

# Možnosti síťování polyolefinů

Jiří Němeček

---

Bakalářská práce  
2013



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2012/2013

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jiří NĚMEČEK**

Osobní číslo: **T10623**

Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Polymerní materiály a technologie**

Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Možnosti síťování polyolefinů**

Zásady pro vypracování:

- 1.) Rešerše na téma síťovatelné polyolefiny
- 2.) Rešerše na téma možnosti síťování polyolefinů
- 3.) Zhodnocení výhod síťovatelných polyolefinů oproti nesíťovaným

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

**Bhattacharya A., Rawlins J.W. and Ray P., Polymer grafting and crosslinking. Wiley 2009**

**Databáze univerzitní knihovny UTB – např. Web of Science, Science Direct, Scopus**

Vedoucí bakalářské práce:

**Ing. Petra Trňáčková**

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce:

**11. února 2013**

Termín odevzdání bakalářské práce:

**31. května 2013**

Ve Zlíně dne 11. února 2013

  
doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.  
*děkan*



  
doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

Příjmení a jméno: NĚMEČEK JIRÍ

Obor: CHEMIE A TECHNOLOGIE MATERIÁLŮ

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby <sup>1)</sup>;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 <sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 31.5.2013

*Němeček Jirí*

<sup>1)</sup> zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

- (1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.
- (2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlázení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce požítovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.
- (3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

<sup>2)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

- (3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

<sup>3)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

- (1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.
- (2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.
- (3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výtěžku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídí k výši výtěžku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

## **ABSTRAKT**

Bakalářská práce se zabývá možnostmi síťování neznámějších typů polyolefinů. Síťování je proces, díky kterému se výrazně zlepšují převážně mechanické vlastnosti materiálu. Takto modifikované materiály se používají na výrobu kabelů, jako izolace, různé profily, trubky a hadice v různých oblastech využití. Existují tři typy síťování: pomocí peroxidů, zářením a pomocí silanových sloučenin. Nejstarším, ale zároveň nejvíce prozkoumaným způsobem, je síťování pomocí peroxidů. Nově je pak síťování zářením a nejnovějším způsobem je síťování silanovými sloučeninami, což je nejlepší a nejúčinnější způsob síťování, protože u síťování pomocí peroxidů je velká pravděpodobnost, že dojde k vedlejší nežádoucí reakci (díky přidaným aditivům jako antioxidanty nebo stabilizátory). U síťování zářením často dochází ke špatné penetraci záření do tenkostěnných výrobků (například folie nebo tenkostěnné trubky). Mezi nejběžnější aplikace síťovaných výrobků patří kabelový průmysl, výroba potrubí pro horkou vodu, hadic, profilů a trubek.

**Klíčová slova:** polyolefiny, síťování peroxidy, síťování zářením, síťování silany

## **ABSTRACT**

This bachelor thesis deals with the possibilities of cross-linking of the best known polyolefins. Crosslinking is the process through which the mechanical properties of the material are significantly improved. Such modified materials are used in cables industry such as insulation, various profiles, tubing and pipes in various areas of application. There are three types of crosslinking: by using peroxides, irradiation, and with the use silane compounds. The oldest, but the most researched way of crosslinking is with the use of peroxides. One of the newly applied methods is cross-linking by irradiation and the newest way of crosslinking is by silane compounds, which is the best and most effective way, because when using peroxides there is a high probability there will be a side-reaction (due to the addition of additives such as antioxidants or stabilizers). The crosslinking by irradiation often results in poor penetration of the irradiation into the thin-walled products (such as plastic wrap or thin-walled tubes). The most common applications of crosslinking products include cables industry, production of hot water pipes, hoses and profile tubes.

**Keywords:** polyolefins, crosslinking with the use of peroxides, irradiation, silane compounds

Velice rád bych na tomto místě poděkoval své vedoucí bakalářské práce Ing. Petře Trnáčkové za odborné vedení, cenné rady, konzultace a připomínky při zpracování mé bakalářské práce.

Také bych chtěl poděkovat i mé rodině za trpělivost, podporu a porozumění.

**Motto:**

*„Kdo nerozumí ničemu jinému než chemii, nerozumí ani té.“*

Georg Christoph Lichtenberg

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné a že jsem na bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval.

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>9</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>10</b>
<b>1 POLYOLEFINY</b> .....	<b>11</b>
<b>2 ROZDĚLENÍ POLYOLEFINŮ</b> .....	<b>13</b>
2.1 POLYETYLEN (PE).....	13
2.1.1 Vysoko-hustotní polyetylen - HDPE .....	14
2.1.2 Nízko-hustotní polyetylen – LDPE.....	15
2.1.2.1 Výroba LDPE .....	15
2.1.3 Lineární nízko-hustotní polyetylen - LLDPE.....	16
2.1.3.1 Výroba LLDPE v roztoku.....	16
2.1.3.2 Výroba LLDPE v plynné fázi .....	17
2.1.4 Etylen-vinylacetát – EVA .....	17
2.2 POLYPROPYLEN (PP).....	19
2.2.1 Výroba PP .....	21
2.2.1.1 Výroba PP v suspenzi .....	21
2.2.1.2 Výroba PP v plynné fázi .....	22
2.2.2 Etylen-propylenové elastomery (EPM, EPDM) .....	23
2.3 POLY-1-BUTEN (PB).....	24
2.3.1 Vlastnosti poly-1-butenu .....	25
2.3.1.1 Fyzikální vlastnosti .....	25
2.3.1.2 Mechanické vlastnosti.....	25
2.4 POLY-4-METYL-1-PENTEN (PMP) .....	27
<b>3 SÍŤOVÁNÍ POLYMERŮ</b> .....	<b>30</b>
3.1 MOŽNOSTI SÍŤOVÁNÍ POLYOLEFINŮ .....	32
3.1.1 Síťování pomocí peroxidů.....	33
3.1.2 Síťování pomocí záření .....	34
3.1.3 Síťování silanovými sloučeninami.....	36
<b>4 VLASTNOSTI ZESÍŤOVANÝCH POLYOLEFINŮ</b> .....	<b>39</b>
4.1 CHEMICKÉ VLASTNOSTI PO ZESÍŤOVÁNÍ.....	39
4.2 MECHANICKÉ VLASTNOSTI PO ZESÍŤOVÁNÍ .....	39
4.3 TEPelné VLASTNOSTI PO ZESÍŤOVÁNÍ.....	40
<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>42</b>
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY</b> .....	<b>43</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK</b> .....	<b>46</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ</b> .....	<b>47</b>
<b>SEZNAM TABULEK</b> .....	<b>48</b>



## ÚVOD

Polyolefiny jsou největší skupinou synteticky vyráběných polymerů. Mezi nejznámější zástupce této skupiny patří polyetylen a polypropylen. Díky svým skvělým vlastnostem jsou to nejrozšířenější polymery na světě. Další výhodou je jejich výroba, která není tolik ekonomicky náročná, jako výroba jiných polymerů. Jelikož jsou to nejrozšířenější polymery a jejich výroba není tak finančně náročná, mohou být i také velice levně a výhodně modifikovány [1].

Jednou z modifikací může být i proces síťování. Díky tomuto procesu je možné získat lepší mechanické, tepelné a chemické vlastnosti, jako například zlepšení oděruvzdornosti, tepelné odolnosti a odolnosti vůči botnání. Existují tři hlavní typy síťovacích procesů u polyolefinů: síťování pomocí peroxidů, pomocí záření a pomocí silanových sloučenin. Nejstarším typem je síťování pomocí peroxidů a nejmladším typem je síťování pomocí silanových sloučenin [1, 2].

Síťování pomocí peroxidů probíhá zpravidla v tavenině polymeru, kdy dochází vlivem vysoké teploty k rozpadu peroxidu na radikály, jež odstraňují vodíkové radikály z řetězce polymeru a umožní vznik makroradikálu. Poté dojde ke spojení takto vzniklých makroradikálů příčnými vazbami mezi dvěma makromolekulami [1].

U síťování pomocí záření jsou řetězce polyolefinu ozařovány vysokoenergetickými elektrony, které uvolňují volné radikály umožňující další síťování. Tato reakce je podobná jako síťování pomocí peroxidů, neboť zde taktéž dochází k reakci radikálů. Síťování je zde uskutečněno přechodem přes ozařovací jednotku jednou nebo vícekrát, to záleží na požadovaném stupni síťování [2].

Výrobek vzniklý z polyolefinu, který byl modifikován síťováním pomocí silanových sloučenin má podobné elektrické, tepelné a mechanické vlastnosti jako výrobek z polyolefinu modifikovaný síťováním pomocí peroxidů. Tato reakce probíhá bezradikálově a je možné, aby probíhala i za normálních podmínek. Metoda síťování pomocí silanových sloučenin je oproti zmíněným síťovacím technikám levná a poměrně nenáročná [3].

Z aplikačního hlediska je síťování všeobecně výhodné pro kabelový průmysl, na výrobu tlakových a sacích potrubí a hadic, jako profily v automobilech (boční opěrky) a také jako různé těsnění [4].

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 POLYOLEFINY

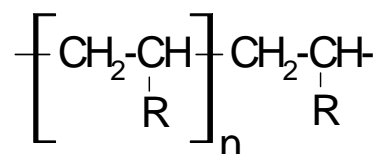
Polyolefiny jsou polymery vyrobené z jednoduchých olefinů, též nazývaných jako alkeny s obecným vzorcem  $C_nH_{2n}$  [5].

Ekvivalentní název je polyalken, což je více moderní název, ačkoli název polyolefin se stále používá v petrochemickém průmyslu [5].

Dále jsou polyolefiny největší skupinou synteticky vyráběných polymerů, a to zásluhou objemu výroby polyetyleny a polypropyleny. Celková spotřeba za rok 2010 činila 81 mil. tun PE a 53,5 mil. tun PP. Toto se dá odůvodnit jednoduše, díky levným petrochemickým surovinám, zemnímu plynu a ropě, ze kterých se vyrábí jednotlivé monomery krakováním a rektifikací. Díky tomu dostaneme užité specifické vlastnosti polyolefinů a jejich snadnou zpracovatelnost různými technologickými postupy [5].

Mezi nejvýznamnější polyolefiny patří polyetylen (PE), polypropylen (PP), poly-1-buten (PB-1), poly-4-methyl-1-penten (PMP), etylen-vinylacetát (EVA), etylen-propylenový kopolymer (EPM) a etylen-propylen-dienový terpolymer (EPDM) [6].

