

ZBIGNIEW FRĄSZCZAK, BOGUSŁAW KRÓLIKOWSKI

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników „IMPiB”
ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 87-100 Toruń
e-mail: z.fraszczak@impib.pl

Wybrane właściwości folii wytłaczanej z polietylenu bimodalnego dużej gęstości

Streszczenie — Na podstawie wyników badań własnych oceniono kilka produkowanych w kraju rodzajów bimodalnego polietylenu dużej gęstości (Hostalen) i porównano je z odmianą PE unimodalnego (Tipelin, prod. węgierskiej) pod względem właściwości mechanicznych, cieplnych oraz charakterystyki reologicznej (wartość *MFR*). Na podstawie przebiegów krzywych DSC granulatu i folii dokonano analizy przemian fazowych przebiegających w polimerze w toku cyklu ogrzewanie–chłodzenie–ogrzewanie. Stwierdzono częściową degradację spowodowaną przetwarzaniem granulatu w folię (wytłaczanie z rodmuchiowaniem). Zjawisko to potwierdza również wzrost *MFR* folii w porównaniu z *MFR* granulatu.

Słowa kluczowe: bimodalny polietylen dużej gęstości, folia, metoda DSC, przemiany fazowe.

SELECTED PROPERTIES OF EXTRUDED BIMODAL HIGH DENSITY POLYETHYLENE FILM

Summary — The evaluation of selected domestic bimodal high density polyethylene products (Hostalen, Table 1) was done on the basis of own research. Their mechanical and thermal properties as well as rheological characteristics (*MFR* values, Table 5) were compared with unimodal PE (Tipelin, made in Hungary). On the basis of DSC curves for granulates and films (Fig. 3–12, Table 3 and 4), the analysis of phase transitions in a polymer during heating — cooling — heating cycle has been done. Partial degradation of the material during processing of granulate into film (blow molding — Fig. 2, Table 2) was found. The increase in *MFR* of the film in comparison with *MFR* of granulate also confirms the material degradation.

Key words: bimodal high density polyethylene, film, DSC method, phase transitions.

Wymagania wytrzymałościowe stawiane wytworom z tworzyw wielkocząsteczkowych zmuszają producentów do stosowania polimerów o dużym ciężarze cząsteczkowym. Zasadniczą wadą takich polimerów jest jednak ich utrudnione przetworstwo. Inną cechą, która powinna charakteryzować polimery służące do wytwarzania różnorodnych produktów stanowił, jak sądzono do niedawna, wąski rozkład ciężaru cząsteczkowego (RCC) [1].

Jednym z powszechnie wykorzystywanych w praktyce polimerów jest polietylen (PE).

Uzyskanie z PE o wąskim RCC wytworu charakteryzującego się jednocześnie dobrymi właściwościami wytrzymałościowymi i optycznymi oraz odpowiednią odkształcalnością niestety nie było możliwe. Ponadto polimery odpowiadające wspomnianym wymaganiom wytrzymałościowym stwarzają trudności przetwórcze związane z dużą lepkością w stanie ciekłym [1]. Wprowadzenie na rynek polietylenu o bimodalnym rozkładzie ciężaru cząsteczkowego oraz z góry założonych — do określonego wykorzystania — właściwościach wyeliminowało powyższe problemy.

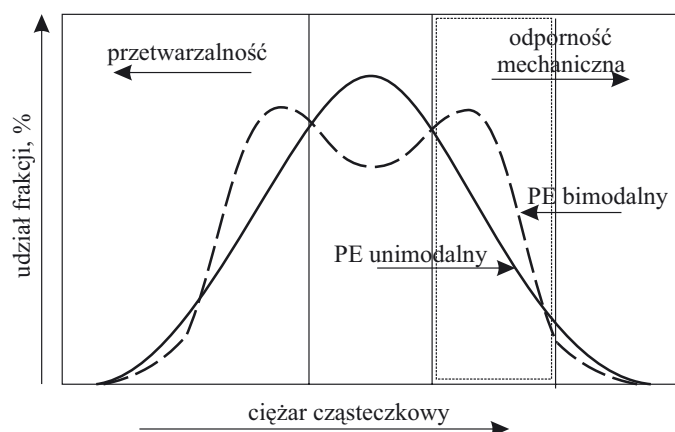
Dzięki nowoczesnym technologiom można otrzymywać związki wielkocząsteczkowe nie tylko o szerokim,

ale właśnie o bimodalnym RCC [1, 2]. Polimer bimodalny łączy w sobie dobrą wytrzymałość z korzystnymi właściwościami przetwórczymi. Pozwala zatem na kompromisowe powiązanie charakterystyki przetwórczej polimeru z jego właściwościami zarówno w stanie uplastycznionym, jak i w stanie stałym.

