

# **Aplikační potenciál LDPE, LLDPE,HDPE a jejich směsí**

Jana Přikrylová

---

Bakalářská práce  
2017



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2016/2017

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jana Přikrylová**  
Osobní číslo: **T150136**  
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Polymerní materiály a technologie**  
Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Aplikační potenciál LDPE, LLDPE, HDPE a jejich směsí**

Zásady pro vypracování:

Student vypracuje literární rešerši na dané téma. V úvodní části seznámí čtenáře se zmíněnými třemi typy polyetylenů a jejich základními vlastnostmi. Dále bude věnovat pozornost jejich směsím, důvodem přípravy těchto směsí a jejich výsledným vlastnostem.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

1. RENFREW, A., MORGAN, P., ed. Polyetylén: technológia a použitia polymérov etylénu, Bratislava, Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, 1966
2. LIAO, Hua-yong, Ling-yu QI, Guo-liang TAO a Chun-lin LIU, Dynamic rheological behavior of two LDPE/HDPE binary blending melts. Polymer Bulletin, 2015, Vol. 72, No. 5, pp 1197-1205, 10.1007/s00289-015-1332-5
3. DELGADILLO-VELÁZQUEZ, O., S. G. HATZIKIRIAKOS a M. SENTMANAT, Thermorheological properties of LLDPE/LDPE blends. Rheologica Acta, 2008, Vol. 47, No. 1, pp19-31, 10.1007/s00397-007-0193-8
4. ZHAO, Liyan a Phillip CHOI. A Review of the Miscibility of Polyethylene Blends. Materials and Manufacturing Processes , 2006, Vol. 21, No. 2, pp. 135-142, 10.1081/AMP-200068644
5. Kissin, Y. V., Polyethylene : end-use properties and their physical meaning, Munich, Cincinnati: Hanser, 2013, 140s, ISBN 978-1-56990-520-3

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Martina Polášková, Ph.D.

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce:

2. ledna 2017

Termín odevzdání bakalářské práce:

17. května 2017

Ve Zlíně dne 1. března 2017



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.  
děkan



doc. Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.  
ředitel ústavu

## 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 26. 5. 2017



.....

---

<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 nahlížení 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 pořizovat 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 výdělku 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 přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

## **ABSTRAKT**

Tato bakalářská práce se zabývá třemi vybranými typy polyetylenů (LDPE, LLDPE a HDPE) přes jejich výrobu, chemickou strukturu až po možné aplikace a biologickou odbouratelnost. Jejich struktura a výsledné vlastnosti se výrazně liší podle stupně větvení řetězců, což má vliv i na jejich mísitelnost a stabilitu vzniklých směsí. Část práce je proto věnována směsem těchto polyolefinů, jejich vlastnostem a možným aplikacím.

Klíčová slova:

Polyolefin, polyetylen, polymerní směsi

## **ABSTRACT**

This bachelor thesis deals with three types of polyethylene (LDPE, LLDPE, HDPE) including their production, chemical structure, possible applications and biological degradability. Their structure and final properties significantly differ according to the degree of branching of polymer chain that influence also their miscibility and stability of their blends. Thus, the part of the work is focused on the blends of these polyolefin, their properties and possible applications.

Keywords:

Polyolefin, polyethylene, polymer blends

Ráda bych poděkovala vedoucí mé bakalářské práce Ing. Martině Poláškové, Ph.D. za velkou vstřícnost a ochotu při tvorbě práce. Dále bych chtěla poděkovat i mé rodině, která mě podporovala při studiu.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>1 TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 POLYOLEFINY</b> .....	<b>12</b>
1.1 POLYETYLEN (PE).....	12
1.1.1 Obecná charakteristika polyetylenů.....	12
1.1.2 Polymerace polyetylenů .....	13
1.1.3 Základní druhy polyetylenů dle členění hustoty.....	14
<b>2 LDPE – NÍZKOHUSTOTNÍ POLYETYLEN</b> .....	<b>15</b>
2.1 CHEMICKÁ CHARAKTERISTIKA LDPE.....	15
2.2 VÝROBA LDPE .....	16
2.3 APLIKACE LDPE .....	18
2.4 ODBOURATELNOST.....	19
<b>3 LLDPE - LINEÁRNÍ NÍZKOHUSTOTNÍ POLYETYLEN</b> .....	<b>20</b>
3.1 CHEMICKÁ CHARAKTERISTIKA LLDPE .....	20
3.2 VÝROBA LLDPE .....	21
3.2.1 Výroba LLDPE v roztoku .....	21
3.2.2 Výroba LLDPE v plynné fázi.....	22
3.2.3 Použití katalyzátorů.....	23
3.3 APLIKACE LLDPE.....	23
3.4 ODBOURATELNOST.....	24
<b>4 HDPE VYSOKOHUSTOTNÍ POLYETYLEN</b> .....	<b>25</b>
4.1 CHEMICKÁ CHARAKTERISTIKA HDPE .....	25
4.2 VÝROBA HDPE.....	26
4.2.1 Suspenzní postup polymerace HDPE.....	26
4.2.2 Roztokový postup polymerace HDPE.....	27
4.2.3 Polymerace HDPE v plynné fázi.....	27
4.2.4 Volba katalyzátorů .....	29
4.3 APLIKACE HDPE.....	29
4.4 ODBOURATELNOST.....	31
<b>5 SMĚSI POLYETYLENŮ</b> .....	<b>32</b>
5.1 SMĚS LDPE/LLDPE .....	33
5.2 SMĚS LDPE/PP, HDPE/PP .....	34
5.3 SMĚS LDPE/HDPE .....	36
<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>37</b>
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY</b> .....	<b>38</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK</b> .....	<b>41</b>



<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>42</b>
<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>43</b>

## ÚVOD

Tato práce je věnována přehledu informací o polymerních polyolefinech, konkrétně na tři vybrané polyetyleny a jejich sloučeniny – LDPE (Low Density Polyethylene, polyetylen s nízkou hustotou), LLDPE (Linear Low Density Polyethylene, lineární polyetylen s nízkou hustotou) a HDPE (High Density Polyethylene, polyetylen s vysokou hustotou). Uvedené tři látky jsou nejčastějšími zástupci polyetylenů v aplikačních oblastech většiny průmyslových odvětví, kde nabízí širokou škálu chemických, fyzikálních anebo mechanických vlastností.