Obr. 1 nám názorně ukazuje obecný vzorec polyolefinu:



Obr. 1: Obecný vzorec polyolefinu [7]

kde -R může být:	-H	polyetylen	} monomery $\alpha$ -olefinů
	-CH <sub>3</sub>	polypropylen	
	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	poly-1-buten	
	CH <sub>3</sub>		
	/		
	-CH <sub>2</sub> -CH	poly-4-metyl-1-penten	
	\		
	CH <sub>3</sub>		

Tab. 1: Charakteristika nejvýznamnějších polyolefinů [5]

<b>Polyolefin</b>	<b>Krystalinita %</b>	<b>Hustota g.cm<sup>-3</sup></b>	<b>Teplota tání °C</b>	<b>Modul E MPa</b>	<b>Pevnost v tahu MPa</b>
<b>Polyetylen</b>					
- lineární	65 až 95	0,954 až 0,970	125 až 136	700 až 1400	20 až 33
- rozvětvený	50 až 70	0,915 až 0,935	105 až 115	200 až 400	9 až 15
<b>Polypropylen</b>					
- izotaktický	60 až 70	0,905 až 0,912	160 až 176	1100 až 1500	34 až 38
- ataktický	0	0,85 až 0,87	T <sub>g</sub> = - 25°C	-	-
<b>Poly-1-buten</b>					
- izotaktický	40 až 50	9,15	125	200 až 500	10 až 15
- ataktický	0	0,880	T <sub>g</sub> = - 3°C	-	-
<b>Poly-4-metyl-1-penten</b>					
- izotaktický	40	0,83	179	1500	27,5

## 2 ROZDĚLENÍ POLYOLEFINŮ

### 2.1 Polyetylen (PE)

Základní strukturou polyetyleny je uhlovodíkový řetězec, na kterém nejsou žádné substituenty. Je nepolární, tudíž i nelepitelný. Struktura molekul je převážně lineární, dělí se na typy lišící se především hustotou (LDPE – nízko-hustotní polyetylen, HDPE - vysoko-hustotní polyetylen, MDPE – středně – hustotní polyetylen, LLDPE – lineární nízko-hustotní polyetylen) [5, 7].

Monomerem pro výrobu PE je etylen  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ , což je málo reaktivní plyn s bodem varu kolem  $103\text{ }^\circ\text{C}$ , a který se získává z ropné benzinové frakce, zemního plynu a koksárenského plynu s čistotou 99,9 %. Dříve se vyráběl jako homopolymer, dnes se komerční PE ve většině případů vyrábějí kopolymerací ethenu s  $\alpha$ -olefiny (1-butenem, 1-hexenem, 1-oktenem nebo 4-metyl-1-pentenem). Vyrábí se různými postupy a dělá se z něj obrovské množství produktů s různými zpracovatelskými a užitnými vlastnostmi. Následkem krátkého větvení řetězců, obsahu krystalické fáze a rozdílech v molekulové hmotnosti vede k obrovské rozmanitosti vlastností, které mají jednotlivé typy PE [5, 7].

#### 2.1.1 Vlastnosti PE

PE je tuhá látka, elastická a ohebná v tenkých vrstvách, téměř průhledná nebo lehce mléčně zbarvená, díky krystalické struktuře. Hmatem zjistíme, že má voskovitý charakter a všechny typy PE mají vysokou krystalinitu.  $T_m$  (teplota tání) u krystalických, respektive semikrystalických polymerů, je v rozmezí  $105$  až  $136\text{ }^\circ\text{C}$ . PE je velmi houževnatý a tažný, odolný a stálý vůči chemickým činidlům a účinkem  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  a  $\text{HF}$  se za běžné teploty nemění. Je nerozpustný v jakémkoliv rozpouštědle, ale při teplotě  $50\text{ }^\circ\text{C}$  a vyšší je rozpustný v aromatických nebo chlorovaných uhlovodících. Teplota skelného přechodu PE je  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ . Například LDPE je při teplotách nad  $70\text{ }^\circ\text{C}$  rozpustný v p-xylenu, kdežto HDPE je v něm rozpustný až při teplotách vyšších než  $100\text{ }^\circ\text{C}$  [5, 7].

LDPE je náchylný ke studenému toku a také k praskání pod napětím. PE odolává mrazu a nepropouští  $\text{H}_2\text{O}$  páru. Zvolna jím difundují tuky, uhlovodíky, aminy, ethery, ketony a další kapalné organické sloučeniny. Jestliže je PE nestabilizovaný, tak se řadí mezi plasty se slabou odolností vůči povětrnostním vlivům, nejvíc však proti slunečnímu záření. S koncentrací terciálních uhlíků v řetězci se zvyšuje u polyetyleny rychlost fotooxidačního

odbourávání a snižuje se se zvyšující se krystalinitou, protože k fotooxidaci dochází jen v amorfních částech polymeru. Zpravidla od HDPE přes LDPE k PP klesá oxidační stabilita. Při vystavení HDPE povětrnostním vlivům v našich klimatických podmínkách klesne oxidační stabilita a pevnost v tahu asi na polovinu za dobu 10 měsíců. Za nepřítomnosti světla se vlastnosti HDPE nezmění ani za 10 let [8, 9].

Antioxidanty vysoce stabilizují PE proti tepelné oxidaci, ovšem proti fotooxidaci jsou téměř neúčinné. U folie vyrobené z PE o tloušťce 0,4 mm by stačilo přidat 1 % vhodného absorbéru UV-záření a životnost se zvýší z 1 roku na 10 let [5].

Další důležitou vlastností PE je možnost jeho síťování. Síťovat je jej možné třemi způsoby: pomocí peroxidů, zářením a pomocí silanových sloučenin. Síťovaný polyetylen se využívá při instalaci horkovodního potrubí, jako podrátování v kabelovém průmyslu, a na tepelně smrštitelné produkty, atd. [10].

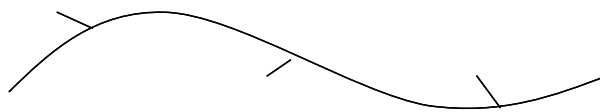
### 2.1.2 Vysoko-hustotní polyetylen - HDPE

Vysoko-hustotní polyetylen je též označován jako nízkotlaký. Označuje se tak proto, že se vyrábí při podstatně menších tlacích než nízkohustotní polyetylen. Ze všech typů polyetylenů je HDPE nejtvrdější a nejméně ohebný díky své krystalinitě. Ve své molekule má minimum postranních řetězců, proto je hustota vždy vyšší jak  $0,940 \text{ g/cm}^{-3}$  [11].

V dnešní době se vyrábí třemi způsoby: roztokovým, emulzním a v plynné fázi,

1. roztokový způsob: při teplotě 140 – 300 °C, tlaku 3 – 20 MPa a stupni konverze 95 %,
2. emulzní způsob: při teplotě 85 – 110 °C, tlaku 2 – 3 MPa a stupni konverze 95 – 98%,
3. způsob v plynné fázi: při teplotě 90 – 100 °C, tlaku 1 – 2 MPa a stupni konverze 2 % [5, 7].

Při výrobě HDPE se používají Phillipsovy katalyzátory (založeny na chromu) nebo Ziegler-Nattovy katalyzátory (založeny na titanu), které jsou nejběžněji používanými katalytickými systémy. V poslední době byly uvedeny do výroby také metallocenové katalyzátory. Dříve se etylen polymerizoval jako kapalný polymer díky určitému nickel oxide-silica-alumina katalyzátoru. Později se dal polymerizovat jako pevný polymer za použití chromium oxide-silica-alumina katalyzátoru [6, 11, 12, 13].



Obr. 2: Struktura HDPE [7]

### 2.1.3 Nízko-hustotní polyetylen – LDPE

Nízko-hustotní polyetylen, taktéž označován jako vysokotlaký (je tak označován proto, že se vyrábí při extrémně vysokých tlacích), je vyráběn radikálovou polymerací při vysokých teplotách a obrovských tlacích v autoklávu nebo trubkových reaktorech. Jeho hustota se pohybuje v rozmezí  $0,915 - 0,935 \text{ g/cm}^3$  při  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ , a krystalinita  $50 - 70 \%$  [5, 7].

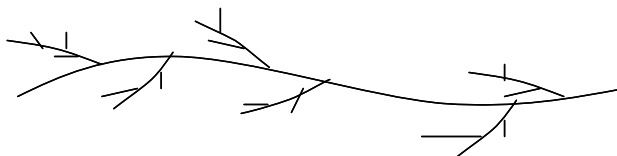
#### 2.1.3.1 Výroba LDPE

Na výrobu LDPE se používají dva typy reaktorů: autokláv, což je míchaná nádoba, nebo trubkový reaktor.

Autokláv pracuje adiabaticky, což je termodynamický děj, při kterém nedochází k tepelné výměně mezi plynem a okolím. Výrobní tlak v autoklávu se pohybuje v rozmezí  $100 - 210 \text{ MPa}$ .

Zatímco trubkový reaktor je chlazen vodním pláštěm a jeho rozsah výrobního tlaku je  $200 - 350 \text{ MPa}$ . Co se týče molekulové struktury, vyrábějí tyto dva typy reaktorů odlišné produkty. Díky tomu jsou využívány v různých aplikacích dle výrobku. Při výrobě LDPE se používají iniciátory, jako jsou například kyslík nebo organické peroxidy [11].

LDPE se používá pro pevné a poddajné předměty, například víka, folie, přepravní pytle nebo tenké zemědělské příkrývky. LDPE je měkký, pevný a ohebný díky své rozvětvené struktuře [11].



Obr. 3: Struktura LDPE [7]

Tab. 2: Porovnání trubkové a autoklávové výroby [11]

Typ výrobku	LDPE	
Typ reaktoru	Trubkový reaktor	Autokláv
Mechanické rozměry	Vnitřní průměr potrubí: 25 – 100 mm L/D ~ 10 000 – 50 000	Objem: 250 – 1500 litrů
Provozní tlak	200 – 350 MPa	100 – 250 MPa
Provozní teplota	140 – 340°C	180 – 300°C
Iniciátory	Kyslík a/nebo organické peroxidy 0,2 – 0,5 g/kg PE	Organické peroxidy 0,2 – 1 g/kg PE
Konverze na polymer	Až 36%	Až 20%
Běžná maximální kapacita zařízení	300 000 t/rok	200 000 t/rok

#### 2.1.4 Lineární nízkohustotní polyetylen - LLDPE

Lineární nízkohustotní polyetylen je nejmladší typ polyetylenů. Má podobnou strukturu jako HDPE, ale má nižší krystalinitu vzhledem k jeho velkému počtu krátkých řetězců. V podstatě je to kopolymer etylenu s 1-butenem, 1-hexenem, 4-metyl-1-pentenem, 1-oktenem a vyšších  $\alpha$ -olefinů. Používá se k výrobě jak ohebných, tak i pevných produktů. Také se používá v obalech tvořených vícevrstevnými filmy. Je pevný a zachovává si tvar. Stejně jako HDPE se vyrábí roztokovým nebo fluidním procesem [5, 6, 11].

##### 2.1.4.1 Výroba LLDPE v roztoku

Polymer je rozpuštěn ve směsi rozpouštědlo/komonomer v reaktoru pro výrobu v roztoku s obsahem polymeru 10 – 30 hm. %. Jako rozpouštědlo se používají uhlovodíky C6 – C9 a jako komonomery se používají  $\alpha$ -olefiny v řadě od propylenu k 1-decenu. Tato výroba je vhodná pro vytváření kopolymerů na bázi vyšších  $\alpha$ -olefinů. Mohou zde být použity jak Ziegler-Nattovy katalyzátory, tak i metallocenové katalyzátory [11].



#### 2.1.4.2 Výroba LLDPE v plynné fázi

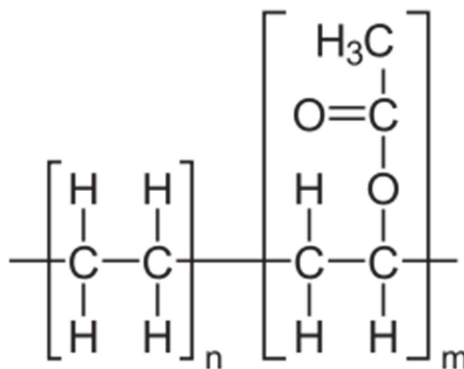
Při výrobě LLDPE v plynné fázi se používá reaktor s fluidním ložem (tlaková nádoba s celkovou výškou až 40 metrů) i katalytický systém jako při výrobě HDPE v plynné fázi [11].

