	-108,90	0,33	0,39
	C	115,5	115,9	-107,90	-114,93	0,39	0,41
8	A	112,5	111,7	-103,81	-101,78	0,37	0,37
	B	111,6	111,3	-94,24	-101,14	0,34	0,37
	C	112,4	113,8	-98,80	-98,53	0,36	0,36

miany w zakresie (-)90,43J/g–(-)114,93 J/g. W dziewięciu przypadkach, wbrew przewidywaniom, bezwzględna wartość energetyczna przemiany topnienia była mniejsza dla próbek przygotowanych z ekspozycją we wrzącej wodzie w porównaniu z analogicznymi próbkami, ale przygotowanymi bez takiej ekspozycji. Znalazło to odzwierciedlenie w obliczonych wartościach stopnia krystaliczności. Stopień krystaliczności badanych próbek mieścił się w zakresie 0,33–0,41.

W tabeli 2 zamieszczono wartości gęstości wyliczone na podstawie wyników uzyskanych metodą DSC. Wartości te są mniejsze od wartości gęstości oznaczonych metodą zanurzeniową o 0,0088–0,0232 g/cm³ tzn. różnice te stanowią 0,96–2,51% wartości gęstości oznaczonej metodą zanurzeniową. Z tego względu można je traktować jedynie jako wartości szacunkowe.

Podjęto próbę korelacji wartości gęstości oznaczonych metodą zanurzeniową i wyliczonych z pomiarów DSC. Obliczone współczynniki regresji R² przedstawiono w tabeli 3. Uzyskane wartości współczynników wskazują na brak korelacji pomiędzy wartościami gęstości oznaczony-

Tab. 2. Gęstość polietylenów wyliczona na podstawie oznaczeń DSC oraz różnice gęstości oznaczonej metodą zanurzeniową i wyliczonej w stosunku do gęstości oznaczonej metodą zanurzeniową

Tab. 2. Density of polyethylenes calculated on the basis of DSC measurements. Variations of density determined using immersion method and calculated compared to density determined using immersion method

Gatunek PE-LD	Partia	Gęstość, g/cm ³		Różnica gęstości, %	
		ekspozycja we wrzącej wodzie	brak ekspozycji we wrzącej wodzie	ekspozycja we wrzącej wodzie	brak ekspozycji we wrzącej wodzie
1	A	0,9063	0,9063	1,77	1,69
	B	0,9063	0,9078	1,76	1,54
	C	0,9048	0,9063	1,93	1,65
2	A	0,9018	0,9018	2,31	2,22
	B	0,9078	0,9048	1,65	1,94
	C	0,9093	0,9063	1,55	1,79

3	A	0,9078	0,9048	1,90	2,10
	B	0,9093	0,9109	1,77	1,50
	C	0,9123	0,9109	1,51	1,62
4	A	0,9078	0,9048	1,67	1,92
	B	0,9033	0,9063	2,11	1,76
	C	0,9078	0,9048	1,68	1,93
5	A	0,9123	0,9078	0,96	1,39
	B	0,9093	0,9063	1,35	1,52
	C	0,9078	0,9078	1,45	1,42
6	A	0,9078	0,9109	1,81	1,41
	B	0,9123	0,9063	1,37	1,99
	C	0,9138	0,9138	1,20	1,11
7	A	0,9123	0,9093	1,39	1,61
	B	0,9018	0,9109	2,51	1,48
	C	0,9109	0,9138	1,61	1,23
8	A	0,9078	0,9078	1,52	1,45
	B	0,9033	0,9078	1,96	1,44
	C	0,9063	0,9063	1,73	1,65

Tab. 3. Współczynniki regresji dla prób korelacji gęstości oznaczonej metodą zanurzeniową i gęstości wyliczonej na podstawie pomiarów DSC

Tab. 3. Regression coefficients for the attempts to correlate the density determined using immersion method and density calculated on the basis of DSC measurements

Rodzaj zależności	Współczynnik regresji R ²	
	ekspozycja we wrzącej wodzie	brak ekspozycji we wrzącej wodzie
liniowa	0,1372	0,2717
wielomian II stopnia	0,2698	0,4108
funkcja wykładnicza	0,1368	0,2710
funkcja logarytmiczna	0,1370	0,2707
funkcja potęgowa	0,1366	0,2714

mi metodą zanurzeniową a wyliczonymi na podstawie badań DSC. Około dwukrotnie większe wartości współ-

czynników korelacji uzyskano dla próbek nie ekspozycyjnych we wrzącej wodzie. Wskazuje to, że warunki, w których przebiega proces krystalizacji polietylenów podczas oznaczeń DSC są bardziej zbliżone do warunków przygotowania próbek do oznaczeń gęstości metodą zanurzeniową sposobem bez ekspozycji we wrzącej wodzie tzn. z pominięciem etapu sprzyjającego krystalizacji próbek. Największe wartości współczynników korelacji dla próbek przygotowanych obydwoma sposobami odnotowano dla wielomianu drugiego stopnia.

PODSUMOWANIE

Sposób przygotowania próbek do oznaczeń gęstości polietylenów małej gęstości metodą zanurzeniową, w tym sposób ich kondycjonowania, ma wpływ na uzyskiwaną wartość gęstości. Procedura kondycjonowania próbek sprzyjająca ich krystalizacji (z ekspozycją we wrzącej wodzie) prowadzi do uzyskania większych wartości gęstości. Tym nie mniej, odnotowane różnice są minimalne i nie przekraczają 0,09 % wartości gęstości.

Analiza PE-LD metodą DSC umożliwia wyznaczenie jego stopnia krystaliczności i wyliczenie na tej podstawie wartości gęstości. Uzyskane tą drogą wielkości są mniejsze od wartości gęstości oznaczonych metodą zanurzeniową o około 1,0–2,5 %. Tym samym sposób ten może służyć jedynie do oszacowania wartości gęstości.

Stwierdzono brak korelacji pomiędzy wartościami gęstości oznaczonej metodą zanurzeniową a wartościami gęstości wyliczonej na podstawie wyników analizy DSC. Największy stopień korelacji uzyskano dla próbek przygotowanych bez ekspozycji we wrzącej wodzie, opisując wspomnianą zależność wielomianem drugiego stopnia.

LITERATURA

1. Czaja K.: Poliolefiny, WNT, Warszawa 2005, s.99-106.
2. Szlezyngier W.: Tworzywa sztuczne t.1, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1996, s.61-66.
3. Jamal N.A., Anuar H., Shamsul Bahri A.R.: „The Influence of EB-Irradiated Treatment on Enhancing Barrier Property and Crystallization Behavior of Rubber-Toughened Nanocomposites”, Journal of Nanotechnology 2011, wg <http://www.hindawi.com/journals/jnt/2011/683725/>