Pojęcie „modalna” definiuje się następująco [3]: *Modalna (moda, dominanta, wartość najczęstsza) jest to wartość cechy statystycznej, która w rozkładzie empirycznym występuje najczęściej. Oznaczona jest symbolem M_0 . W szeregach szczegółowych i rozdzielczych jest to wartość cechy, której odpowiada największa liczebność. Znalezienie klasy o największej liczebności nie jest sprawą trudną — wyróżnia się jeden ważny punkt (szczyt) reprezentujący największą liczbę obserwacji. Jeśli histogram ma dwa lub więcej szczytów, to jest bimodalny lub multimodalny. Świadczy to o niejednorodności danej zbiorowości (w przypadku opisywanym w niniejszej publikacji — niejednorodności RCC).*

POLIETYLEN BIMODALNY — CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA

Polietylen bimodalny składa się z dwóch frakcji różniących się zazwyczaj ciężarem cząsteczkowym i, częs-



Rys. 1. Zależność udziału frakcji od jej ciężaru cząsteczkowego w unimodalnym i bimodalnym PE-HD [2]

Fig. 1. Fraction content versus its molecular weight for unimodal and bimodal PE-HD [2]

to, zawartością komonomeru (w przypadku kopolimerów etyleny). Frakcja o dużym ciężarze cząsteczkowym (M) nadaje tworzywu polimerowemu dobrą wytrzymałość mechaniczną, natomiast frakcja o małym M i o strukturze krystalicznej, zapewnia dobrą charakterystykę przetwórczą [1, 2]. Obie wymienione frakcje [4], występujące jednocześnie w równych stężeniach, powinny różnić się zdecydowanie modalnymi wartościami ciężaru cząsteczkowego M_1 oraz M_2 , co pozwala na otrzymanie polimeru o bimodalnym rozkładzie ciężaru cząsteczkowego (rys. 1). Dwie mieszalne jego frakcje tworzą mieszaninę kompatybilną, o czym świadczy pojedynczy pik topnienia, oznaczany metodą analizy DSC [4].

Dużo lepsze przetwórcze i mechaniczne właściwości PE bimodalnego w porównaniu z właściwościami PE unimodalnego powodują, że zainteresowanie takim tworzywem wzrasta, zwłaszcza w dziedzinie opakowań o dużej wytrzymałości bądź specyficznych właściwościach [4].

Najnowszą metodą wytwarzania bimodalnego PE jest polimeryzacja kaskadowa, która, w przeciwieństwie do procesu jednostopniowego, umożliwia wprowadzenie do frakcji wielocząsteczkowej dodatkowego składnika — monomeru takiego jak 1-buten, 1-heksen lub 1-okten, co, jak już wspomniano, poprawia właściwości zarówno wytrzymałościowe, jak i przetwórcze materiału. Bimodalny PE można więc określić jako polimer o dużym ciężarze cząsteczkowym z wewnętrznym modyfikatorem ułatwiającym proces płynięcia podczas jego przetwórstwa [5–8].

Kilka rodzajów bimodalnego polietylenu o nazwie handlowej Hostalen ACP, przeznaczonych do wytwarzania różnych asortymentów pojemników, folii otrzymywanych metodą rozdmuchiwania lub wyprasek wtryskowych, znajduje się obecnie w ofercie firmy Basell Orlen Poland. Tworzywa te są wytwarzane nową metodą *Advanced Cascade Process* — ACP (Zaawansowany Proces Kaskadowy) [2, 9].

Celem niniejszej pracy była ocena kilku produkowanych w kraju rodzajów bimodalnego polietylenu — zarówno granulatów, jak i wytworzonych z nich folii — a także porównanie ich z odmianą PE unimodalnego pod względem wybranych właściwości mechanicznych, cieplnych oraz reologicznych. Na podstawie badań przebiegów krzywych DSC dokonano również próby wykazania bimodalności polietylenu.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Do badań wybrano Hostalen GM 9240HT, Hostalen ACP 9255 Plus i Hostalen GF 4760 — rodzaje bimodalnego PE-HD przewidziane do wytwarzania folii opakowaniowych metodą wytłaczania z rozdmuchiowaniem swobodnym [10]. Do celów porównawczych wytypowano polietylen unimodalny PE-HD produkcji węgierskiej o nazwie handlowej Tipelin FS 471-02 [11]. Gęstość oraz wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) ocenianych granulatów pierwotnych (wartości podane przez producentów) zawiera tabela 1.