#### 2.1.5 Etylen-vinylacetát – EVA

Výroba kopolymerů etylenu s vinylacetátem se provádí blokovou radikálovou vysokotlakou polymerací při 140 MPa a teplotě 180 - 250 °C. Představují asi 5 % výroby LDPE. Vlastnosti těchto kopolymerů jsou závislé na obsahu vinylacetátové složky. Mají vysokou pevnost, rozpouštějí se v ketonech a v aromatických a chlorovaných uhlovodících a jsou průsvitné až průhledné. Jejich další vynikající vlastností je, že je možné je plnit větším množstvím plniva. Se zvyšujícím se obsahem vinylacetátové složky stoupá jejich odolnost proti tvorbě trhlin pod napětím, hodnota rázové houževnatosti a průtažnost. Při 20 - 30 % obsahu vinylacetátu je pevnost v tahu u těchto kopolymerů maximální. Naopak při zvyšujícím se obsahu vinylacetátu se snižuje tvrdost a tvarová stálost za tepla. Folie z kopolymerů EVA jsou nejlépe svařovatelné při teplotách 105 – 135 °C [5, 14].

Jestliže kopolymery EVA obsahují kolem 20 % vinylacetátu, tak se jejich vlastnosti velmi podobají vlastnostem měkčeného PVC. Používají se na výrobu folií, obalovin, hadic aj. Kopolymery, jejichž obsah vinylacetátu je 20 - 40 %, se používají pro výrobu snímacích laků a snímacích povlaků proti korozi, na nanášení na papír a jako disperze i pro nátěrové hmoty. Dalším významným použitím je výroba tavných lepidel pro polygrafický a nábytkářský průmysl (kombinace s deriváty kalafuny, parafínem eventuelně CaCO<sub>3</sub>). Tyto kopolymery se osvědčily i jako modifikátory PE a PVC pro zvýšení houževnatosti a odolnosti proti stárnutí při povětrnostních podmínkách (v množství 10 - 20%) [5, 14].

Výrobky, jež obsahují 40 - 70 % vinylacetátu, se používají jako oxidačně zesíťovatelné kaučuky s nadprůměrnou tepelnou odolností. Aplikují se na profily vystavené povětrnosti, k výrobě těžkých pytlů a flexibilních obalů, hraček, ve stavebnictví pro folie a na opláštění kabelů, topných vedení a těsnění. Největšími výrobci kopolymerů EVA jsou firma DuPont (obchodní název Elvax) a firma Exxon (obchodní název Escorene). Hydrolyticky se z nich dají vyrábět etylenvinylalkoholové (EVOH) kopolymery, používající se jako vlhkost absorbující bariérové komponenty různých obalů [5, 14].

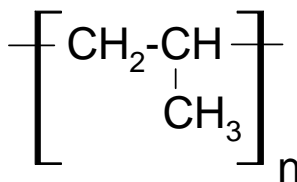


Obr. 4: Struturní vzorec EVA [15]

Tab. 3: Srovnání některých typických vlastností základních druhů PE [11]

Vlastnost	LDPE	LLDPE	HDPE
Hustota, g/cm <sup>3</sup>	0,915 - 0,935	0,910 - 0,925	0,941 - 0,967
Teplota tání, °C	106 - 112	125	130 - 133
Pevnost v tahu, MPa	7 - 17	14 - 21	18 - 30
Prodloužení při přetržení, %	100 - 700	200 - 1200	100 - 1000
Modul pružnosti, MPa	415 - 795	248 - 365	689 - 1654
Tvrdość, Shore D	45 - 60	41 - 53	60 - 70

## 2.2 Polypropylen (PP)



Obr. 5: Strukturální vzorec PP [7]

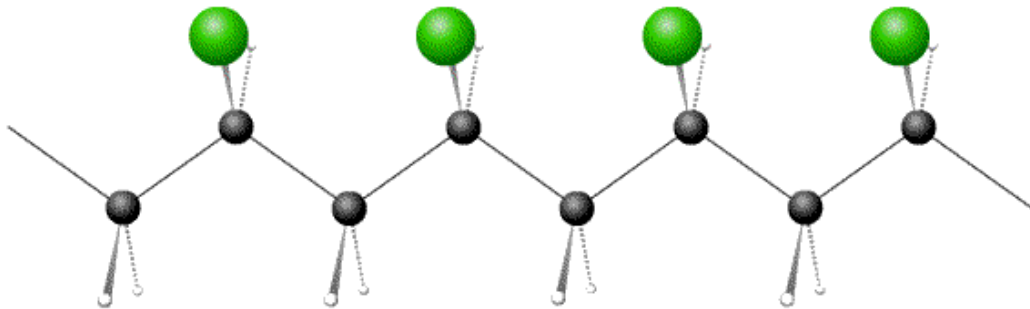
Monomerem pro výrobu polypropylenu je propylen  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ . Vzniká při tepelném zpracování ropy, čistí se destilací nebo pomocí absorpčních procesů na molekulárních sítích [9].

Polypropylen je druhý nejvýznamnější polyolefin. Získávají se z něj pomocí radikálové nebo kationové polymerace jen nízkomolekulární látky, které jsou tvořeny rozvětvenými a ataktickými molekulami. Ovšem roku 1954 G. Natta zjistil, že pomocí Zieglerových katalyzátorů lze propylen polymerovat na vysokomolekulární polymery s dobrými mechanickými vlastnostmi, s pravidelnou strukturou a vysokým bodem tání. Tento nový typ PP byl nazván jako izotaktický. Příklady zahrnující systémy iniciátorů:

- aluminium trialkyl-titanium tetrachlorid
- aluminium trialkyl-titanium tetrabromid
- aluminium trialkyl-vanadium tetrachlorid
- aluminium trialkyl-zirconium tetrachlorid
- aluminium trialkyl-chromium acetylacetonat

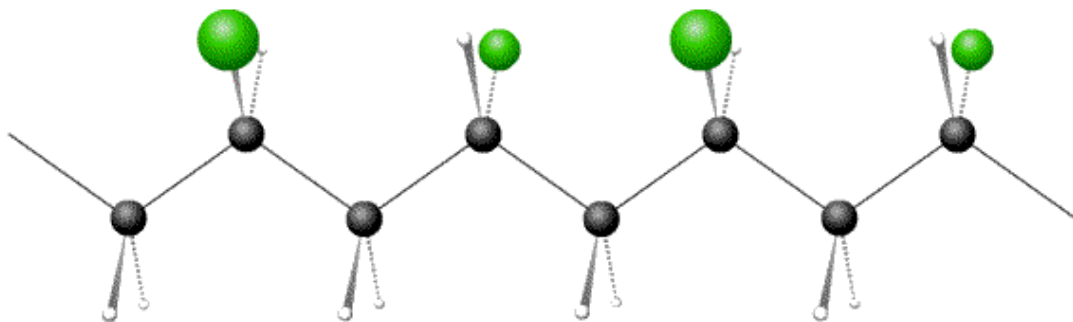
Mezi další stereoregulární formy polypropylenu patří syndiotaktický PP. První syntéza syndiotaktického PP byla objevena v 70. letech 20. století díky Nattovi a jeho spolupracovníkům [6, 16]. Tato takticita vyjadřuje uspořádání substituentů v makromolekule. Pokud polymer má uspořádání substituentů izotaktické nebo syndiotaktické, je v tom případě tvrdší než polymer s ataktickým uspořádáním substituentů [5].

Izotaktický PP – všechny methylskupiny má na jedné straně této roviny



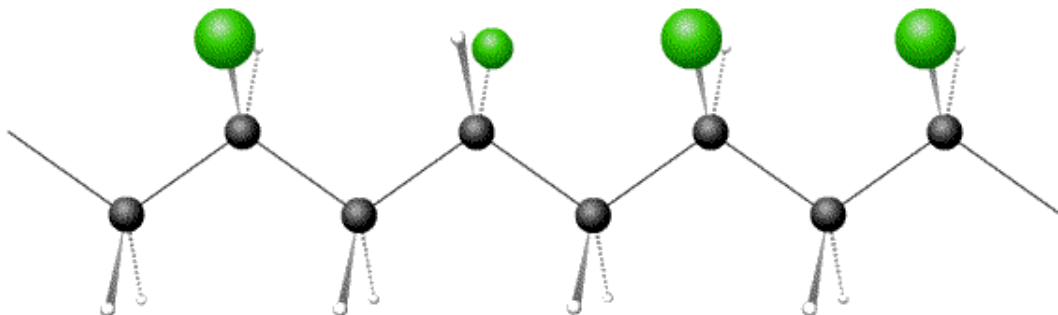
*Obr. 6: Izotaktický PP [17]*

Syndiotaktický PP – methylskupiny jsou střídavě nad rovinou a pod ní



*Obr. 7: Syndiotaktický PP [17]*

Ataktický PP – polypropylen, jenž má všechny metylskupiny statisticky uspořádané



*Obr. 8: Ataktický PP [17]*

Rozdíly ve vlastnostech různých typů PP jsou způsobeny prostorovým uspořádáním substituentů. Stereochemickou strukturu polypropylenu můžeme znázornit tzv. planární formou *trans* (atomy řetězce leží v rovině proložené základním řetězcem) [5].

Důležitou vlastností PP je, že je možné jej síťovat. Výrazně se tím zlepšují mechanické a tepelné vlastnosti polymeru. Tak jako u PE se dá PP síťovat radiačně, pomocí peroxidů a pomocí silanových sloučenin [8].

Tab. 4: Vlastnosti izotaktického, syndiotaktického a ataktického PP [5]

Vlastnost	Izotaktický	Syndiotaktický	Ataktický
Hustota, g/cm <sup>3</sup>	0,92 – 0,94	0,8 – 0,91	0,85 – 0,90
Bod tání, °C	165	135	-
Rozpustnost v uhlo- vodíku při 20°C	nerozpouští se	střední	vysoká
Pevnost	vysoká	střední	velmi nízká