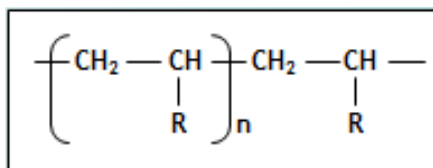
Polyetyleny mají vysoké zastoupení v obalové technice. Nároky na produkty obalové techniky jsou náročné, a proto se vývoj zlepšování mechanických vlastností posouvá kupředu. První část práce je věnována charakteristice polyetylenů obecně, která nám příjemně osvětlí oblast určených polymerních materiálů. Následně se obsah práce soustředí na pečlivější prostudování konkrétních polyetylenů. Pojednáním o chemické charakteristice, polymerační výrobě a aplikační oblasti se ucelí náhled jednotlivých polyetylenů. Moderní doba směřuje svou pozornost na vývoj biodegradabilních plastů z trvale obnovitelných zdrojů, proto jsou zde krátké kapitoly věnované odbouratelnosti.

Následně práce pojednává o modernějších studiích při směšování LDPE, LLDPE a HDPE, jednak mezi sebou, anebo s přidáním další polymerní látky. Důvodem je zlepšení vlastností anebo snížení provozních nákladů.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 POLYOLEFINY

Polyolefiny představují největší skupinu synteticky vyráběných polymerů z důvodu cenové dostupnosti surovin, snadnější zpracovatelnosti a výhodných uživatelských vlastností. Chemicky jsou definovány jako polymery olefinů (neboli alkenů), které ve své základní jednotce obsahují jednu dvojnou vazbu. [1,2]



Obrázek 1 Obecný vzorec polyolefinů [2]

### 1.1 Polyetylen (PE)

Nejnámější termoplastický polyolefin je polyetylen, který patří v současné době k nejvíce světově syntetizovaným polymerům. V roce 1898 byl náhodně objeven Hansen von Peckmannem při zahřívání diazometanu. [2]

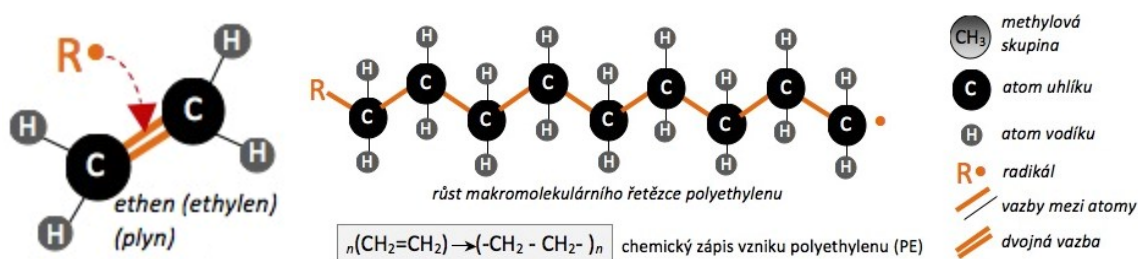
#### 1.1.1 Obecná charakteristika polyetylenů

Polyetylen je semikrystalický termoplast, který při zahřívání přechází do plastického stavu. Zahřátím přechází nad teplotu tání, kde se z něj stane tavenina. Při zpětném ochlazení pod teplotu tání lze přejít do tuhého stavu. Jde o proces reverzibilní, u kterého nedochází k chemické změně ale pouze ke změně fyzikálního směru. Vzhledem k nepolárnímu charakteru odolává za běžných podmínek polárním rozpouštědlům, vodě, zásadám i kyselinám. Vyniká výbornými elektroizolačními a dielektrickými vlastnostmi. Vyznačuje se vysokou houževnatostí i tažností. V tenkých vrstvách jde o elastický a téměř průhledný plast, jehož čírost roste s rozvětveností makromolekul. Všechny typy polyetylenů se vyznačují vysokou krystalinitou. Kvůli špatné pevnostní charakteristice, která je nejnižší ze všech standardních termoplastů, se nepoužívá pro konstrukční aplikace. Polyetylen se poddává studenému toku a má tendenci k praskání pod napětím. Citlivost na UV záření se musí stabilizovat nejčastěji přidávkem 2÷3 % sazí. [1-4,13]

Členitost bočních větví v polymerním řetězci je rozhodující pro velikost a tvorbu krystalizačních útvarů, které se odrážejí ve vlastnostech konkrétního polymeru. Distribuce molekulové hmotnosti je rozhodující směrnicí pro tokové vlastnosti, které jsou důležité při zpracování polymeru. [3]

### 1.1.2 Polymerace polyetylenu

Základní strukturální jednotkou polyetylenového řetězce je metylen  $-\text{CH}_2-$ , který se vyskytuje jako lineární nasycený uhlovodíkový řetězec. Monomerní jednotkou pro polymeraci polyetylenu je eten. [2,4]



Obrázek 2 Schéma řetězce polyetylenu [13]

Tento málo reaktivní plyn s nasládlou vůní je obsažen v zemním, koksárenském anebo břidlicovém plynu. Těžba břidlicového plynu, a s ním spojená legislativa, je prozatím stále v počátku, jelikož je tento plyn mnohem hlouběji usazen v horninách-břidlici, než jsou plynové kapsy, ze kterých se dosud těží zemní plyn. Naopak nejekologičtější způsob výroby etenu je dehydratace etylalkoholu vyrobeného z cukrové třtiny za vzniku bioetylenu. Zajímavý způsob výroby polyetylenu z etanolu, vyrobeného zkvašením cukru z cukrové třtiny, patří mezi další ekologické syntézy s ohledem na problematiku neobnovitelných přírodních zdrojů. [2]