Tabela 1. Gęstość i wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) badanych granulatów PE-HD wg katalogu producentów [1, 9]

T a b l e 1. Density and melt flow rate (MFR) values of PE-HD granulates investigated, according to producers' catalogues [1, 9]

Właściwość	Hostalen ACP 9225	Hostalen GM 9240HT	Hostalen GF 4760	Tipelin FS 471-02
Gęstość (23 °C), kg/m ³	0,957	0,946	0,956	0,947
MFR (190 °C/5 kg), g/10 min	0,38	0,17	1,50	0,81

Stanowisko badawcze

Badania procesu wytłaczania z rozdmuchiowaniem swobodnym przeprowadzono wykorzystując do tego celu własne stanowisko, mianowicie linię półtechniczną (IPTs „Metalchem”) do wytwarzania folii (rys. 2). Stanowisko to jest wyposażone w aparaturę do pomiaru temperatury poszczególnych stref grzejnych układu uplastyczniającego i głowicy, szybkości obrotowej ślimaka oraz obciążenia prądowego napędu. Szerokość otrzymywanej folii wynosi średnio 300 mm w stanie złożonym, grubość ok. 35 μm .

Warunki procesu wytłaczania przedstawiono w tabeli 2 [12].

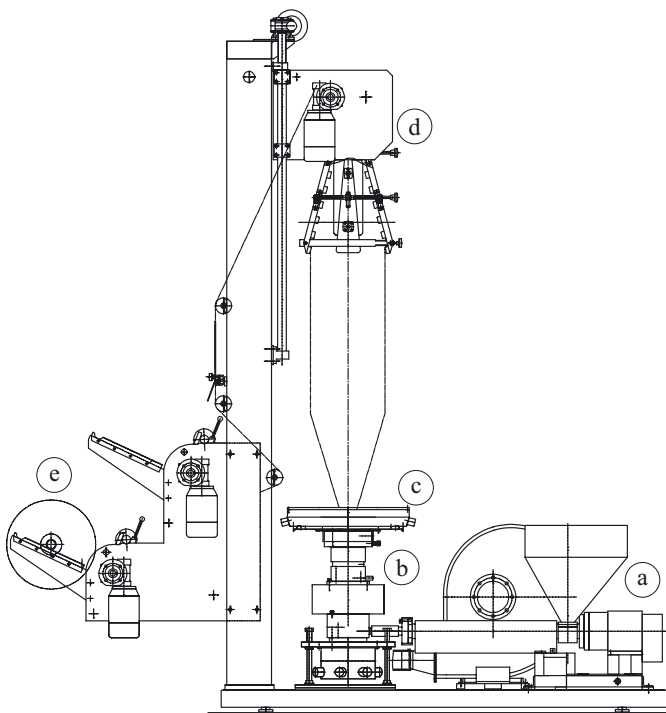
Metody badań

Właściwości mechaniczne

Z wytłoczonych folii wycinano próbki zgodnie z PN-EN ISO 527-3. Właściwości wytrzymałościowe przy rozciąganiu folii oznaczano wg PN-EN ISO 527, z prędkością rozciągania wynoszącą 100 mm/min.

Tabela 2. Warunki wytłaczania z rodmuchiowaniem swobodnym folii (szerokość szczeliny dyszy głowicy wytłaczarskiej 1,3 mm) [12]
Table 2. Blow molding conditions (die width 1.3 mm) [12]

Typ PE-HD	Temperatura stref cylindra, °C (zadana/rzeczywista)			Temperatura stref głowicy, °C (zadana/rzeczywista)					Szybkość obrotowa ślímaka obr./min	Wydaj- ność kg/h	Obciążenie prądowe, A
ACP 9225 Hostalen	215/165	220/220	220/221	225/224	230/229	230/229	230/229	230/230	61	3,1	5,6
GM 9240HT Hostalen	215/165	220/220	220/221	225/224	230/229	230/229	230/229	230/230	46	2,1	5,2
GF 4760 Hostalen	215/162	220/219	220/221	230/229	230/229	230/229	230/229	230/224	46	2,1	4,4
FS 471-02 Tipelin	200/156	210/211	215/216	215/212	215/212	210/209	200/208	200/202	52	2,6	4,7



Rys. 2. Schemat linii do wytłaczania z rodmuchiowaniem folii:
a — wytłaczarka jednoślímakowa W25 L/D 28, *b* — głowica wytłaczarska z dyszą ϕ 50 mm, *c* — chłodzący pierścień nadmuchowoy, *d* — urządzenie odbierające, *e* — urządzenie nawijające

Fig. 2. Scheme of the blow molding line: *a* — single-screw extruder W25 L/D 28, *b* — extrusion die, ϕ 50 mm, *c* — cooling ring, *d* — take-off assembly, *e* — winding assembly

Właściwości cieplne

Właściwości cieplne tworzywa w postaci granulatu oraz folii określano w aparacie Mettler-Toledo typ DSC 822e/700 wg ISO 11357-3:1999, w przedziale temperatury 30–180 °C, z szybkością nagrzewania 10 °C/min, w atmosferze powietrza. W przypadku prowadzenia badań w cyklu nagrzewanie-ochładzanie-nagrzewanie szybkość zmiany temperatury wynosiła, odpowiednio, 10 °C/min, 20 °C/min, 10 °C/min. Wyznaczano temperaturę topnienia T_T , temperaturę krystalizacji T_K i stopień krystaliczności X .