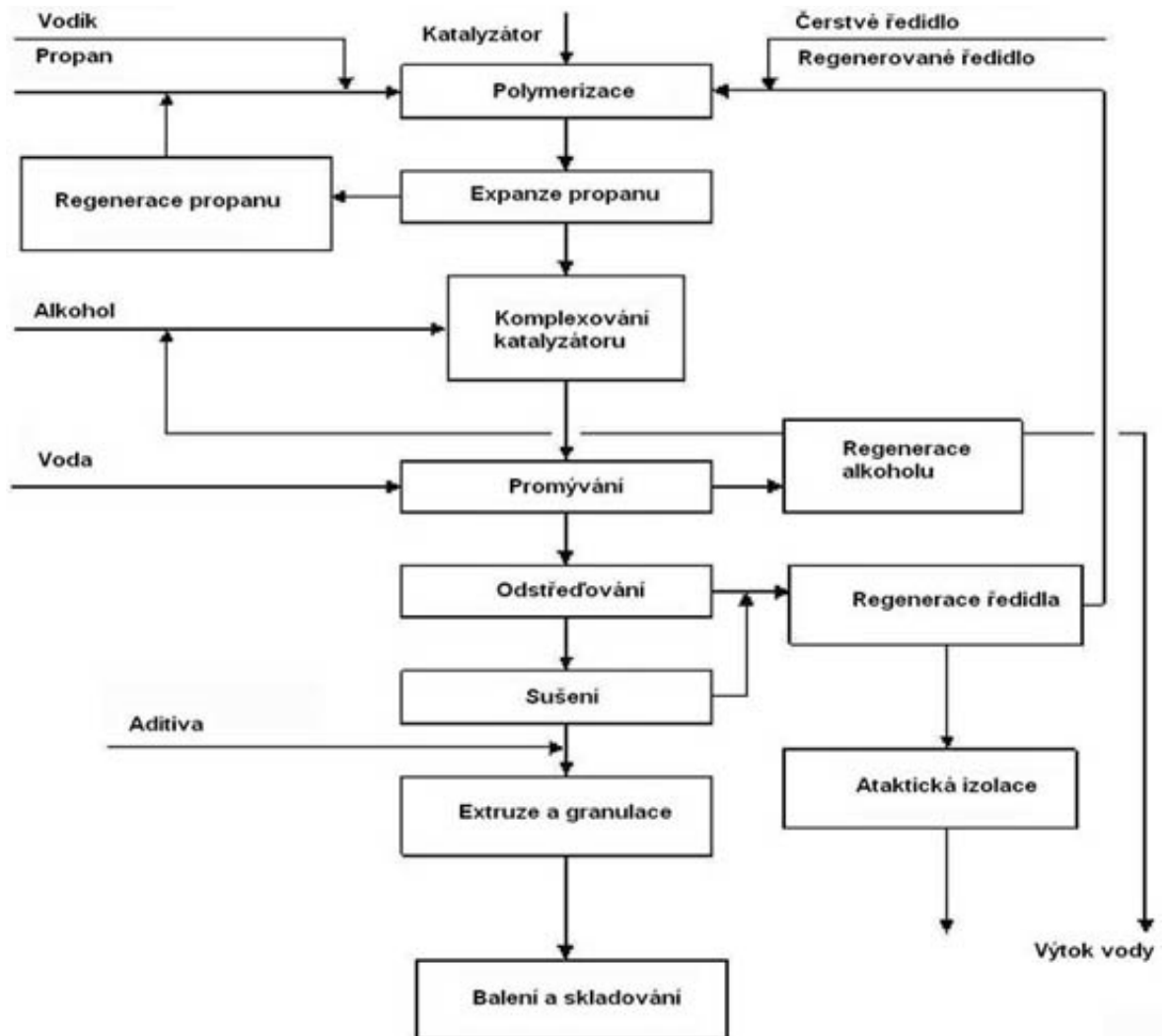
### 2.2.1 Výroba PP

Většina procesů, které se používají na výrobu PP, jsou podobné jako u výroby HDPE. Jsou známy dva různé typy výroby PP:

- proces v plynné fázi
- procesy v suspenzi

#### 2.2.1.1 Výroba PP v suspenzi

Blokové schéma výroby PP v suspenzi je znázorněno na Obr. 8. Propylen, rozpouštědlo (např. C6 - C7 nasycené uhlovodíky), katalyzátor a kokatalyzátor jsou kontinuálně vnášeny do reaktoru, který může být buď míchaný, nebo se smyčkou. Polymerace probíhá při teplotách 50 - 80 °C a tlacích pod 2 MPa. PP tvoří malé práškovité částice suspendované v rozpouštědle. Malé množství ataktického polypropylenu se vytvoří jako vedlejší produkt v polymeračním kroku a částečně se rozpustí v rozpouštědle. Suspenze je kontinuálně odebírána z posledního reaktoru poté, co byl nezreagovaný propylen odstraněn ze suspenze a recyklován do reaktoru [18, 19].



Obr. 9: Obecné výrobní schéma PP v suspenzi [19]

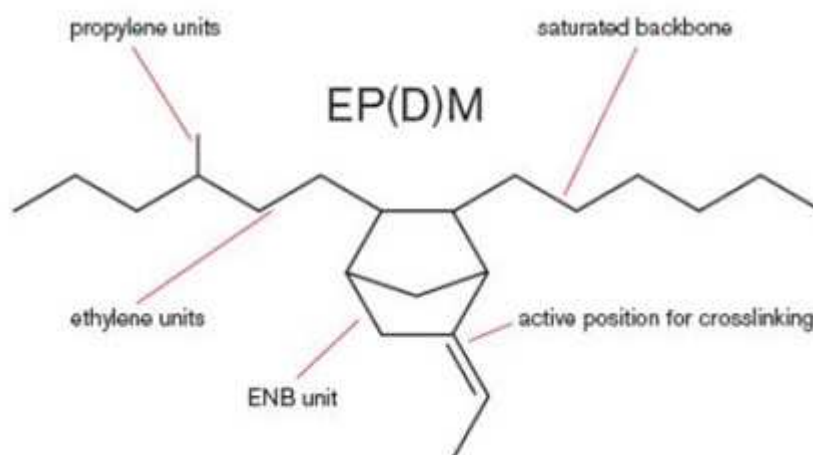
### 2.2.1.2 Výroba PP v plynné fázi

U procesů v plynné fázi přichází do kontaktu plynný propylen s tuhým katalyzátorem, který je důkladně rozptýlený v suchém prášku polymeru. Často je tento katalyzátor používán jako suspenze v minerálním oleji. Průmyslově se používají dvě rozdílné metody lišící se metodou výměny tepla. Procesy Union Carbide/Shell používají modifikovaný systém Unipol s fluidním ložem. BASF a Amoco používají mechanicky míchaná suchá prášková lože s odpařovacím chlazením ve vertikálních nebo horizontálních autoklávech (reaktorech) [18, 19].

### 2.2.2 Etylen-propylenové elastomery (EPM, EPDM)

Etylen-propylenové elastomery jsou amorfní kopolymery, jež obsahují 40 - 50% propylenu. Připravují se polymerací v roztoku s Ziegler-Nattovými katalyzátory. EPM, což je etylen-propylenový kopolymer, je nasycený kopolymer, a proto je u něj nutné provést vulkanizaci pomocí peroxidů, což je dost obtížná záležitost. Jejich nasycenost způsobuje (u kaučuků nedosažitelnou) odolnost vůči povětrnostnímu stárnutí způsobenému kyslíkem a ozonem. Na druhou stranu EPDM, což je etylen-propylen-dienový terpolymer (polymer, který se skládá se tří monomerů), je terpolymer, jež obsahuje malé množství (3 - 5 %) nekonjugovaných dienů. Nejčastěji to bývá 5-etyliden-2-norbornen, nebo někdy také 1-hexadien. K polymeraci dojde na dvojně vazbě v nataženém cyklu [5].

Dvojně vazby jsou do řetězců vnášeny díky dienům, tím pádem je možná klasická vulkanizace sírou s urychlovači. Kaučuky, které obsahují tyto dieny, vynikají stabilitou proti stárnutí a chemikáliím. Mechanickými vlastnostmi se podobají butadien-styrenovému kaučuku a mají relativně vysokou plnicí schopnost. Zásadní nevýhodou je, že mají malou konfekční lepivost, to znamená přilnavost ke kordům, proto není vhodné vyrábět z nich běhouny pneumatik. Mají velmi dobrou odolnost vůči polárním činidlům (kyselinám, alkáliím a alkoholům). Na druhou stranu jejich odolnost vůči pohonným látkám, olejům a nepolárním organickým rozpouštědlům je velmi malá. EPM a EPDM nachází využití především v kabelovém průmyslu na elektroizolace, jako součásti automobilů, díly z technické pryže odolné vůči povětrnosti, pro střešní krytiny aj. Cena a dostupnost třetího monomeru (dienu) má za následek mírné zvýšení ceny oproti běžným elastomerům. Na začátku 80. let se etylen-propylenové elastomery podíleli ze 4,5 % na světové výrobě syntetických kaučuků. EPM a EPDM kaučuky se využívají pro výrobu hadic na chladící vodu, jako těsnění, izolace, pro výrobu dveřních a okenních profilů u automobilů (opěrky) a jako střešní folie ve stavebnictví [5].



Obr. 10: Strukturální vzorec EP(D)M [20]

### 2.3 Poly-1-buten (PB)

Relativně nový typ polymeru, kdy ho v roce 1960 v Německu začala vyrábět firma Chem. Werke Huls pod obchodním názvem Vestolen BT. Polymerace probíhá v rozpouštědle v přítomnosti Ziegler-Nattových katalyzátorů. Převážně se vytváří izotaktický polymer. Tento izotaktický polymer (Obr. 13) je vyjímecný v tom, že se může vyskytovat ve 3 krystalických formách [5].

První forma, hexagonální, vznikne rychlým ochlazením taveniny, která je nestabilní a následným skladováním po dobu 3 až 10 dnů přechází do druhé stabilní (tetragonální) formy. Třetí forma ortorombická vzniká při krystalizaci z roztoku. Při změně skladování dochází také ke změně hustoty a bodu tání z původní hodnoty  $0,89 \text{ g.cm}^{-3}$  a  $124^\circ\text{C}$  na hodnoty  $0,915 \text{ g.cm}^{-3}$  a teploty  $135^\circ\text{C}$ . Po 10 dnech skladování je stupeň krystalinity okolo 50 % [21].

Poly-1-buten je mimořádně odolný vůči korozi za napětí a tečení díky mimořádně vysoké molekulové hmotnosti (770 000 – 3 000 000) ve spojení s krystalinitou. Díky tomu lze, oproti PE a PP, zmenšit tloušťku stěn trubek z tohoto materiálu. Výhodou těchto ztenčených trubek je, že dojde ke snížení hmotnosti a lepší manipulovatelnosti. Tenké filmy z poly-1-butenu mají vysokou odolnost při přetržení díky své houževnatosti (je houževnatější než PP, ale pod  $0^\circ\text{C}$  je méně houževnatý než PE). Jeho elektroizolační vlastnosti a chemické odolnosti jsou srovnatelné s ostatními polyolefiny. S polypropylenem je snášenlivý ve všech poměrech, kdežto s polyetylenem je jeho snášenlivost omezená. Zpracovává



se v rozmezí teplot 190 °C až 280 °C stejně jako ostatní polyolefiny a jeho použití je na výrobu trubek a folií na těžké pytle [5, 7].

PB-1 vykazuje výbornou odolnost vůči krípu („creep“), oděru, chemikáliím a ekologickému šíření trhlin při napětí. Velmi vysoká molekulová hmotnost a relativně dlouhé etylové postranní skupiny polymerního řetězce poskytují efektivní velmi silné příčné vazby a vysoký počet vazných molekul, které pomáhají udržovat síť i při vysokých teplotách v blízkosti bodu tání [22, 23].