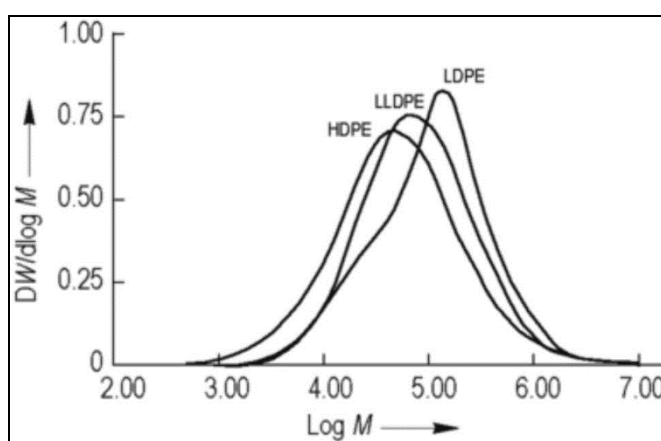
Největší současní výrobci PE jsou Lyondell Basell (Nizozemí), China Petroleum Engineering & Construction Corp (Čína), Dow (USA), SABIC (Saúdská Arábie) nebo Exxon (USA). Moderní syntézy PE jsou podporovány Ziegler-Nattovými katalyzátory na bázi titanu. [2,4,6]

### 1.1.3 Základní druhy polyetylenů dle členění hustoty

Způsobem výroby je výrazně ovlivněna molekulová struktura, která je rozhodující pro konečné vlastnosti polymeru. Prioritními druhy dle typu makromolekul jsou lineární, vysokohustotní polyetylen, HDPE a rozvětvený, nízkohustotní polyetylen, LDPE. Mezi další neméně důležité typy polyetylenů patří *středněhustotní polyetylen* MDPE, *lineární, nízkohustotní polyetylen*, LLDPE, *zesíťovaný polyetylen* nebo *polyetylen s ultra vysokou molekulovou hmotností* UHMWPE. [2,4,6]

Typ polyetylenů	Zkratka	Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]
PE s vysokou hustotou	<i>HDPE (High Density)</i>	0,941–0,945
PE s nízkou hustotou	<i>LDPE (Low Density)</i>	0,910–0,955
Lineární PE s nízkou hustotou	<i>LLDPE (Linear Low Density)</i>	0,918–0,955
PE se střední hustotou	<i>MDPE (Medium Density)</i>	0,925–0,940
PE s ultra-vysokou molekulovou hmotností	<i>UHMWPE (Ultra-High Molecular Weight HDPE)</i>	0,955–0,957 MH=3 000 000–6 000 000

Tabulka 1 Třídění PE dle hustoty



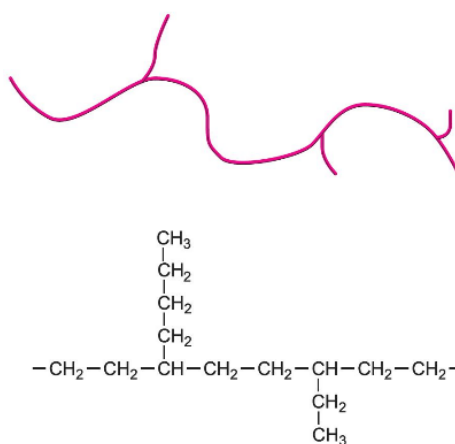
Obrázek 3 Distribuce molekulární hmotnosti LDPE,LLDPE, HDPE [4]

## 2 LDPE – NÍZKOHUSTOTNÍ POLYETYLEN

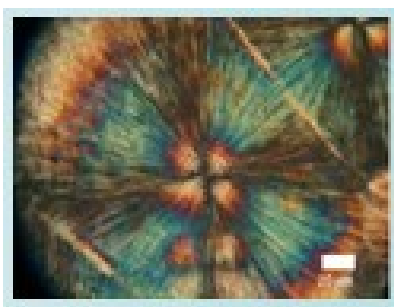
### 2.1 Chemická charakteristika LDPE

LDPE je polyetylen s nízkou hustotou, který patří k nejstarším typům polyetylenů. Vzhledem k jeho silně rozvětvené struktuře roste ohebnost. Díky větvení hlavního řetězce nemůže dojít ke sbalení molekuly polymeru, čímž se pravděpodobnost vzniku polymeru o nízké hustotě jen umocní.

Projevuje se u něj vysoká houževnatost a pružnost. Odolává chemikáliím, povětrnosti, organickým rozpouštědlům při pokojové teplotě anebo nízkým teplotám až do  $-120^{\circ}\text{C}$ . 50% stupeň krystalinity dává možnost tvorby sférolitů v krystalických oblastech. Projevem krystalinity je intenzita čírosti. Nízkohustotní polyetylen je za normálních okolností mléčně zakalený. Míra průhlednosti klesá s rostoucím stupněm rozvětvení a vyšším stupněm krystalinity. Z vybraných typů polyetylenů má LDPE nejnižší modul pružnosti a pevnosti. [2,3,7]



Obrázek 4 Strukturální řetězec LDPE [2]



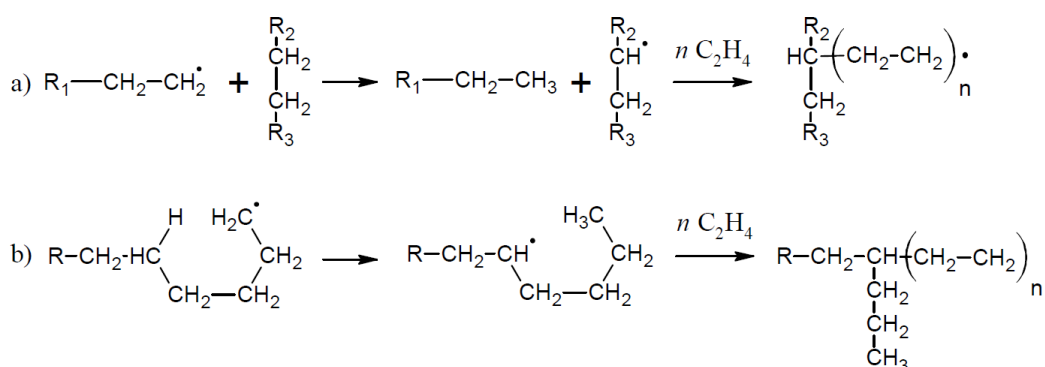
Obrázek 5 Sféroilit LDPE [2]

Díky snadné zpracovatelnosti a cenové dostupnosti je používán všemi konvenčními technologiemi zpracování plastů – vytlačování, vstřikování, tvarování a vyfukování.

