

BRONISŁAW SAMUJŁO\*

STAN CIEPLNY POLIETYLENU  
MODYFIKOWANEGO WODOROTLENKIEM GLINUTHE THERMAL STATE OF POLYETHYLENE  
MODIFIED BY ALUMINIUM HYDROXIDE

## Streszczenie

W artykule przedstawiono wybrane wyniki badań charakterystyk p-v-T oraz parametrów termodynamicznego równania stanu polietylenu dużej gęstości modyfikowanego wodorotlenkiem glinu i innymi środkami pomocniczymi. Ustalono wpływ przeprowadzonej modyfikacji na zmiany zależności objętości właściwej polietylenu od temperatury i ciśnienia, kinetykę krystalizacji oraz parametry termodynamicznego równania stanu Taita.

*Słowa kluczowe: polietylen, wodorotlenek glinu, stan cieplny, termodynamiczne równanie stanu*

## Abstract

The selected results of p-v-T characteristic and Tait's thermodynamic equation of state parameters investigations of high-density polyethylene modified by aluminium hydroxide and other supporting agents were presented in the article. The dependences of polyethylene modification on changes of specific volume of polyethylene in the function of temperature and pressure, crystallization kinetics and Tait's thermodynamic equation parameters were established.

*Keywords: polyethylene, aluminium hydroxide, thermal state, thermodynamic equation of state*

\* Dr inż. Bronisław Samujło, Katedra Procesów Polimerowych, Wydział Mechaniczny, Politechnika Lubelska.

## 1. Wstęp

Wytwory otrzymywane w procesie wytłaczania, takie jak różnego typu kształtowniki, powłoki izolacyjne kabli, rury osłonowe, są najczęściej wytwarzane z tworzyw charakteryzujących się niską odpornością na zapłon i spalanie, w tym z polietylenu dużej gęstości. Coraz częściej w celu zwiększenia tej odporności wprowadza się do polietylenu bezhalogenowe środki opóźniające palenie, w tym wodorotlenek glinu (ATH) [1÷3]. Wprowadzenie ATH w ilości warunkującej osiągnięcie efektu samogaśnięcia, to jest powyżej 50%, utrudnia prowadzenie prawidłowego i wydajnego procesu wytłaczania oraz uzyskania wymaganych właściwości wycieczyny [4÷5]. W czasie przepływu w ten sposób modyfikowanego polietylenu w układzie uplastyczniającym i dyszy głowicy wytłaczarskiej zachodzą procesy cieplne i reologiczne wpływające na konstytuowanie struktury i właściwości wycieczyny. Zmiana objętości właściwej w funkcji ciśnienia i temperatury (zależność p-v-T) podczas tych procesów, a następnie dalszego ochładzania wycieczyny, ma bezpośredni wpływ na ich przebieg, a więc w efekcie na jakość i cechy użytkowe wytworu [6]. Kontynuacją i rozwinięciem wcześniejszych dociekań dotyczących omawianej tematyki są między innymi badania charakterystyk p-v-T oraz parametrów termodynamicznego równania stanu polietylenu dużej gęstości modyfikowanego wodorotlenkiem glinu i innymi środkami pomocniczymi.