Właściwości reologiczne

Masowy wskaźnik szybkości płynięcia folii (MFR) wyrażony w g/10 min [13, 14] oznaczano w plastometrze obciążnikowym Dynisco Melt Indexer 4000 wg PN-EN ISO 1133.

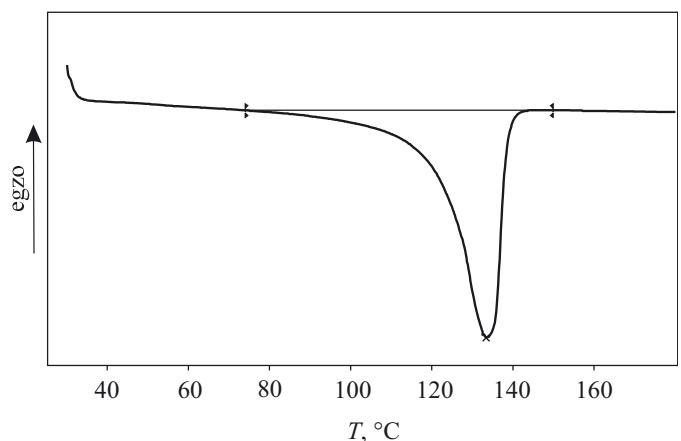
WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Próby wytłaczania folii prowadzono w podobnych warunkach w przypadku wszystkich użytych typów PE-HD. Osiągnięto wydajność w przedziale wartości 2,1–3,1 kg/h (por. tabela 2).

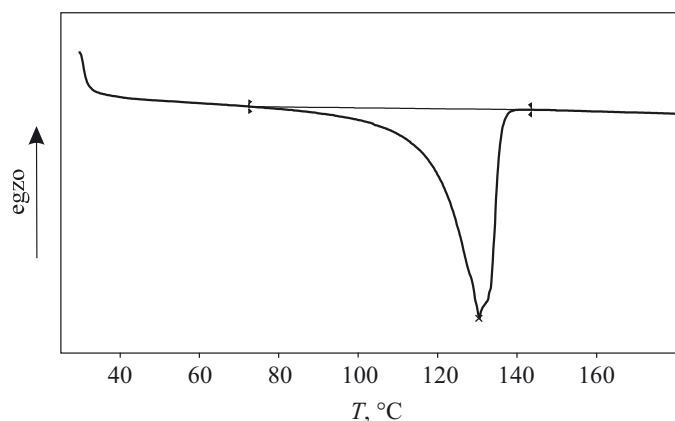
Właściwości cieplne

Przebiegi krzywych DSC typowych w przypadku granulatu bimodalnego PE-HD a także wytłoczonej z niego folii (rys. 3 i 4) nie różnią się od opisanych w literaturze [4, 15]. Rysunki 5 i 6 przedstawiają odpowiednie przebiegi temperaturowe dotyczące unimodalnego tworzywa Tipelin i, jak widać, nie odbiegają swym charakterem od analogicznych krzywych ocenianych przez nas rodzajów bimodalnych PE-HD.

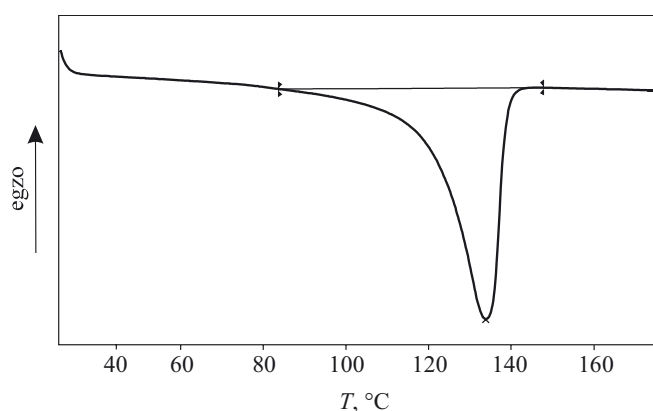
Badane próbki w postaci granulatu pierwotnego charakteryzują się pojedynczym pikiem temperatury topnienia. Zarówno temperatura topnienia (T_T) folii wytwo-