### 2.3.1 Vlastnosti poly-1-butenu

#### 2.3.1.1 Fyzikální vlastnosti

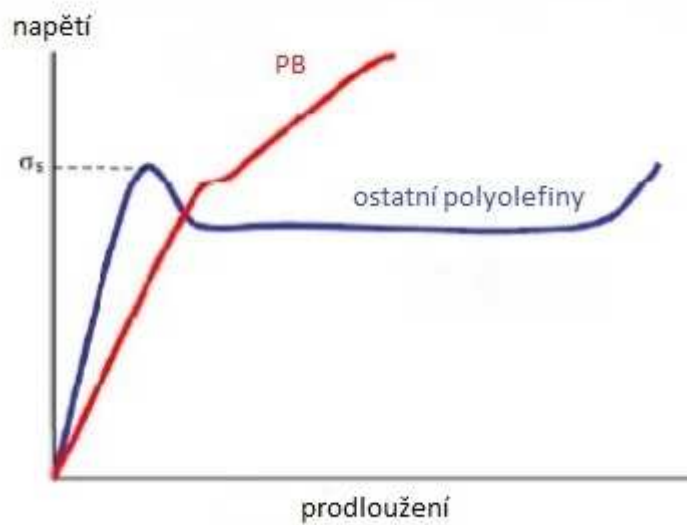
Tab. 5: Hustota a teplota tání PB-1 [23]

Materiál	Hustota [g.cm <sup>-3</sup> ]	Teplota tání [°C]
1. Forma PB-1	0,950	125 – 135
2. Forma PB-1	0,900	110 – 120
3. Forma PB-1	0,897 ~ 0,906	90 – 120
Amorfní PB-1	0,870	•

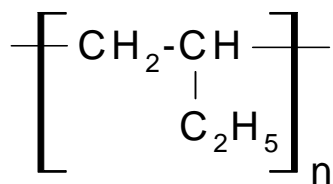
#### 2.3.1.2 Mechanické vlastnosti

PB-1 je částečně krystalický polymer s vysokou izotakticitou a tudíž i s vysokou krystalinitou. Krystalická frakce semikrystalického polymeru ovlivňuje určité vlastnosti. Obecně platí, že zvýšení krystalinity zvyšuje tuhost, tvrdost, hustotu, odolnost vůči tečení, teplotní odolnost, odolnost proti oděru a snižuje účinnost chemikálií působící na PB-1. Amorfní část určuje vlastnosti, jako je pevnost v tahu, rázová odolnost, šíření trhlin a odolnost vůči praskání [22,23]

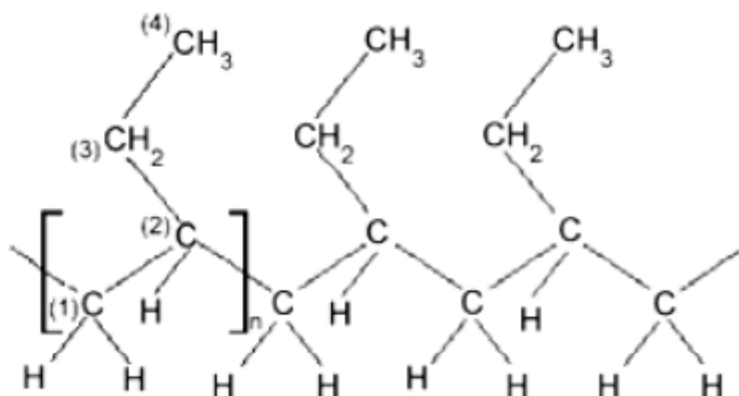
Nezvyklé chování PB-1 při pevnosti v tahu je založeno zejména na zapleteninách řetězce. PB-1 nevykazuje typické zúžení v místě, kde se vytváří krček, namísto toho má tendenci k udržení zatížení, mezitím co pokračuje v protahování [23]. Obr. 11 ukazuje toto nezvyklé chování.



Obr. 11: Pevnost v tahu PB-1 proti ostatním polyolefinům [23]



Obr. 12: Strukturální vzorec PB-1 [7]



Obr. 13: Chemická struktura izotaktického poly-1-butenu

[24]

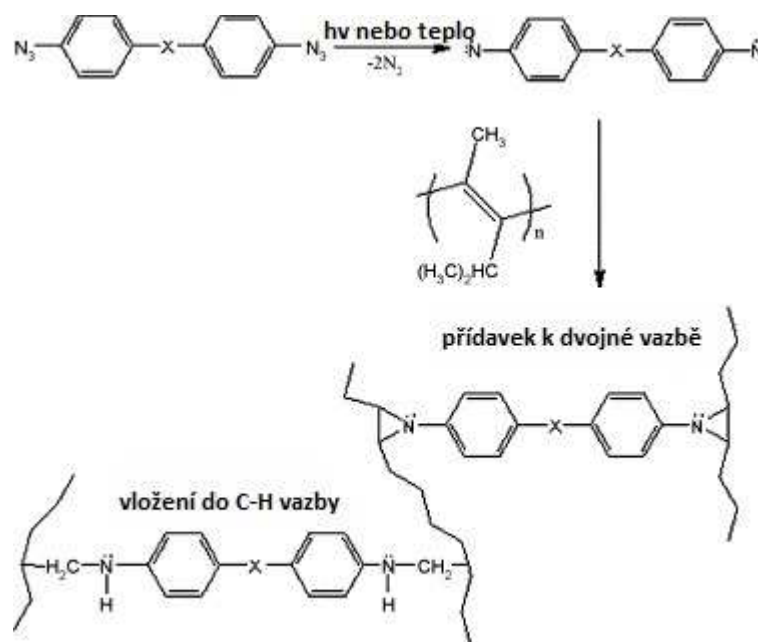
Další vlastností PB-1 je možnost jeho síťování. Ovšem díky své excelentní odolnosti vůči tečení není síťování ani jiná další modifikace potřebná. Krystaly PB-1 působí jako pevné multifunkční příčné vazby, které jsou podporovány spleteninami, kde je rozsáhlejší skluz zabráněn pomocí bočních etylových skupin polymeru [23].

## 2.4 Poly-4-metyl-1-penten (PMP)

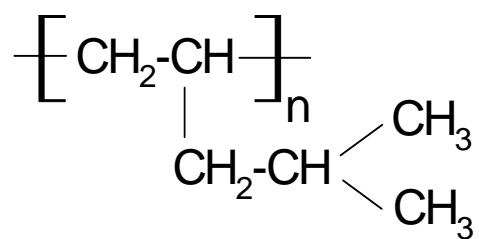
Příprava monomeru pro PMP je dimerací propylenu při teplotě 135- 165°C s draslíkem a grafitem jako katalyzátorem. Poté se monomer polymeruje Ziegler-Nattovým systémem  $\text{TiCl}_3\text{-(C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ . Bod tání krystalů obchodního produktu je okolo 245 °C, stupeň krystalinity se pohybuje okolo 40 % a je převážně izotaktický. Vlastnosti má podobné jako ostatní polyolefiny, ale výrazně vyniká svou mimořádně nízkou hustotou, která má hodnotu  $0,83 \text{ g.cm}^{-3}$ , také svou vysokou teplotou tání (asi 240 °C) a též krátkodobou použitelností až do teploty 150 °C a svými optickými vlastnostmi, protože je průhledný. Je náchylný na fotooxidační degradaci, protože stejně jako PE a PP obsahuje terciální uhlíky v řetězci a nelze jej uplatnit na vnější použití a pod teplotou skelného přechodu (50 – 60 °C) je spíše křehký. Zpracovává se klasickými a běžnými technologiemi pro polyolefiny. V současné době se používá v osvětlovací technice díky své rozměrové stálosti, skelné průzračnosti a vyšší tepelné odolnosti. Jeho koeficient roztažnosti je stejný jako u vody za normální teploty, a proto se používá jako materiál na výrobu pipet a dalších od-

měrných laboratorních a zdravotnických nádob na vodné roztoky. Jeho objemný postranní řetězec zapříčiňuje vysokou propustnost plynů, tudíž je PMP schopno oddělit kyslíkem od dusíku díky velkému rozdílu jejich permeabilit. Využívá se v průmyslu na výrobu plastových forem pro reaktoplasty (polyuretany, epoxidy nebo aminoplasty) a taktéž i forem pro výrobu kontaktních čoček. Jediný výrobce PMP, kterým je firma Mitsui Petrochemical Industries, má roční spotřebu tohoto polymeru nepřesahující 10 tisíc tun, ale poptávka neustále roste [5].

Výhodnou vlastností PMP je možnost jeho síťování. Je možné jej síťovat pomocí 4,4'-(hexyfluoroisopropyliden) difenyl azidu s cílem zlepšit jeho chemickou a fyzikální stabilitu. Díky síťování je PMP nerozpustný v dobrých rozpouštědlech. Propustnost plynu se snížila díky zvýšenému stupni zesíťování. Z tohoto důvodu má snížení propustnosti při síťování PMP za následek pokles difuzního koeficientu. Ve srovnání s nezesíťovanou PMP membránou, je propustnost zesíťované membrány snížena v důsledku zesíťování. Přidáním nanočástice (např. oxidu titaničitého) se propustnost opět zvýší, to znamená, že snížení propustnosti v důsledku síťování by mohlo být kompenzováno přidáním nanočástic [20].



Obr. 14: Síťovací reakce PMP [20]



Obr. 15: Strukturální vzorec PMP [7]

### 3 SÍŤOVÁNÍ POLYMERŮ

Pod pojmem síťování polymerů rozumíme spojování makromolekulárních řetězců, které jsou vzájemně propojeny pomocí chemické vazby, vytvářející trojrozměrnou prostorovou síť. Síť vzniká zesíťováním buď lineárního, nebo rozvětveného polymeru, nebo vzájemnou reakcí dvou nebo více monomerů o formální funkčnosti větší než 2 (což je schopnost vytvořit chemickou vazbu). Síťování je charakteristické pro kaučuky, kde pak hovoříme o vulkanizaci – proces, při kterém vzniká pryž [9].

V poslední době se síťování průmyslově uplatňuje i u jiných lineárních polymerů, jako například polyetylen nebo polypropylen, kterým tento proces poskytuje některé výhodné vlastnosti kupříkladu tvarovou stálost za zvýšených teplot a výrazné zlepšení fyzikálně-mechanických vlastností [9].

Lineární polymer, který má svém řetězci reaktivní místa, je schopen reagovat se síťovacím činidlem za vzniku příčných chemických vazeb. Tato vazba spojuje strukturální jednotky různých řetězců. Například dvojfunkční příčná vazba spojuje dvě strukturální jednotky, což je v praxi nejčastější případ. Obsahuje-li molekula síťovacího činidla více reaktivních míst, tak vznikne polyfunkční (obecně f-funkční) příčná vazba, to znamená, že v jednom místě je pak spolu spojeno f strukturálních jednotek různých řetězců. Například při vulkanizaci kaučuku sírou jsou molekuly (atomy) síťovacího činidla součástí příčné vazby. V dalších případech síťovací činidlo pouze donutí reaktivní místa strukturálních jednotek ke vzájemnému spojení, aniž by se molekula síťovacího činidla stala součástí příčné vazby. Toto se vyskytuje například u síťování pomocí peroxidů a záření. Proto také můžeme považovat za příčnou vazbu jakékoliv spojení dvou nebo více strukturálních jednotek různých řetězců makromolekul v jednom místě, bez ohledu na chemickou povahu vzniklého uzlu [8, 9].