## 2. Metodyka badań

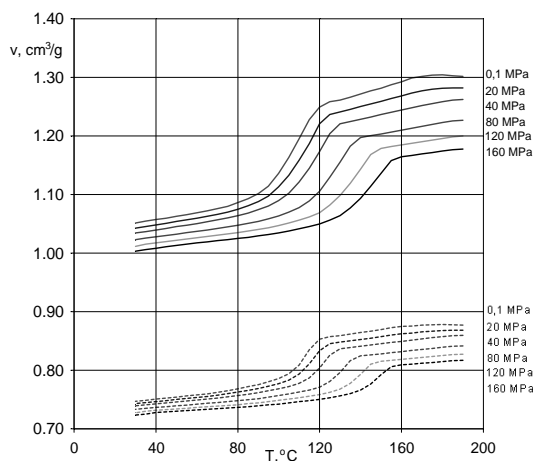
W relacjonowanych badaniach zastosowano PE-HD Lupolen 5021DX wytwarzany przez firmę Bassel Orlen Polyolefins ( $\rho = 950 \text{ kg/m}^3$ ,  $MFR (190^\circ\text{C}; 2,16 \text{ kg}) = 0,3 \text{ g/10 min}$ ), do którego wprowadzano w ilości 60% wodorotlenek glinu Martinal<sup>®</sup> OL-104G ( $d_{90} = 2,2 \div 5,2 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\rho = 2400 \text{ kg/m}^3$ ,  $BET = 3 \div 5 \text{ m}^2/\text{g}$ ) produkcji firmy Albemarle. Zastosowano także środki pomocnicze - amid kwasu erukowego, amid kwasu oleinowego, amidy nienasyconych kwasów karboksylowych i glicerylooleinian w postaci środka materiałowego, w którym nośnikiem był PE-LD [2]. Tworzywa do badań otrzymano w procesie mieszania przy wykorzystaniu linii technologicznej wytłaczania z granulowaniem, której głównym elementem była dwuślimakowa wytłaczarka współbieżna ZE-25-33D firmy Berstorff [2]. Stan cieplny polietylenu modyfikowanego wodorotlenkiem glinu i środkiem pomocniczym określono poprzez wyznaczenie charakterystyk p-v-T oraz obliczenie parametrów termodynamicznego równania stanu Taita [6]. Charakterystyki te wyznaczono na urządzeniu pvT-100 produkcji firmy SWO Polymertechnik GmbH w procesie izobarycznego ochładzania. Izobary otrzymano przy ciśnieniu wynoszącym 20, 40, 80, 120 i 160 MPa w zakresie temperatury  $30 \div 190^\circ\text{C}$ , przy prędkości ochładzania wynoszącej  $10,0^\circ\text{C/min}$ . Dodatkowo zamieszczono izobary otrzymaną w wyniku ekstrapolacji wyników doświadczalnych dla ciśnienia wynoszącego 0,1 MPa. Zaproponowane przez producentów urządzenia pvT-100 równanie Taita ma następującą postać:

$$v(p, T) = v_0 \left[ 1 - C \ln \left( 1 + \frac{p}{B} \right) \right] + v_i \quad (1)$$

gdzie parametr  $B$  określono zależnością  $B = b_3 \exp(-b_4 \bar{T})$ , w której  $\bar{T} = T - b_5$ , stała  $C$  wynosiła 0,0895, objętość właściwa pod ciśnieniem atmosferycznym  $v_0$  została określona równaniem  $v_0 = b_1 + b_2 \bar{T}$ , objętość właściwa pod ciśnieniem  $p(v_i)$  zdefiniowana jako  $v_i = b_7 \exp(b_8 T - b_9 p)$ . Zależność temperatury przemiany fazowej od ciśnienia określa równanie  $T(p) = b_5 + b_6 p$ .

### 3. Wyniki badań

W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano zależności p-v-T polietylenu modyfikowanego oraz w celu porównania tego samego polietylenu bez wprowadzonych składników dodatkowych. Na rysunku 1 przedstawiono wykres porównawczy uzyskanych zależności. Wprowadzenie wodorotlenku glinu do polietylenu dużej gęstości spowodowało obniżenie objętości właściwej tworzywa z  $1,05 \text{ g/cm}^3$  do około  $0,74 \text{ g/cm}^3$  w temperaturze otoczenia, co odpowiada zwiększeniu gęstości o około 40 %. Pewnej zmianie ulega kinetyka krystalizacji, co jest widoczne po przebiegu punktów przemiany fazowej na kolejnych izobarach. Proces przemiany fazowej polietylenu modyfikowanego kończy się w wyższej temperaturze oraz przebiega szybciej. Wartości stałych termodynamicznego równania Taita, oznaczonych jako  $b_1 \div b_9$ , charakterystycznych dla polietylenu niemodyfikowanego oznaczonego jako 1 oraz modyfikowanego (2) zamieszczono oddzielnie dla stanu stałego i ciekłego badanych tworzyw, odpowiednio w tabeli 1 oraz 2. Zaproponowana przez twórców oprogramowania urządzenia pvT-100 postać równania Taita dla tworzywa w stanie ciekłym nie uwzględnia wielkości  $v_i$ . Stałe, występujące w tej postaci równania, zamieszczono w tabeli 2.