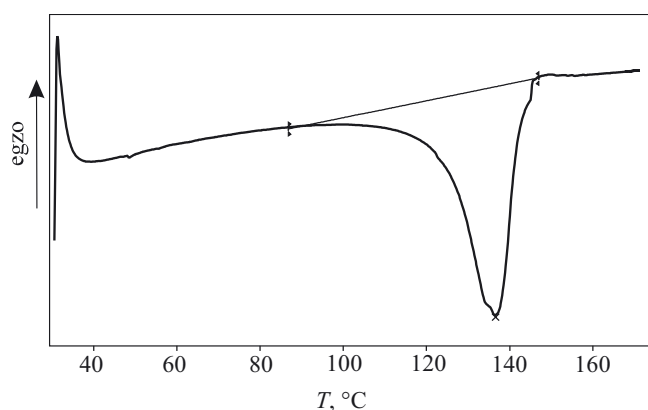
Rys. 3. Krzywa DSC granulatu Hostalen GM 9240 HT
Fig. 3. DSC curve of Hostalen GM 9240 HT granulate



Rys. 4. Krzywa DSC folii Hostalen GM 9240 HT
Fig. 4. DSC curve of Hostalen GM 9240 HT film



Rys. 5. Krzywa DSC granulatu Tipelin FS 471-02
Fig. 5. DSC curve of Tipelin FS 471-02 granulate



Rys. 6. Krzywa DSC folii Tipelin FS 471-02
Fig. 6. DSC curve of Tipelin FS 471-02 film

rzanej z polietylenu w procesie wytłaczania z rozdmuchiwaniem swobodnym, jak i jej stopień krystaliczności są niższe niż granulatu PE-HD (tabela 3). W przypadku natomiast polimeru unimodalnego Tipelin wartość temperatury T_t folii jest wyższa, a stopień krystaliczności znacznie niższy niż granulatu pierwotnego. Ponieważ stopień krystaliczności zależy również od warunków ochładzania (mniej intensywne ochładzanie zwiększa

wartość X), to proces ten prowadzono z mniejszą szybkością w celu uzyskania większej krystaliczności, a tym samym większej wytrzymałości na rozciąganie. Porównując przedstawione wyniki należy uwzględnić fakt, że próbki danego tworzywa polimerowego w postaci granulatu oraz otrzymanej z niego folii stanowią dwa różne materiały pochodzące z różnych etapów procesu technologicznego, a ponadto ocenie poddaje się je najczęściej w odległym od siebie czasie.

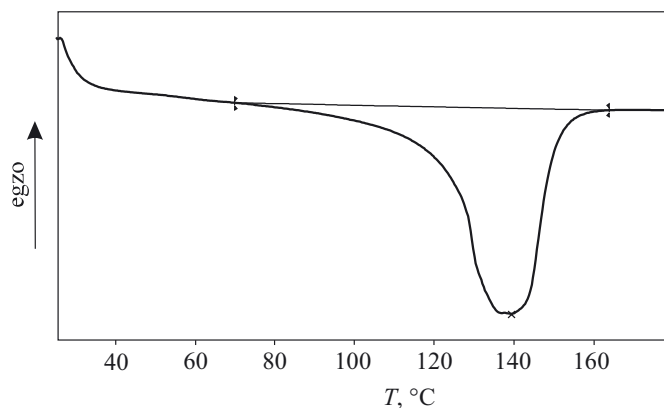
T a b e l a 3. Wyniki pomiarów temperatury topnienia (T_t) i stopnia krystaliczności (X) granulatów oraz folii z PE-HD

T a b l e 3. Results of measurements of melting temperature and crystallinity degree of PE-HD granulates and films

Rodzaj próbki	Właściwość			
	$T_t, ^\circ\text{C}$		$X, \%$	
	granulat	folia	granulat	folia
Hostalen ACP 9225	134,91	131,10	64,54	70,45
Hostalen GM 9240HT	132,56	130,28	54,50	53,77
Hostalen GF 4760	137,54	130,35	59,16	60,57
Tipelin FS 471-02	133,15	136,00	54,80	34,23

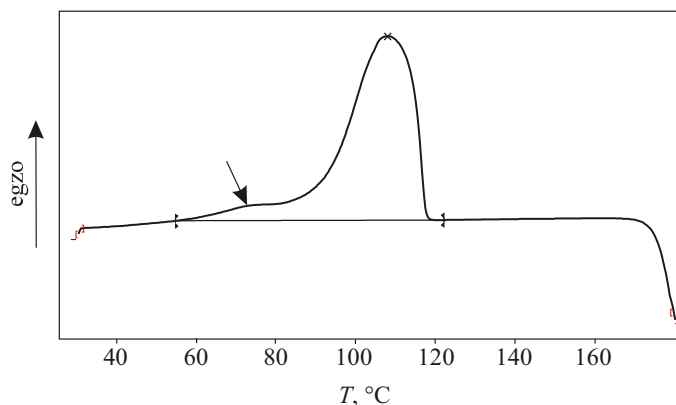
Aby prawidłowo określić charakter przejść fazowych badanych produktów próbki ich granulatów poddano analizie DSC w cyklu nagrzewanie-ochładzanie-nagrzewanie. Trzy przebiegi temperaturowe odnoszące się do takiej samej masy próbki powinny umożliwić zaobserwowanie obecności w polimerze bimodalnym drugiej frakcji o innym ciężarze cząsteczkowym.