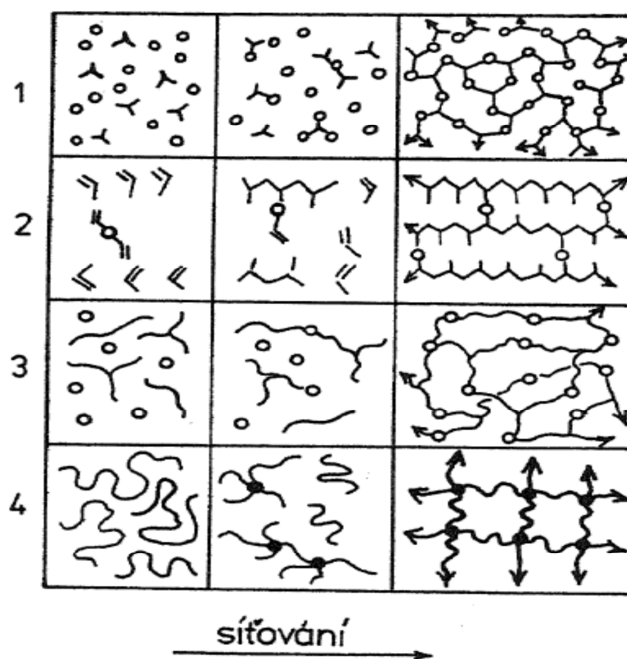
V prvním stadiu síťovací reakce, při zavedení malého počtu příčných vazeb do lineárního polymeru o konečné molekulové hmotnosti, nejprve vzrůstá molekulová hmotnost polymeru, aniž by vznikla trojrozměrná prostorová síť. Při určité koncentraci příčných vazeb se však objeví první známky trojrozměrné struktury, tzv. gelu, kde se systém nachází ve svém bodu gelovatění. Při jakékoli vyšší koncentraci příčných vazeb se pak polymer skládá ze dvou složek: gelu, jenž se nerozpouští v žádném rozpouštědle a solu, který je rozpustný a dá se vyextrahovat. Jakmile polymer dosáhne svého bodu gelovatění výrazně se mění jeho vlastnosti. Například nezesíťovaný polymer je možno válcovat, vytlačovat

nebo jinak tvářet, respektive tvarovat, ale jakmile však začne probíhat síťování, dostane se polymer po jisté době do svého bodu gelovatění, tudíž přestává být plastický a při určitém stupni zesíťování už není možno jej ani tvarovat [9].

Zesíťované polymery nejsou rozpustné v žádném rozpouštědle, i když se v nich v lineárním stavu rozpouštěly. Pouze botnají a jsou netavitelné. Zachovávají si svou jistou tepelnou tvarovatelnost, ale jen do určitého, velmi malého stupně zesíťování. Ta však klesá se zvyšující se koncentrací příčných vazeb.

Zesíťované polymery vznikají těmito postupy:

1. Postupnými reakcemi nízkomolekulárních látek. Polykondenzačními či polyadičními reakcemi vznikají například epoxidové a fenolové pryskyřice. Jejich síť se dokončuje ve vytvrzovacím kroku.
2. Polymerační řetězovou reakcí, síťovací polymerací. Kupříkladu kopolymerací styrenu s divinylbenzenem vznikají hmoty použitelné pro měniče iontů, kopolymerací hydroxyethylmetakrylátu s glykoldimetakrylátem vznikají hydrofilní gely, které se používají v lékařství.
3. Spojování reaktivních konců nízkomolekulárních polymerů o molární hmotnosti řádu  $10^3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Proces vzniku sítě je formálně podobný jako v případě 1. Například ze směsi polyeterdiolu, polyetertriolu a diizokyanátu mohou vzniknout polyuretanové materiály buď kaučukovité, nebo tvrdé.
4. Zavedením příčných vazeb do vysokomolekulárních polymerů. Vulkanizací kaučuků vzniká pryž, ozářením zesíťovaný polyetylen apod. [8, 9].



Obr. 16: Schéma vzniku sítě [8]

### 3.1 Možnosti síťování polyolefinů

Proces síťování umožňuje u polyolefinů dosažení výrazně lepších vlastností materiálu. Jedná se například o tyto vlastnosti: odolnost k šíření trhlin, oděruvzdornost, odolnost vůči povětrnostním vlivům a odolnost vůči deformaci při působení tepla. K dosažení síťování u polyolefinů jsou zapotřebí různé způsoby. Kupříkladu polyetylen, jenž neobsahuje žádné reaktivní skupiny vedoucí k vytvoření trojrozměrné sítě, se musí síťovat pouze v případě, jsou-li do něj zakomponovány další komponenty, například vinylsilan, který se používá na síťování nepolárních a nereaktivních polymerů. Je zakomponován do řetězce polyetylenu pomocí peroxidu, který iniciuje roubovací reakci [1].

U polyolefinů existují tři nejdůležitější způsoby síťování:

- Síťování pomocí peroxidů
- Síťování pomocí záření
- Síťování silanovými sloučeninami (tzv. vytvrzování účinkem vlhkosti)

Jiné síťovací metody zahrnují síťování pomocí azosloučenin, nebo jako stéricky stíněné alkoxy aminy, samostatně nebo v kombinaci s thio deriváty. Tyto speciální metody vytváří



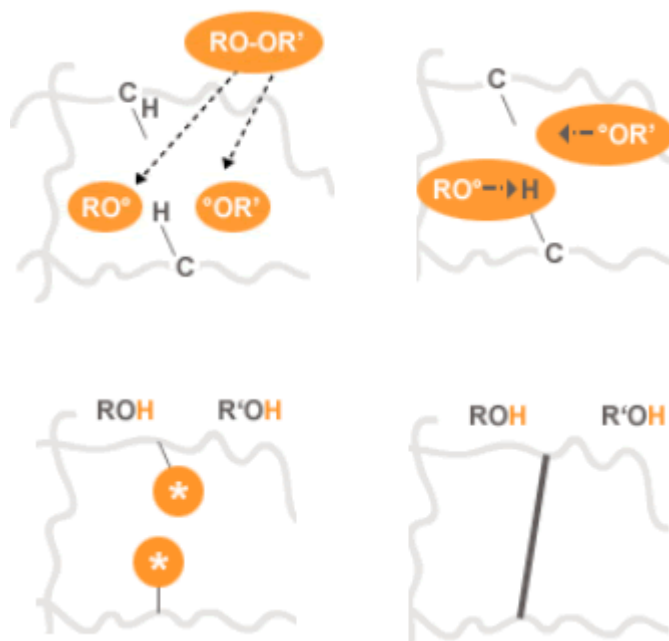
radikály po rozkladu nebo reakci a jsou velmi používány při řízené degradaci polymerů [25].

### 3.1.1 Síťování pomocí peroxidů

Radikálové síťování využívající peroxidy se používá pro velkou řadu aplikací. Nejvíce však na potrubí pro horkou a studenou vodu., plynové potrubí a na kabelové izolace. Avšak k zahájení reakce je potřeba použít organický peroxid (dikumylperoxid nebo terc-butylkumyl peroxid), který následně spojuje dlouhé řetězce do trojrozměrné sítě. Směs polyolefinu (PP, PE, PB-1) s peroxidem se musí následně připravit a vytlačit při teplotě nižší, než je teplota rozkladu peroxidu. Pokud je teplota vyšší, dochází, zpravidla v tavenině polymeru, k rozkladu peroxidu na volné radikály, jež způsobují odstranění volných radikálů z polymerního řetězce a umožní vznik makroradikálu. Jakmile dojde ke spojení takto vzniklých makroradikálů, vznikají příčné vazby mezi makromolekulami. Tato reakce se opakuje stále dokola, dokud nedojde k vyčerpání všech peroxidů, nebo teplota neklesne pod teplotu rozkladu peroxidu [1, 25, 26]. Teplota rozkladu dikumylperoxidu, který je nejúčinnějším peroxidem pro síťování, se pohybuje okolo 120 °C. Mezi další zprostředkovatele síťování patří peroxidy ketonů, hydroperoxidy, dialkyl peroxidy, diacyl peroxidy a tak dále [27].

Velkou výhodou této metody je výroba výrobků, které mají vyšší stupeň síťování, než zbývající dvě metody a také, že touto metodou mohou být síťovány nasycené i nenasyčené polymery.

Na druhou stranu má tato metoda i své nevýhody a to, že se používají aditiva, která mohou reagovat s vytvořenými radikály. A také jsou dosti velkou nevýhodou vysoké nároky na výrobu, konkrétně vysoké nároky na kontrolu výrobního procesu [1, 25, 26, 27].



Obr. 17: Síťování pomocí peroxidů [28]

### 3.1.2 Síťování pomocí záření

Tato metoda funguje na principu ozařování makrořetězce polyolefinu elektrony s vysokou energií, při kterém dochází k uvolňování volných radikálů umožňující další síťování. Reakce je podobná jako proces s peroxidy. Také zde jsou volné radikály, ale namísto peroxidu, který zahajoval reakci u síťování pomocí peroxidů, je zde použit elektronový paprsek.

Existují 4 možnosti síťování polyolefinu pomocí záření:

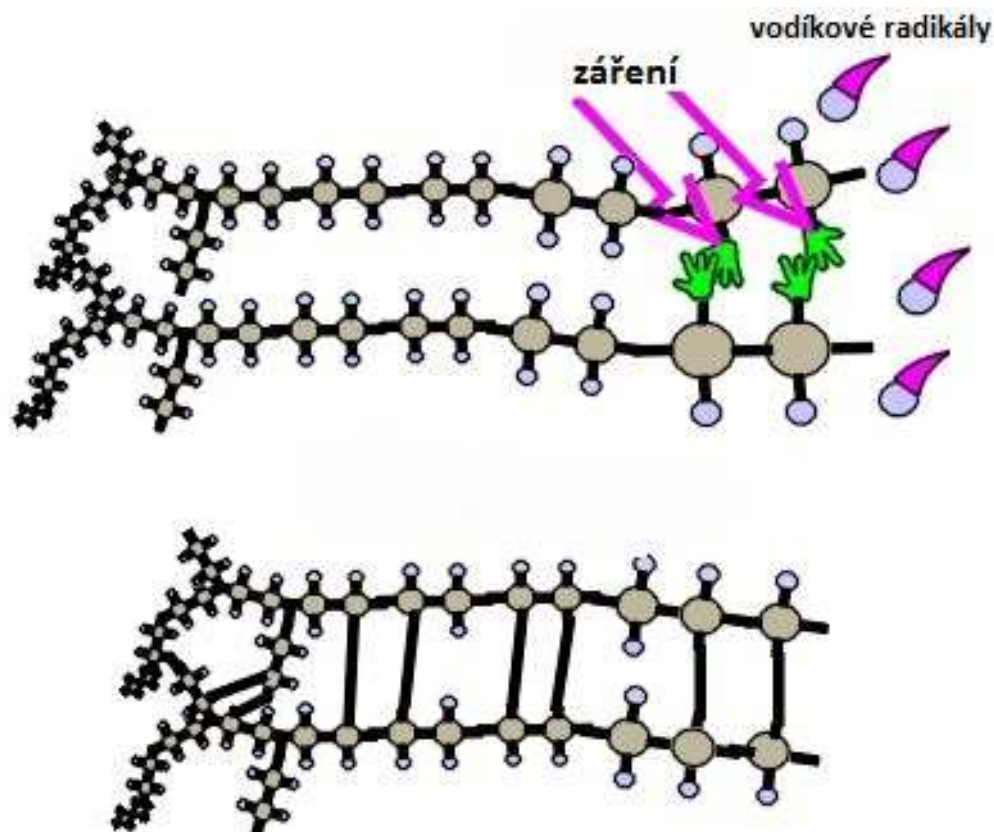
- 1) UV záření – použití ultrafialového záření s benzofenonem jako iniciátorem. Tato metoda se aplikuje na vlákna s ultra vysokou pevností
- 2) UHF – Ultra vysoká frekvence – energie z UHF je absorbována polarizačními látkami jako peroxidy. Peroxid může být disociován na radikály při nižších teplotách, než normálně vyžaduje.
- 3) Elektronový paprsek – urychlovače elektronového paprsku se často používají při síťování polyolefinu. V průmyslu se používá urychlovací napětí vyšší jak 10 MV. Síťování probíhá pod teplotou tání krystalické fáze, takže v amorfní oblasti.

- 4) Gamma záření – používá se Kobalt-60 jako zdroj záření. Bohužel tato technologie je používána méně používaná, než technologie elektronového paprsku [25, 2].