Jeho aplikační potenciál brzdí nízká pevnost a tuhost, hořlavost, propustnost pro plyny a UV degradace.[2,4]

## 2.2 Výroba LDPE

Při výrobě nízkohustotního polymeru se jedná o radikálovou polymeraci za vysokého tlaku, jejímž iniciátorem je malé množství kyslíku O<sub>2</sub>, případně organického peroxidu s vhodnou teplotou rozkladu. Peroxidy se jako iniciátory v průmyslové praxi velice osvědčily, jelikož jsou obecně méně stabilní (vazba -O-O-), a tedy k jejich aktivaci není potřebné větší množství energie. Kromě peroxidů se při polymeraci používají různé směsi iniciátorů, které se při průchodu reaktorem uvolňují na volné radikály během jednotlivých teplotních zón. Mezi nejčastěji používanými peroxidy patří: terc-butylhydroperoxid, terc-butylperoxipivalát nebo terc-butylperoxibenzoát. Během výrobního mechanismu LDPE dochází k intermolekulárnímu nebo intramolekulárnímu přenosu aktivního centra. Obrázek 6 a) popisuje intermolekulární přenos z jedné molekuly na řetězec druhé molekuly za vzniku dlouhých bočních větví na hlavním řetězci. Obrázek 6 b) znázorňuje vznik krátkých bočních větví během intramolekulárního přenosu probíhajícího v rámci jedné molekuly. [3,6,9]



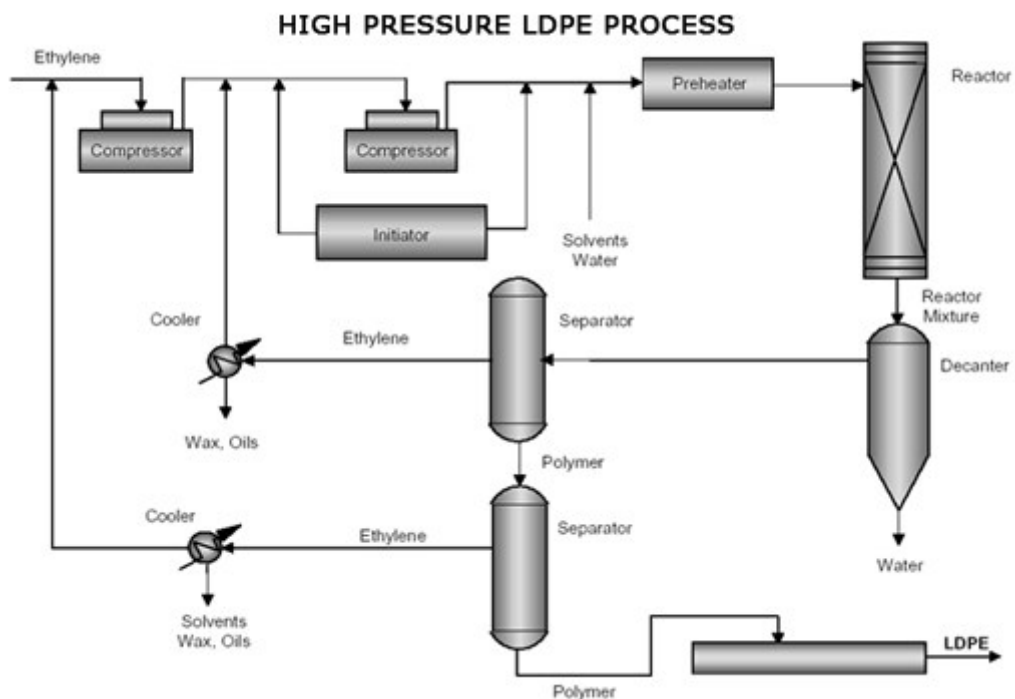
Obrázek 6 Mechanismus vzniku bočních větví v LDPE a) dlouhé větve b) krátké větve [4]

V současné době je LDPE průmyslově syntetizován při vysokých tlacích za pomoci trubkového reaktoru nebo autoklávu, kdy takto vyrobený LDPE má širší distribuci molekulo-



vých řetězců a větší četností větvení. Dlouhý trubkový reaktor je ochlazován vodním pláštěm s výrobním tlakovým rozsahem mezi 120-300 MPa. Teplota dosahuje 130 – 350°C. Během procesu jsou střídány různé iniciační systémy a modifikátory, které zajišťují modifikaci aplikačních vlastností polymerů. Iniciátorem je už zmíněný kyslík anebo organický peroxid. Kontrola rozložení molární hmotnosti výsledného LDPE je prováděna při nástřiku monomeru modifikátory s polárním charakterem, např. aldehydy, ketony, nebo alifatické uhlovodíky. Za takových podmínek monomer snadno rozpouští polymer. Reakce je rychlá s dobou setrvání v reaktoru kolem 2-10 min.

Vzniklý polymer v prostředí nezreagovaného monomeru stéká do separátoru. Ve formě taveniny je nadále z reaktoru vytlačován. Poté proběhne granulace s přidavkem antioxidantů. [4,6,7,17]



Obrázek 7 Vysokotlaká syntéza LDPE [17]

LDPE je široce používán v aplikacích vyžadujících jasnost, inertnost, snadnost zpracování, těsnost, nenavlhavost a dobré elektrické vlastnosti.

### 2.3 Aplikace LDPE

Použití ve formě fólií vyfukováním je LDPE předurčeno díky fyzikálních vlastnostem – měkký, pevný a ohebný (výsledek rozvětvené struktury). Pomocí technologie vyfukování lze vyrobit smrštitelné nebo naopak fólie se zanedbatelným smrštěním. Nejznámějším označením pro LDPE fólie je název igelit. Z chemického hlediska nejde o správný název, protože je názvem igelit označována fólie z polyvinylchloridu. [25,26].

Fólie jsou sensoricky inertní tj. bez barvy, chuti, či zápachu. Barevnosti sáčků a fólií je možné dosáhnout přidáním barviv při výrobě polymeru. Fólie se využívají pro balení potravin, tiskovin, jako obalový materiál produktů osobní hygieny, paletizační fólie a hydroizolace, fólie využitelné v zemědělství (balení siláže), reklamní materiály atd. Samotné fólie mohou být upravovány nejen barvením ale i přímým potiskem čirého LDPE, perforací, UV stabilizací, která slouží k prodloužení trvanlivosti obalu, pokud je vystaven UV záření, skladování mimo sklady, dále jsou přidávána zhasědla a látky pro antistatickou a protislepovací úpravu.