Rysunki 7–9 obrazują przykładowe krzywe DSC wyznaczone w trój etapowym cyklu badania granulatu polietylenu bimodalnego. Rysunek 7 dotyczy pierwszego nagrzewania próbki i pozwala na określenie temperatury topnienia fazy krystalicznej, krzywa ochładzania próbki (rys. 8) wyznacza natomiast temperaturę krystalizacji.

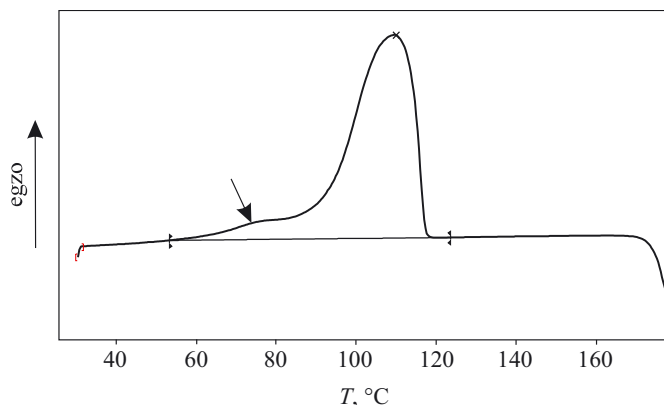


Rys. 7. Krzywa DSC granulatu GM 9240 HT, pierwsze nagrzewanie

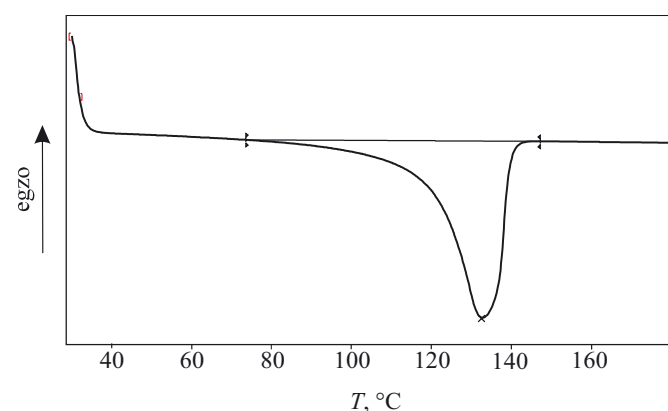
Fig. 7. DSC curve of Hostalen GM 9240 HT granulate, first heating



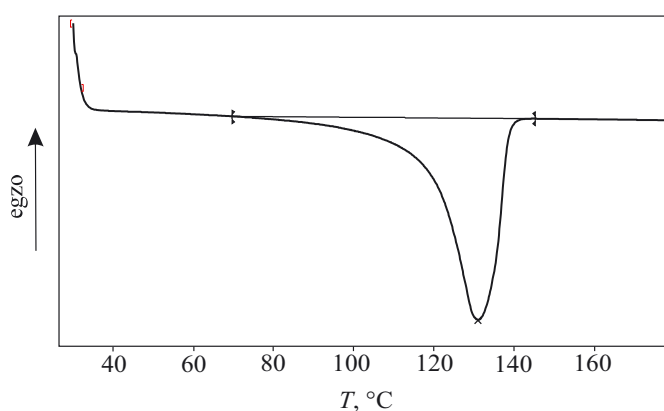
Rys. 8. Krzywa DSC granulatu GM 9240 HT, ochładzanie
Fig. 8. DSC curve of Hostalen GM 9240 HT granulate, cooling