Elektronový paprsek a gamma záření jsou nejpoužívanější techniky. Polyolefiny mohou být takto síťovány, aniž by musely být použity chemické přísady, v tuhém stavu, to znamená až po výrobě daného výrobku. Aby se reakce urychlila, mohou se přidávat urychlovací látky tzv. urychlovače [25]. Záření elektronovým paprskem neobsahuje žádné radioaktivní izotopy, což je důležitá výhoda, co se týče úhlu pohledu veřejnosti. Stupeň zesíťování je přiměřený dávce ozáření výrobku. Není vyžadována nenasycenost nebo více dalších reaktivních skupin. Mechanismus síťování se všeobecně mění s typem polymeru [3].

Výhody metody síťování zářením: jednoduchost díky používání jednoho surového materiálu a nikoliv systému – je to závislé na tom, zda byl při výrobě použit urychlovač nebo ne (závisí totiž pak na aplikaci výrobku), velká vytlačovací rychlost a relativně nižší cena materiálu [29, 2].

Mezi nevýhody této metody patří drahé ozařovací zařízení a také omezenost při použití na tenkostěnné výrobky, protože výrobek se musí ozařovat z více stran. Nelze jej ozářit pouze jednou, poněvadž by pak došlo ke špatné penetraci záření skrz výrobek [1, 25, 29, 30].



Obr. 18: Síťování pomocí záření [31]

### 3.1.3 Síťování silanovými sloučeninami

Tato metoda zahrnuje roubování vinyltriethoxysilanu nebo vinyltrimetoxysilanu do řetězce polyolefinu s pomocí malého množství peroxidu jako iniciátoru. Je to termochemická reakce, při které se se zvyšující se teplotou prvně rozkládá peroxid. Ve výsledku pak vznikají radikály obsahující kyslík. Tyto vysoce aktivní kyslíkaté radikály oddělí vodík z molekuly polymeru a napadne vinylovou skupinu a převede ji do volného radikálu. Tyto volné radikály se buď společně zkombinují, nebo napadne další molekulu podobného tvaru, aby došlo k zahájení volno-radikálové reakce. Tento proces končí naroubováním vinylsilanu do polymerního řetězce a je prvním krokem k síťovanému materiálu. Po napojení do řetězce, silanem síťovaný polymer je síťován vystavením vlhkému prostředí. Síťovací reakce zahrnuje hydrolyzu alkoxy skupin s vlhkostí, pak následuje kondenzace vytvořených hydroxylových skupin do formy stabilních siloxanových spojení ( $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ ) [4, 13, 32].

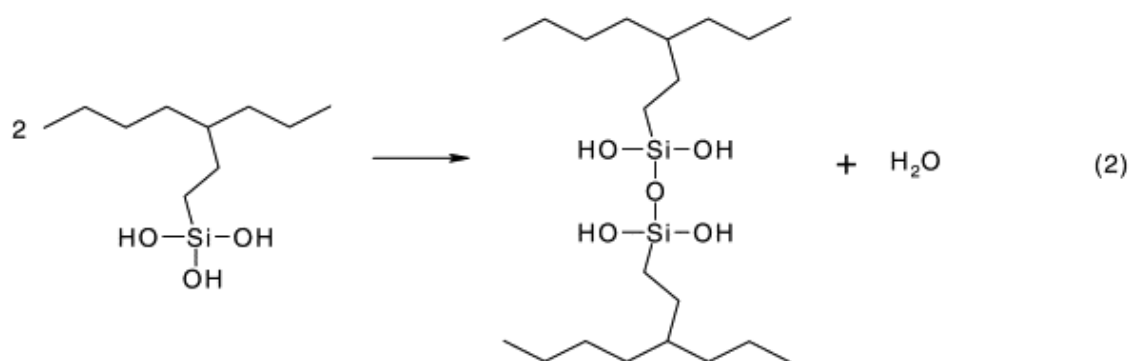
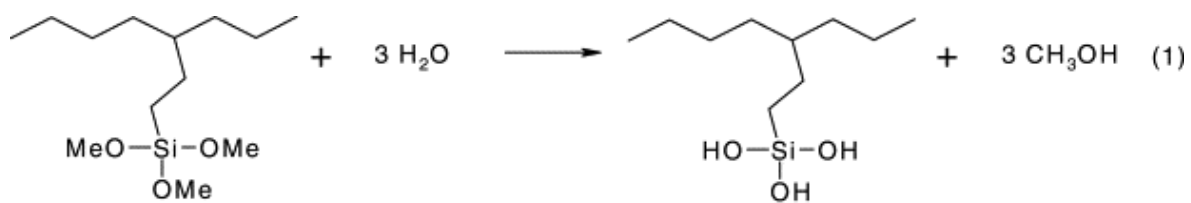
Tepelné, mechanické a elektrické chování silanem síťovaného polyolefinu je stejně tak dobré, ne-li lepší než peroxidem síťovaný polyolefin. Odolnost vůči deformaci je indikována nižším prodloužením při zvýšené teplotě pro vzorky se stejným obsahem gelu a nižší deformace pod mechanickým zatížením při izotermálních podmínkách. Odolnost vůči tepelnému stárnutí je stejně tak dobrá, ne-li lepší jako u konvenčních peroxidem síťovaných polyolefinů. Elektrické vlastnosti silanem síťovaných polymerních výrobků jsou stejné jako peroxidem síťované materiály, ovšem malá změna je v dielektrické konstantě a disipativním faktoru s tepelným stárnutím [25].

Jedno z hlavních omezení při síťování polyolefinu silanovými sloučeninami, které obsahují alkoxy-silanové funkční skupiny, je vedlejší vystavení vlhkosti, která může předčasně zahájit iniciaci síťovací reakce. Předčasné síťování výrazně snižuje index toku taveniny a může vést ke špatné zpracovatelnosti a nevyhovujícímu extrudovanému povrchovému vzhledu. Problém předčasného síťování je zvláště problematický s vyplněnými směsí částicemi plniva, které mohou obsahovat značné množství vlhkosti.

Existují dva způsoby, jak připravit polymer obsahující silanové skupiny, které umožňují síťovací reakce:

- 1) Radikálové naroubování vinylsilanu na řetězec polyolefinu použitím malého množství peroxidu
- 2) Výroba kopolymeru olefinu s vinylsilanem

Průběh síťovací reakce se uskutečňuje mezi silanolovými skupinami, kde dochází k vytvoření siloxanové Si – O – Si struktury a ztrátě vody. Tato reakce bývá často urychlována přidávkou organické směsi jako je dibutylcin dilaureát (DBTDL). Tato reakce vyžaduje přítomnost vody, která se musí rozptýlit do polymeru. Proto je pro rychlost síťování difúze vody určujícím stupněm [1, 25, 26].



Obr. 19: Síťování pomocí silanů [33]

## 4 VLASTNOSTI ZESÍŤOVANÝCH POLYOLEFINŮ

Pod pojmem síťování si představíme vzájemné spojování makromolekulárních řetězců, které jsou vzájemně propojeny pomocí příčných vazeb, vytvářející trojrozměrnou prostorovou síť. Po přidání patřičného množství síťovacího činidla molekulová hmotnost polymeru nekonečně vzroste a poté bude mít makromolekula rozměry příslušného výrobku.

Díky zesíťování ztrácejí polymery svou rozpustnost (jakmile jsou zesíťované, tak v rozpouštědlech pouze bobtnají, to znamená, že zvětšují svůj objem), termoplasticitu a tavitelnost, ale naopak zase díky zesíťování získávají tvarovou stálost za vyšších teplot a někdy i vyšší odolnost vůči chemikáliím [9, 34].

### 4.1 Chemické vlastnosti po zesíťování

Pomocí silanových sloučenin, zářením a pomocí peroxidů.

- Zlepšená odolnost proti bobtnání
- Zvýšená olejivzdornost
- Zlepšení odolnosti proti hydrolýze
- Zvýšení odolnosti proti trhlinám způsobených pnutí
- Snížení rozpustnosti

### 4.2 Mechanické vlastnosti po zesíťování

Pomocí silanových sloučenin, zářením a pomocí peroxidů.

- Zlepšení chování při dlouhodobém zatížení vnitřním tlakem
- Nárůst Youngova modulu pružnosti
- Zlepšení oděruvzdornosti
- Zvýšení pevnosti
- Nárůst tvrdosti
- Snížení tažnosti
- Zvýšení pevnosti studených spojů
- Redukce studeného toku (tzv. creepu)
- Zlepšení meze únavy (při střídavém ohybu)

### 4.3 Tepelné vlastnosti po zesíťování

Pomocí silanových sloučenin, zářením a pomocí peroxidů.

- Vyšší odolnost vůči stárnutí
- Zlepšení tvarové stálosti za tepla
- Zvýšení odolnosti proti působení žhavým drátem
- Cílení nastavení teplotní roztažnosti
- Zvýšení tepelné odolnosti
- Zlepšení trvalé deformace při zatížení tlakem (tahem) [34]

Tímto způsobem modifikované polyolefiny mají širokou škálu uplatnění ukázané v Tab. 6.

Rozdíl v kvalitě výrobků vyrobených síťováním pomocí peroxidů, zářením nebo silanovými sloučeninami není vesměs žádný. Největší využití těchto výrobků je na izolace kabelů, různé trubkové profily a hadice, na různé tvarované a vstřikované díly. Těchto zlepšených vlastností se využívá na výrobu různých tlakových a sacích potrubí (díky své odolnosti vůči trhlinám způsobených pnutí). Potrubí je možno vyrobit buď z polyethylenu nebo etylenvinylacetátu [2, 34].

U síťování zářením se ukazuje výrazné zlepšení vlastností například u smykového modulu jako funkce napětí. Rozhodujícím parametrem je zde dávka ozáření odpovídající stupni zesíťování [31].



Tab. 6: Přehled aplikací v průmyslu a vlastností po zesíťování [35]

<b>Aplikace</b>	<b>Materiál</b>	<b>Zlepšení vlastnosti</b>
<b>Vlnité trubky</b> <b>Ochranné trubky</b> <b>Tlakové a sací potrubí</b>	PE, EVA	Pevnost v tlaku Pevnost Odolnost proti hydrolyze Tepelná odolnost
<b>Smršťovací trubky</b> <b>Smršťovací hadice</b>	PE	Pevnost v tlaku Tepelná odolnost Odolnost proti okujím ze svařování
<b>Profily</b> <b>Těsnění</b>	PE	Tlaková zpětná deformovatelnost Tvarová stálost za tepla Snížení studeného tečení (creep) Odolnost proti chemikáliím Možný nárůst tvrdosti
<b>Kabely a izolace vodičů</b>	PE, EPDM, PP	Tepelná odolnost Odolnost proti oděru Odolnost proti okujím ze svařování

## ZÁVĚR

Cílem bakalářské práce bylo zjistit, zda jsou polyolefiny síťovatelné, popřípadě které typy polyolefinů a jakými způsoby je možné je síťovat a jaký je rozdíl mezi síťovanými a nezesíťovanými polyolefiny.

Mezi síťovatelné polyolefiny patří polyetylen, polypropylen, poly-1-buten, poly-4-methyl-1-penten, což jsou termoplasty, které se dají síťovat třemi hlavními způsoby: pomocí peroxidů, zářením a pomocí silanů. Také mezi síťovatelné polyolefiny patří EPM a EPDM, což jsou termoplastické elastomery. EPM je možné síťovat pomocí peroxidů a EPDM pomocí síry čili vulkanizací.