Další uplatnění se našlo i ve vytlačovaných povlacích, kelímcích, trubkách, deskách, hráčkách nebo láhvích. Dále jeho využití zahrnuje:

- zásobníky a kontejnery pro všeobecné použití
- pracovní povrchy odolné proti korozi
- sanace zdiva
- automobilové zástěrky nebo těsnění
- výseky a výztuhy pro galanterii a oděvní výrobky
- plastové zábaly

Jedním z technologických vývoju v této obalové oblasti je zvýšení používání až 20% etylenpropylenového kaučuku v LDPE fóliích. Přídavkem se dosáhne lepších vlastností při nízkých teplotách a vyšší rázové houževnatosti směsi ve srovnání s klasickým LDPE. [8,10-11,17,25-26]

Technologická výroba	Výrobek LDPE
<i>Výroba fólií</i>	Potravinová fólie, kartony na mléko
<i>Výroba vstřikováním</i>	Kbelíky, misky
<i>Výroba vyfukováním</i>	Tvarované lahve
<i>Extruze</i>	Tvarovatelné potrubí, kabeláž

Tabulka 2 Ukázka technologického využití LDPE ve světě



Obrázek 8 Výrobky LDPE Obrázek 9 Výrobky LDPE [2]

## 2.4 Odbouratelnost

LDPE je biologicky odbouratelný a jeho recyklační symbol je 04. LDPE je možné skládkovat i spalovat, aniž by se uvolňovaly látky nebezpečné životnímu prostředí. V tomto případě je však nutné brát v potaz i aditiva přidaná při výrobě pro úpravu vlastností polymeru a barviv, která jsou přidávána.



Obrázek 10 Recyklační symbol LDPE

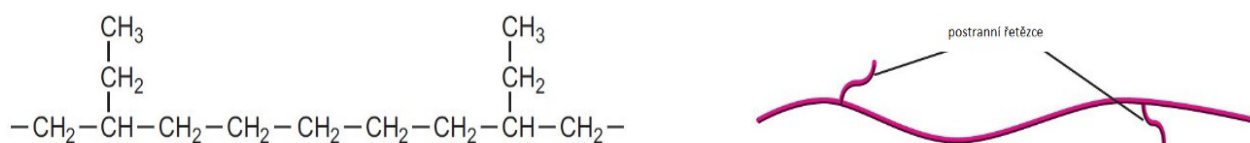
[20]

### 3 LLDPE - LINEÁRNÍ NÍZKOHUSTOTNÍ POLYETYLEN

#### 3.1 Chemická charakteristika LLDPE

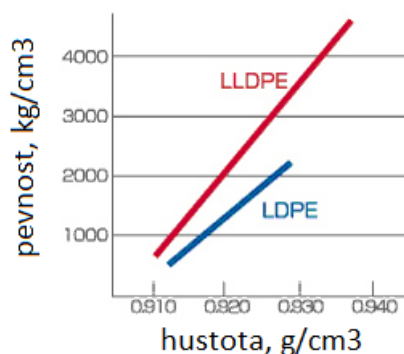
Potřeba snížení ekonomické náročnosti výroby LDPE vedla k představení nejmladšího typu polyetylenu LLDPE. Lineární nízko-hustotní polyetylen se vyznačuje velmi krátkými a řídkými větvemi ve své molekulové struktuře. Menší členění je důsledkem roubování nejčastěji 1-butenem během kopolymerace. Stupeň krystalinity opět nabývá 50%.

LLDPE má vyšší pevnost v tahu než LDPE a vykazuje vyšší odolnost proti nárazu. Materiály z LLDPE se projevují lepší pružností bez použití změkčovadel a pevností, čímž LLDPE se stává ideálním materiálem pro potřeby obalů a obalových fólií. Oproti LDPE vyniká možností vytvoření širokého sortimentu polymerů s různou hustotou a indexem toku taveniny pomocí řízení obsahu kopolymeru, volbou vhodného materiálu anebo podmínek polymerace. Další pozoruhodnou vlastností je odolnost proti chemikáliím. Vyniká i dobrými elektrickými vlastnostmi. Jeho mínusy se projevují v horších tepelně izolačních vlastnostech nebo nižším povrchovým leskem. Stejně jako u LDPE se vlastnosti výsledného polymeru mohou modifikovat použitím dalších kopolymerů (na bázi vyšších  $\alpha$ -olefinů) do vznikající směsi.[1,2,7-9]



Obrázek 11 Struktura LLDPE [2]

Vyjádření závislosti pevnosti na hustotě polymeru je uvedeno v Obrázku 13, kde je možné srovnat pevnost v tahu u LDPE a LLDPE.



Obrázek 12 Závislost pevnosti polymeru na jeho hustotě [21]

Jak je zřejmé, LLDPE je v tahu pevnější, odolnější k vnějším podmínkám než LDPE, což opět plyne z jeho výrobních podmínek. Uvedené vlastnosti mohou být ovlivněny přidáním příměsí do startovací směsi v reaktoru.

### 3.2 Výroba LLDPE

K výrobě LLDPE se využívá kopolymerace ethylenu s delšími řetězci olefinů, kterými mohou být například 1 –buten, 1-hexen, 1-okten nebo norbornen. V chemické literatuře bývají občas některé tyto komonomery označovány zkratkami, například C4 jako 1-buten, C6 jako 1-hexen a C8 jako 1-okten. [9,10]

Lineární nízkohustotní polyethylen syntetizovaný pomocí butenu se nejčastěji uplatňuje při výrobě sáčků. Naopak LLDPE syntetizované z hexenu nebo oktenu nabízí lepší přilnavost nebo odolnost. [5,8,10]

LLDPE lze syntetizovat polymerací v plynné fázi nebo v roztoku. Při výrobě LLDPE s komonomerem oktenem syntéza probíhá v roztoku, zatímco výroba LLDPE s komonomerem butenem a hexenem pobíhá v plynné fázi. [2]

#### 3.2.1 Výroba LLDPE v roztoku

Výroba LLDPE v roztoku zahrnuje rozpuštění monomeru ve směsi rozpouštědlo/komonomer. Obsah polymeru v roztoku se pohybuje mezi 10 až 30 % hmotností. Vý-