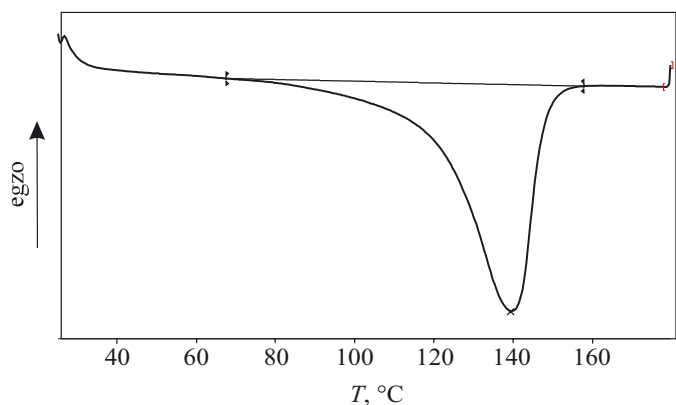
Rys. 11. Krzywa DSC granulatu Tipelin FS 471-02, ochładzanie
Fig. 11. DSC curve of Tipelin FS 471-02 granulate, cooling



Rys. 9. Krzywa DSC granulatu GM 9240 HT, drugie nagrzewanie
Fig. 9. DSC curve of Hostalen GM 9240 HT granulate, second heating



Rys. 12. Krzywa DSC granulatu Tipelin FS 471-02, drugie nagrzewanie
Fig. 12. DSC curve of Tipelin FS 471-02 granulate, second heating



Rys. 10. Krzywa DSC granulatu Tipelin FS 471-02, pierwsze nagrzewanie
Fig. 10. DSC curve of Tipelin FS 471-02 granulate, first heating

lizacji. Podczas pierwszego i drugiego nagrzewania (rys. 9) nie jest widoczny punkt topnienia fazy krystalicznej frakcji dodatkowej. Frakcja o innym ciężarze cząsteczkowym ujawnia się natomiast na krzywej ochładzania

(rekrytalizacji) [15] w postaci mniej lub bardziej wykształconego dodatkowego pikku zaznaczonego na rys. 8 strzałką. W przypadku unimodalnego polietylenu porównawczego jest to frakcja o niższej temperaturze krystalizacji niż temperatura krystalizacji frakcji podstawowej (rys. 10–12), co jest zgodne z obserwacjami opisanymi w publikacji [15].

Wyniki badań w cyklu nagrzewanie-ochładzanie-nagrzewanie próbek PE-HD zestawiono w tabeli 4. Jak widać, w trakcie cyklu zmienia się struktura badanego polietylenu. Potwierdza to spadek T_T fazy krystalicznej frakcji głównej podczas drugiego nagrzewania w porównaniu z T_T podczas pierwszego nagrzewania, a jednocześnie wzrost stopnia krystaliczności. W toku ochładzania ujawnia się druga frakcja tworzywa o innym (mniejszym) ciężarze cząsteczkowym.

Krzywe DSC granulatów tworzyw pierwotnych badanych w dwóch seriach prób (w różnych warunkach nagrzewania) (por. rys. 3 i 7), różnią się od siebie pikami odpowiadającymi wartościom temperatury topnienia oraz stopniem krystaliczności. Przyczyną może być zastosowanie odmiennych szybkości nagrzewania.

T a b e l a 4. Wyniki pomiarów DSC w cyklu nagrzewanie–ochładzanie–nagrzewanie próbek PE-HD

T a b l e 4. Results of DSC measurements of PE-HD samples in the cycles: heating–cooling–heating

Rodzaj próbki	Cykl ^{*)}	Właściwości ^{**)}			
		T_T , °C	T_K , °C	T_D , °C	X , %
Hostalen ACP 9225	1n	140,75	110,96	78	65,41
	ch				
	2n	136,22			
Hostalen GM 9240HT	1n	137,92	109,47	72	55,24
	ch				
	2n	131,71			
Hostalen GF 4760	1n	143,46	107,45	77	61,27
	ch				
	2n	138,39			
Tipelin FS 471-02	1n	138,03	111,27	74	59,07
	ch				
	2n	130,19			

^{*)} 1n — pierwsze nagrzewanie, ch — ochładzanie, 2n — drugie nagrzewanie.

^{**) T_T — temperatura topnienia, T_K — temperatura krystalizacji frakcji głównej, T_D — przybliżona temperatura krystalizacji frakcji dodatkowej, X — stopień krystaliczności.}

Kształt krzywych DSC folii wytworzonych granulatów z PE-HD (rys. 4 i 6) różni się od kształtu odpowiadających im krzywych DSC granulatów tworzyw pierwotnych (rys. 3 i 10). Należy tu pamiętać, że folie otrzymuje się w temperaturze wyższej niż temperatura pomiaru DSC; w określonych warunkach wytłaczania prowadzących do orientacji tworzywa oraz warunkach ochładzania, czego efektem jest dodatkowy mało widoczny pik na krzywej, blisko punktu topnienia fazy krystalicznej. Może to oznaczać częściową degradację polimeru, czyli powstawanie nowej frakcji tworzywa, której istnienie ujawnia się na krzywej DSC nagrzewanego granulatu.