Rys. 1. Porównanie zależności p-v-T tworzywa bazowego (linie ciągła) oraz zmodyfikowanego (linia przerywana)

Fig. 1. Comparison of p-v-T diagrams of based (solid lines) and modified polymer material (dashed lines)

Tabela 1

**Wartości stałych termodynamicznego równania stanu polietylenu bazowego (1)  
oraz modyfikowanego (2) w stanie stałym**

Tworzywo	Stała				
	$b_1$	$b_2 \cdot 10^{-4}$	$b_3 \cdot 10^8$	$b_4$	$b_5$
1	1,1047	5,9090	1,7021	$4,3477 \cdot 10^{-3}$	120,82
2	0,7810	3,7807	2,6979	$4,2620 \cdot 10^{-3}$	120,90
Tworzywo	Stała				
	$b_6 \cdot 10^{-7}$	$b_7$	$b_8$	$b_9 \cdot 10^{-8}$	
1	1,9778	0,1511	0,0695	1,5726	
2	2,1323	0,0762	0,1046	2,2303	

Tabela 2

**Wartości stałych termodynamicznego równania stanu polietylenu bazowego (1)  
oraz modyfikowanego (2) w stanie ciekłym**

Tworzywo	Stała					
	$b_1$	$b_2 \cdot 10^{-4}$	$b_3 \cdot 10^7$	$b_4 \cdot 10^{-3}$	$b_5$	$b_6 \cdot 10^{-7}$
1	1,2558	8,5678	9,3332	3,4855	120,82	1,9778
2	0,8572	3,7693	12,163	-0,7440	120,9	2,1323

#### 4. Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że wprowadzenie ATH do PE-HD powoduje obniżenie objętości właściwej tworzywa, temperatury końca krystalizacji oraz nieznaczne skrócenie czasu trwania tego procesu. Wyznaczenie stałych termodynamicznego równania stanu umożliwia obliczenie współczynników ściśliwości i rozprężliwości cieplnej objętościowej tworzyw. Znajomość rozkładu objętości właściwej tworzywa, a tym samym jego gęstości, w funkcji temperatury i ciśnienia, którą można także opisać znając współczynniki termodynamicznego równania stanu, jest istotna zarówno przy ustalaniu kształtu i wymiarów kanałów i dyszy głowicy wyciągarki, jak i określaniu ostatecznych wymiarów wyciągarki i ich stabilności. W przypadku procesu wyciągania umożliwia także obliczenie prawidłowej wydajności objętościowej procesu.

## Literatura

- [1] Samujło B., Klepka T., *The investigation of selected properties of flame resistant installation plastic pipes*, PPS-22 Annual Meeting, Yamagata, Japonia 2006.
- [2] Samujło B., Garbacz T., Kowalska B., *The polyethylene modification of halogen-free flame retardants*, PPS Europe/Africa Meeting, Pretoria, RPA 2006.
- [3] Zhang Y., Yang J., Zhu S. I in., *Polyethylene highly filled with aluminium hydroxide and magnesium hydroxide*, Sixteenth Annual Meeting PPS, Shanghai 2000.
- [4] Samujło B., *Charakterystyka procesu wytlaczania polietylenu modyfikowanego antypirenami bezhalogenowymi i środkami pomocniczymi*, Polimery 2003, 48, 540.
- [5] Samujło B., *Wytłaczanie polietylenu napelnionego wodorotlenkiem glinu*, Zeszyty Naukowe Instytutu Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych „Metalchem” w Toruniu, Numer specjalny, Czerwiec 2007, Toruń 2007, 201.
- [6] Kowalska B., *Przetwórcze aspekty termodynamicznych właściwości polimerów termoplastycznych*, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 2006.