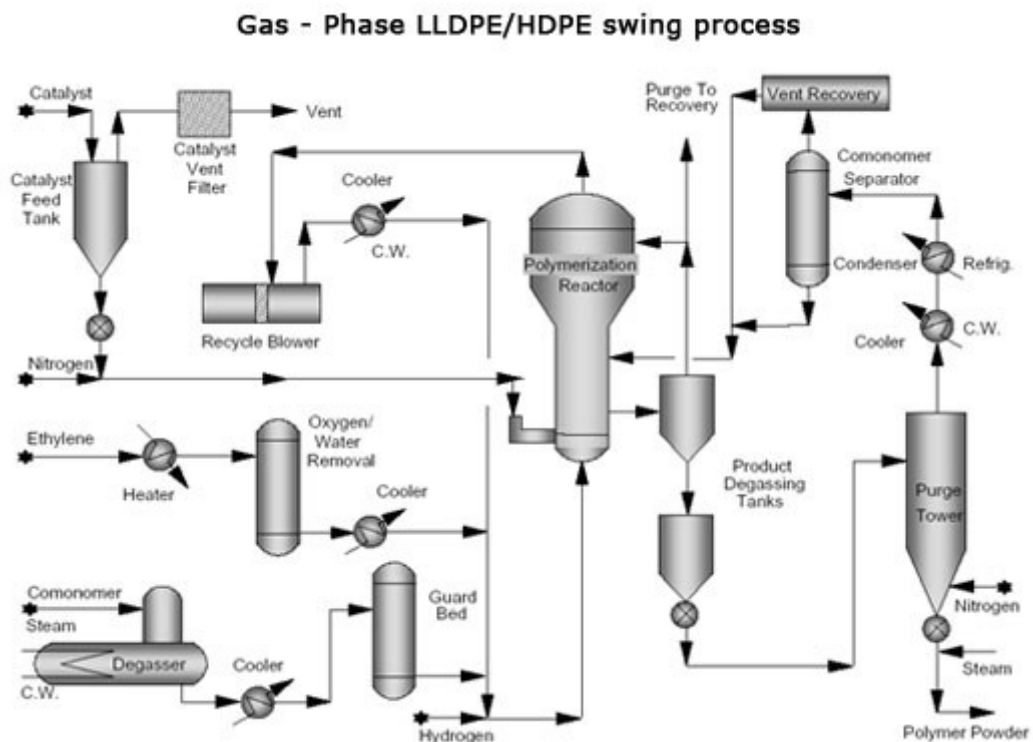
roba zahrnuje přítomnost katalyzátorů. Tento typ výroby nabízí lepší odolnost proti protžení v konečném výrobku. [2]

### 3.2.2 Výroba LLDPE v plynné fázi

Výroba v plynné fázi probíhá v podobném reaktoru jako HDPE, tj. s fluidním ložem i katalytickým systémem. Tímto způsobem se vyrábí např. komerčně známý kopolymer TOTAL, směs LLDPE a butenu.

Během procesu v plynné fázi se etylen s komonomerem a vodíkem přivádí k základně reaktoru s fluidním ložem, do kterého je vstřikován katalyzátor. Polymerace probíhá při tlaku 60-100 ° C a tlaku 22 barů. Vytvářené částice polymeru se udržují ve fluidním stavu proudem plynu. Polymer opouští reaktor jako bílý prášek a odvádí se do odplyňovače, kde se odstraní nezreagované olefiny. Přednosti nárokové pro trasu plynné fáze zahrnují nízkoteplotní provoz spojený s nižšími provozními náklady. [2,4,17,18,20]

Během procesu syntézy se nabízí možnost přidavku příměsí. Produktem s příměsí 1-butenu vznikne polymer pod komerčním označením NEO-ZEX™, přidavek 1-hexenu je výsledkem Evolve™, přidáním 4-methyl-1-pentenu se vyrobí ULTZEX™. [18]



Obrázek 13 Schéma polymerace LLDPE/HDPE v plynné fázi [18]

Aplikační potenciál se ubírá směrem do oblasti plastových fólií. Je možné je mísit i s LDPE a jinými polymery PE.

### 3.2.3 Použití katalyzátorů

Výroba LLDPE zahrnuje přítomnost katalyzátorů, které ovlivňují mechanické vlastnosti výsledného polyetyleny. Obvyklými používanými katalyzátory jsou Ziegler-Nattovy katalyzátory, dále katalyzátory na bázi chromů nebo metallocenů. [5]

Použitím určitého typu katalyzátorů se mění výsledné vlastnosti u fóliových produktů.

Při výrobě taveniny LLDPE s Ziegler-Nattovými katalyzátory se uplatňuje nejčastěji technologie vyfukování. Produkty vykazují průměrné optické vlastnosti, střední pevnost a houževnatost. Aplikační potenciál se ubírá směrem k dobré zpracovatelnosti. Metallocenová tavenina LLDPE se zpracovává především vyfukováním, což zajišťuje nejlepší optické vlastnosti s dobrými mechanickými projevy proti protržení než fólie s katalyzátory na bázi chromu a organokovových prvků. [5,10]

## 3.3 Aplikace LLDPE

Širší oblast aplikačního využití nabízí LLDPE než LDPE.

Značnou výhodou jsou výrobní linky, které představují nižší energetické nároky, snazší údržbu nebo lepší ovladatelnost oproti vysokotlakým procesům.

Vysoká pevnost LLDPE zaručuje výrobu nejen jednovrstevných, ale i vícevrstevných fólií. Další výhodou je možnost výroby fólií s nižší tloušťkou se srovnávatelným LDPE. Výsledkem jsou fólie s větší rázovou stabilitou, větší houževnatostí, mezi pevností nebo roztažností. [5,7,10,]

Použití nachází v oblastech s vysokou transparentností, vynikající houževnatostí, vysokou pevností s dobrými optickými vlastnostmi. Naopak se upouští od nároků na širokou škálu zpracovatelnosti. Tavenina LLDPE na bázi chromu nabízí nejlepší možnost zpracovatelnosti, především při vyfukování, kde nedochází ke tvorbě bublin, které by materiál degradovaly. Široká oblast pro technologické postupy škodí materiálu, který má následně sklony k matnosti, špatným optickým vlastnostem nebo nízké odolnosti proti roztržení. [5]

Nejčastějšími výrobky LLDPE bývají plastové uzávěry, různé kryty, trubky nebo ohebné hadice s nižším leskem. [5,7,8,11]

Výrobní technologie	LLDPE
Výroba fólií	Smrštitelné fólie
Výroba vstřikováním	Potravinové obaly
Extruze	Pokrytí kabelů

Tabulka 3 Výrobní technologie LLDPE



Obrázek 14 Výrobky LLDPE [4]

### 3.4 Odbouratelnost

Polymer LLDPE je používán k výrobě foliích tenčích než v případě LDPE pro svou homogenitu a tedy pevnost. Jedná se o polymer biologicky dobře odbouratelný stejně jako v případě LDPE. Jako recyklační znak se využívá piktogram na Obrázku 15.