Właściwości użytkowe

Uzyskane wartości *MFR* (tabela 5) różnią się w zależności od postaci badanej próbki [granulat pierwotny (por. tabela 1) bądź wytworzona z niego folia]. Większe wartości *MFR* folii wskazują na fakt, że w toku wytłaczania następuje częściowa degradacja polimeru, a więc zmniejszanie ciężaru cząsteczkowego (wyjątek stanowi folia wytworzona z polietylenu Hostalen ACP-9255). Prawdopodobnie reakcje rodnikowe zachodzące pod wpływem sił ścinających występujących w procesie wytłaczania prowadzą do rozerwania łańcucha PE.

Powyższe obserwacje potwierdzają wyniki badań mechanicznych (por. tabela 5). Bardzo charakterystyczna jest zależność wytrzymałości na rozciąganie σ_M badanych próbek folii od wartości ich wskaźnika *MFR*. Folia polietylenowa o mniejszej wartości wskaźnika *MFR* charakteryzuje się większą wytrzymałością na rozciąganie (Hostalen GM), natomiast folia polietylenowa o większej

wartości wskaźnika *MFR* odznacza się mniejszą wartością wydłużenia względnego (Hostalen GF i Tipelin FS). Wyjątkiem jest znowu folia wytwarzana z polietylenu Hostalen ACP 9255, która wykazuje niewielki wskaźnik *MFR* a mimo to wartość jej wytrzymałości na rozciąganie jest na poziomie wartości odpowiadających innym rodzajom PE o większej wartości wskaźnika *MFR*.

T a b e l a 5. Wyniki pomiarów wybranych właściwości mechanicznych oraz wskaźnika szybkości płynięcia (*MFR*) granulatów i folii z PE-HD

T a b l e 5. Results of measurements of selected mechanical properties and melt flow rate (*MFR*) values of PE-HD granulates and films

Rodzaj próbki	Właściwość ^{*)}			
	σ_M , MPa	ϵ_M , %	<i>MFR</i> (190 °C, 5 kg) g/10 min	
			folia	folia
ACP 9225 Hostalen	40,09	857,89	0,38	0,23
GM 9240HT Hostalen	50,78	580,10	0,20	0,38
GF 4760 Hostalen	41,81	897,39	1,37	1,40
FS 471-02 Tipelin	43,69	667,67	0,81	0,98

^{*)} σ_M — wytrzymałość na rozciąganie, ϵ_M — wydłużenie względne.

PODSUMOWANIE

Przedstawione w niniejszej publikacji wyniki badań wybranych właściwości wytłaczanej folii z kilku gatunków polietylenu bimodalnego dużej gęstości typu Hostalen (produkcja krajowa) świadczą o jego lepszej w porównaniu z badanym jednocześnie polietylenem unimodalnym (Tipelin produkcji węgierskiej) wytrzymałości na rozciąganie. Należy też podkreślić, że charakterystyka przetwórcza Hostalenu (wartości *MFR*) jest przy tym korzystna.

Zinterpretowano przebiegi krzywych DSC wyjściowych granulatów PE-HD i odpowiadających im folii stwierdzając przy tym, że metoda ta nie pozwala na jednoznaczne potwierdzenie bimodalnego charakteru Hostalenu w zestawieniu z unimodalnym Tipelinem.

LITERATURA

1. Rymarz G., Bortel K.: *Rynek Chemiczny* 2003, nr 7—8, 19.
2. Czaja K.: „Poliiolefiny”, WNT, Warszawa 2005, str. 106—109.
3. [http://pl.wikipedia.org/wiki/Dominanta_\(statystyka\)](http://pl.wikipedia.org/wiki/Dominanta_(statystyka))
4. Gao J., Yu M., Li Y., Li Z.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, **89**, 2431.
5. Danielewska B., Czaja K.: *Polimery* 1994, **39**, 605.
6. Czaja K., Białek M.: *Przem. Chem.* 1999, **78**, 135.
7. Metelska-Jucha M., Wieczorek P.: *Rynek Chemiczny* 2001, nr 1, 36.

8. Anonim: *Polimery* 2002, 47, 746.
9. Biuletyn informacyjny firmy Basell Orlen, 2004.
10. Sikora R.: „Przetwórstwo tworzyw polimerowych. Podstawy logiczne, formalne i terminologiczne”, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 2006, str. 197.
11. www.tvk.polska.pl, Arkusz danych technicznych Tipelin FS-47102.
12. w [10], str. 330.
13. w [10], str. 486.
14. Sikora R.: „Podstawy przetwórstwa tworzyw wielkocząsteczkowych”, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 1992, str. 189.
15. Andersson L. H. U., Gustafsson B., Hjertberg T.: *Polymer* 2004, 45, 2577.

Otrzymano 3 XII 2007 r.