Polyolefiny sami o sobě vykazují velmi dobré mechanické, tepelné a chemické vlastnosti a mají širokou škálu využití. Ovšem zesíťováním se tyto vlastnosti ještě podstatně zlepšují. Zlepšují se oděruvzdornost, pevnost, tvrdost, tažnost, modul pružnosti, tvarová stálost za tepla, tepelná odolnost, odolnost vůči stárnutí, odolnost vůči hydrolýze a mnoho dalších. Jelikož jsou polymery špatnými elektrickými vodiči, mohou být, díky svým modifikovaným vlastnostem, využívány na výrobu elektrických izolací. Díky své zlepšené tepelné odolnosti se mohou používat jako potrubí pro horkou a studenou vodu. Mohou se také používat jako různé profily a těsnění.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] TRŇÁČKOVÁ, P.; Sítování polyetyleny pomocí silanu při pokojových podmínkách; *Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická*; 2009; Zlín; Bakalářská práce.
- [2] TRŇÁČKOVÁ, P.; Stárnutí EVS kopolymeru ve vodní lázni; *Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická*; 2011; Zlín; Diplomová práce.
- [3] MISHRA, J., K., CHANG, Y., W., LEE, B., CH., RYU, S., H.; Mechanical properties and heat shrinkability of electron beam crosslinked polyethylene–octene copolymer; *Radiation Physics and Chemistry*; 2008; Vol. 77; p. 675-679.
- [4] SIRISINHA, K., KAMPHUNTHONG, W., Rheological analysis as a means for determining the silane crosslink network structure and content in crosslinked polymer composites; *Polymer Testing*; 2009; Vol. 28; p. 636-641.
- [5] STOKLASA, K.; Makromolekulární chemie I – skripta, *Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně; Fakulta technologická; Zlín, 2005.*
- [6] WHITE, J., L., CHOI, D.; Polyolefins: processing, structure development and properties; *Carl Hanser Verlag; Munich; 2005; ISBN 3-446-22962-0.*
- [7] MLEZIVA, J., ŠŇUPÁREK, J.; Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití; 2. přepr. vyd.; *Sobotáles; Praha; 2000; ISBN 80-859-2072-7.*
- [8] *Fyzika polymerů.pdf* [cit. 2013-05-14]  
URL: <[Http://www.vscht.cz/pol/Fyzika%20polymeru/05%20KAPITOLA%203.pdf](http://www.vscht.cz/pol/Fyzika%20polymeru/05%20KAPITOLA%203.pdf)>.
- [9] DUCHÁČEK, V.; Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití, 2. Přepřac.vyd.; *Vydavatelství VŠCHT; Praha; 2006; ISBN 80-708-0617-6.*
- [10] KHONAKDAR, H.A., J. MORSHEDIAN, U. WAGENKNECHT, S.H. JAFARI; An investigation of chemical crosslinking effect on properties of high-density polyethylene. *Polymer*; 2003; Vol. 44; p. 4301-4309.
- [11] *Polyolefiny.pdf* [cit. 2013-05-11]  
URL: <[Http://chemistry.ujep.cz/userfiles/files/PE%20a%20PP2013.pdf](http://chemistry.ujep.cz/userfiles/files/PE%20a%20PP2013.pdf)>.
- [12] ANDERSSON, L.H.U., GUSTAFSSON, B., HJERTBERG, T.; Crosslinking of bimodal polyethylene; *Polymer*; Vol. 45; 2004; p. 2577-2585.

- [13] SIRISINHA, K., BOONKONGKAEW, M., KOSITCHAIGONG, S.; The effect of silane carriers on silane grafting of high-density polyethylene and properties of cross-linked products; *Polymer testing*; 2010; Vol. 29; p. 958-965.
- [14] *Ethylenvinylacetat* [cit. 2013-05-24]  
URL: <<http://de.wikipedia.org/wiki/Ethylenvinylacetat>>.
- [15] *BGS – Beta gama service* [cit. 2013-05-20]  
URL: <<http://bgs.de>>.
- [16] BUSICO, V., CIPULLO, R.; Microstructure of polypropylene; *Progress in Polymer Science*; 2001; Vol. 26; p. 443-533.
- [17] *Library polymer basics* [cit. 2013-05-15]  
URL: <[Http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/polymerbasics/questions.php](http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/polymerbasics/questions.php)>.
- [18] YAVE, W., QUIJADA, R., SERAFINI, D., LLOYD, D., R.; Effect of the polypropylene type on polymer–diluent phase diagrams and membrane structure in membranes formed via the TIPS process: Part II. Syndiotactic and isotactic polypropylenes produced using metallocene catalysts; *Journal of Membrane Science*; 2005; Vol. 263; p. 154-159.
- [19] YAVE, W., QUIJADA, R., SERAFINI, D., LLOYD, D., R; Effect of the polypropylene type on polymer–diluent phase diagrams and membrane structure in membranes formed via the TIPS process Part I. Metallocene and Ziegler–Natta polypropylenes; *Journal of Membrane Science*; 2005; Vol. 263; p. 146-153.
- [20] SHAO, L., SAMSETH, J., HÄGG, M., B.; Crosslinking and stabilization of nanoparticle filled PMP nanocomposite membranes for gas separations; *Journal of Membrane Science*; 2009; Vol. 326; p. 285-292.
- [21] Maring, D., et al. *J. Polym. Sci.* 2000, Vol. 38, p. 2611.
- [22] Polybutene-1: pipe extrusion guide. s.l. *Basell Polyolefine*, 2005.
- [23] *Polybutene-1: entering the next generation* [cit. 2009-03-16]  
URL: <<http://www.pbpsa.com/eng/downloads/conf-plasticpipes2004.pdf>>.
- [24] Kozłowska, M.K., et al. *Journal of Chromatography A*. 2005, Vol. 1068, p. 297.

- [25] PASTOREK, M.; On silane crosslinking of polyethylene for wire and cable insulations; *Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická*; 2008; Zlín; Diplomová práce.
- [26] TOYNBEE, J.; Silane crosslinking of polyolefins: observations on the tin catalyst employed; *Polymer*; 1994; Vol. 35; p. 438-440
- [27] KANG, T., K., HA, CH., S.; Effect of processing variables on the crosslinking of HDPE by peroxide; *Polymer Testing*; 2000; Vol. 19; p. 773-783.
- [28] BENGTSSON, M., OKSMAN, K.; The use of silane technology in crosslinking polyethylene/wood flour composites; *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*; 2006; Vol. 37; p. 752-765.
- [28] HAN, D., H., SHIN, S., H., PETROV, S., LLOYD, D.; Crosslinking and degradation of polypropylene by electron beam irradiation in the presence of trifunctional monomers; *Radiation Physics and Chemistry*; 2004; Vol. 69; p. 239-244.
- [29] SATTI, A.J., ANDREUCETTI, N., A., QUIJADA, R., VALLÉS, E., M.; Crosslinking of metallocenic  $\alpha$ -olefin propylene copolymers by vacuum gamma irradiation; *Radiation Physics and Chemistry*; 2012; Vol. 81; p. 1874-1880.
- [30] GEHRING, J., ZYBALL, A.; Radiation crosslinking of polymer-status, current issues, trends and challenges; *Radiation Physics and Chemistry*; 1995; Vol. 46; p. 931-936.
- [31] CHUM, S., P., KAO, C., KNIGHT, G., W.; Structure, Properties and Preparation of Polyolefins Produced by Single-site Catalyst Technology in Metallocene-Based Polyolefins; 1999; Vol 1; p. 261-286.
- [32] JIAO, CH., WANG, Z., GUI, Z., HU, Y.; Silane grafting and crosslinking of ethylene-octene copolymer; *European Polymer Journal*; 2005; Vol. 41; p. 1204-1211.
- [33] Polyethylene for total HIPS [cit. 2013-05-23]  
URL: <[Http://www.newtotaljoints.info/polyethylene\\_for\\_total\\_hips.htm#2](http://www.newtotaljoints.info/polyethylene_for_total_hips.htm#2)>.
- [34] VACULÍK, J.; Vlastnosti radiačně síťovaných polymerů; *Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická*; 2010; Zlín; Diplomová práce.
- [35] *What is ethylene-propylene rubber?* [cit. 2013-05-21]  
URL:<[http://buna/ep.eu/buna/en/about\\_buna/overall\\_product\\_description/ethylene\\_propylene\\_rubber/](http://buna/ep.eu/buna/en/about_buna/overall_product_description/ethylene_propylene_rubber/)>.

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

DBTDL	Dibutylcin dilaureát
CaCO <sub>3</sub>	Uhličitan vápenatý
EPDM	Etylen-propylendienový elastomer
EPM	Etylen-propylenový elastomer
EVA	Etylenvinylacetát
EVOH	Etylenvinylalkohol
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Kyselina sírová
HCl	Kyselina chlorovodíková
HDPE	Vysoko – hustotní polyetylen
HF	Kyselina fluorovodíková
HNO <sub>3</sub>	Kyselina dusičná
LDPE	Nízko – hustotní polyetylen
LLDPE	Lineární nízko – hustotní polyetylen
MDPE	Středně – hustotní polyetylen
PB-1	Poly-1-buten
PE	Polyetylen
PMP	Poly-4-metyl-1-penten
PP	Polypropylen
PVC	Polyvinylchlorid
T <sub>g</sub>	Teplota skelného přechodu
T <sub>m</sub>	Teplota tání
UHF	Ultra vysoká frekvence
UV	Ultrafialové záření

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

<i>Obr. 1: Obecný vzorec polyolefinu [2]</i> .....	11
<i>Obr. 2: Struktura HDPE [2]</i> .....	15
<i>Obr. 3: Struktura LDPE [2]</i> .....	15
<i>Obr. 4: Struturní vzorec EVA [30]</i> .....	18
<i>Obr. 5: Strukturní vzorec PP [2]</i> .....	19
<i>Obr. 6: Izotaktický PP [21]</i> .....	20
<i>Obr. 7: Syndiotaktický PP [21]</i> .....	20
<i>Obr. 8: Ataktický PP [21]</i> .....	20
<i>Obr. 9: Obecné výrobní schéma PP v suspenzi [10]</i> .....	22
<i>Obr. 10: Strukturní vzorec EP(D)M [33]</i> .....	24
<i>Obr. 11: Pevnost v tahu PB-1 proti ostatním polyolefinům [24]</i> .....	26
<i>Obr. 12: Strukturní vzorec PB-1 [2]</i> .....	26
<i>Obr. 13: Chemická struktura izotaktického poly-1-butenu [22]</i> .....	27
<i>Obr. 14: Síťovací reakce PMP [33]</i> .....	28
<i>Obr. 15: Strukturní vzorec PMP [2]</i> .....	29
<i>Obr. 16: Schéma vzniku sítě [12]</i> .....	32
<i>Obr. 17: Síťování pomocí peroxidů [26]</i> .....	34
<i>Obr. 18: Síťování pomocí záření [28]</i> .....	36
<i>Obr. 19: Síťování pomocí silanů [27]</i> .....	38

**SEZNAM TABULEK**

<i>Tab. 1: Charakteristika nejvýznamnějších polyolefinů [1] .....</i>	12
<i>Tab. 2: Porovnání trubkové a autoklávové výroby [5].....</i>	16
<i>Tab. 3: Srovnání některých typických vlastností základních druhů PE [5].....</i>	18
<i>Tab. 4: Vlastnosti izotaktického, syndiotaktického a ataktického PP [1] .....</i>	21
<i>Tab. 5: Hustota a teplota tání PB-1 [24].....</i>	25
<i>Tab. 6: Přehled aplikací v průmyslu a vlastností po zesíťování I [32] .....</i>	41