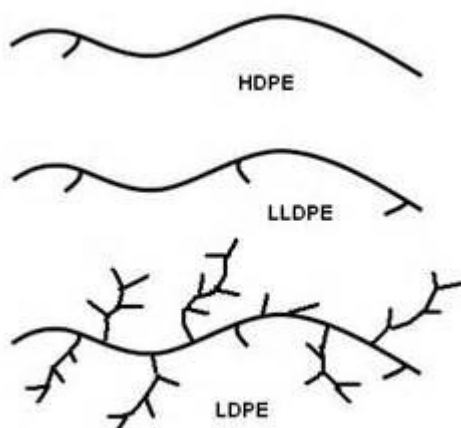
Obrázek 15 Recyklační symbol [25]



## 4 HDPE VYSOKOHUSTOTNÍ POLYETYLEN

### 4.1 Chemická charakteristika HDPE

HDPE je termoplastický polyetylen s největší hustotou, který patří k tvrdým plastům. Polymer má lineární strukturu řetězce, která má za následek až 95 % stupeň krystalinity projevující se tvorbou sférolitů. Vysokohustotní polyetylen se vyznačuje menším rozvětvením v molekulární struktuře, což se projevuje v silnějších mezimolekulárních silách. S rostoucí molekulovou hmotností a zároveň s klesajícím tokem taveniny polymeru, obecně roste vyšší pevnost v tahu, avšak na úkor snižující se flexibility a tvarovatelnosti. [2-4]



Obrázek 16 Srovnání strukturních řetězců HDPE, LLDPE, LDPE

Mezi další vlastnosti HDPE patří výborná rázová houževnatost, dobrá zpracovatelnost nebo samomazací účinky. Vyniká dobrou chemickou odolností (s výjimkou silných kyselin při zvýšených teplotách) nebo dobrými tokovými vlastnostmi. Ve srovnání s nízkohustotním polyetylenem má lepší odolnost proti rozpouštědlům a vroucí vodě.

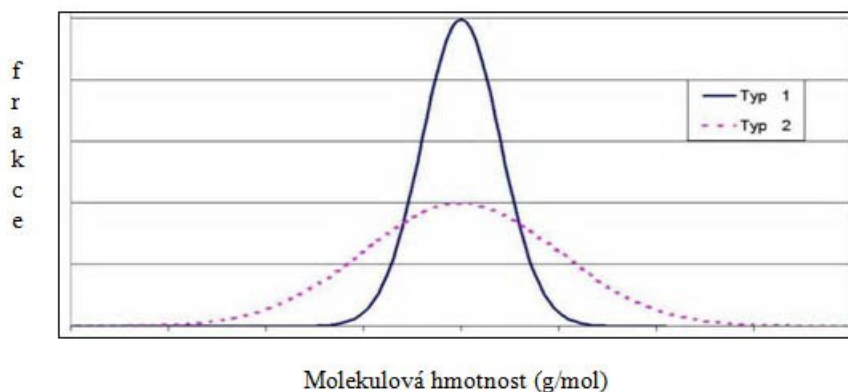
K omezením HDPE je zahrnuto vysoké smrštění ve formě, UV degradace a hořlavost. Aplikační použití na výrobu trubek vyniká ve speciálním materiálu, která kombinuje dlouho životnost a vysokou odolnost proti vzniku trhlin pod napětím. Takovou modifikaci umožňují bimodální rozložení molekulových vlastností, což zahrnuje obsah nízkomolekulárního i vysokomolekulárního podílu. Nízkomolekulární frakce zajišťuje výhodnou zpracovatelnost a vysokomolekulární frakce naopak kvalitní mechanické vlastnosti. Bimodální

materiály se připravují s použitím speciálního katalyzátoru při polymeraci. Druhou možností je použití dvoureaktového systému. [12]

## 4.2 Výroba HDPE

HDPE je produktem iontové nebo komplexně koordinační (v nevodném prostředí) polymerace. Provedení katalytické polymerace etylenu probíhá ve třech možných typech – v suspenzi, v roztoku nebo rektorech v plynné fázi. Výroba HDPE se uskutečňuje při tlacích 10-80 atmosfér za teploty 350-420 K. Jako kontrolní prvek – kontrola délky vznikajících řetězců polymerů, se využívá eten ve směsi s vodíkem.

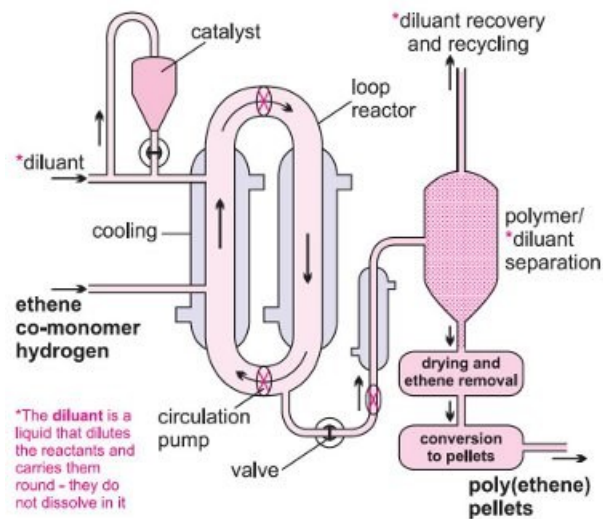
Dle distribuce molární hmotnosti se rozlišují dva typy HDPE. Typ 1 se vyznačuje úzkou distribuční molekulovou hmotností, která našla uplatnění ve výrobě přepravek ovoce, zeleniny nebo nápojů. Druhý typ distribuční molekulové hmotnosti je o poznání širší, který je vhodný k výrobě neprůhledných obalů, jako jsou láhve, kontejnery a potrubí. [19,27]



Obrázek 177 Různorodost HDPE dle molekulové hmotnosti [27]

### 4.2.1 Suspenzní postup polymerace HDPE

Výroba HDPE v suspenzi se uskutečňuje za pomoci Ziegler-Nattova katalyzátoru, který je v základní matici rozpuštěn v organickém rozpouštědle (pentan, isobutan). Vodík se v reakci mísí s etenem, štěpí se násobná vazba a vzniká HDPE. Celá reakce probíhá v jediném reaktoru, kde je směs kontinuálně míchána. Ve směsi polymeru zůstává zbytek katalyzátoru. Tohle je velkou nevýhodou, jelikož vzniklá směs není homogenní, a proto se přistupuje k výrobě v plynné fázi, či v roztoku. [19,20,27]



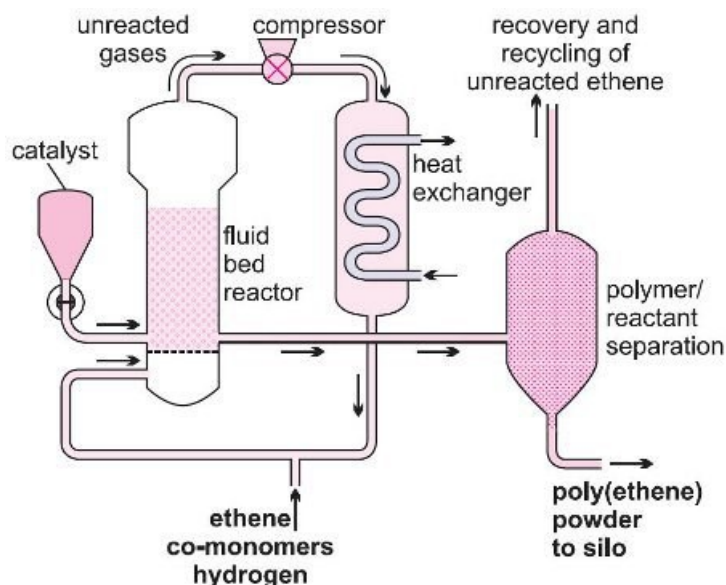
Obrázek 1818 Výroba HDPE v suspenzi

#### 4.2.2 Roztokový postup polymerace HDPE

Výroba HDPE v roztoku je velice podobná výrobě v suspenzi. Mísí se eten s vodíkem pod tlakem a v přítomnosti Ziegler-Nattova katalyzátoru v organickém rozpouštědle (nasycený uhlovodík od řetězci C10 až C12). Získaný HDPE polymer je opět mísen s katalyzátorem.

#### 4.2.3 Polymerace HDPE v plynné fázi

Výroba HDPE v plynné fázi se provádí v přítomnosti Phillipsova katalyzátoru ve fluidních reaktorech, který je vyznačen v celkovém výrobním schématu (Obrázek 21).



Obrázek 19 Výroba HDPE v plynné fázi [19]

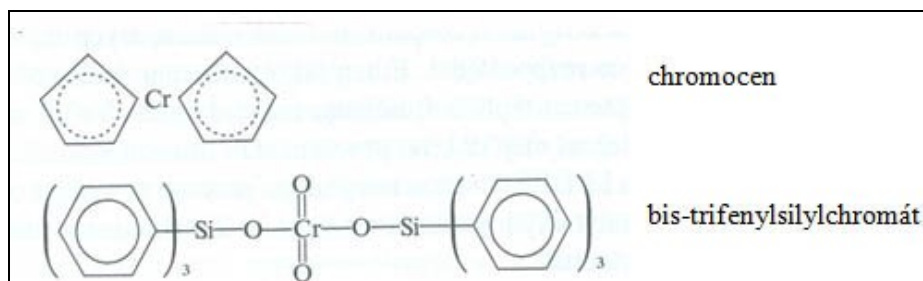
Eten polymerizuje za vzniku krystalického HDPE, je suspendován do proudu plynu a následně z reaktoru uvolněn. Fluidní lože reaktoru slouží jako tlaková nádoba. Etylen vstupuje do reaktoru dnem skrz rozváděcí zařízení.

Výroba je velmi citlivá na nečistoty (látky obsahující síru, acetylen a ostatní nečistoty), které jsou odstraňovány z přívodu etylenu pomocí čistících loží. Vyčištěný etylen je potom stlačen na požadovaný reakční tlak a vstupuje na dno reaktoru se smyčkou. Phillipsův katalyzátor je zaváděn do reaktoru přímo jako práškový. Dávkuje se proudem dusíku pomocí speciálního dávkovače. Reakční teplota je 80 až 150 °C a reakční tlak od 0,7 do 2 MPa je řízen dávkovacím kompresorem etylenu. Práškový polymer a nezreagovaný plynný etylen jsou odváděny z fluidního lože ventily na dně reaktoru a jsou expandovány na nižší tlak přibližně asi 0,15 MPa v odplyňovací nádobě, ve které se oddělují částice polymeru od monomerů. Monomery jsou dále odstraňovány z granulí proplachováním směsí páry a dusíku. Proplachy a dopravní plyn jsou recyklovány.

Pro optimalizaci vlastností získaného polymeru se využívá schéma reaktorů pro suspenzní výrobu i plynnou fází společně, čímž se docílí optimálního nastavení podmínek a distribuce požadovaní molekulové hmotnosti výrobku. [20,27]

#### 4.2.4 Volba katalyzátorů

Volba běžných katalyzátorů, Ziegler-Nattovy na bázi titanu nebo Phillipsovy na bázi chromu, byla rozšířena taktéž o metallocenové, které by měly zaručit zlepšení vlastností.



Obrázek 20 Typy katalyzátorů používaných při výrobě HDPE [27]

Volba katalyzátorů je obdobná jako u LLDPE tj. chromocen nebo chromát je nanesen na hliníkový nosič v prostředí organického rozpouštědla, nejčastěji pentanu. Uvedená aktivní látka se na nosič samovolně sorbuje a po ukončení procesu je rozpouštědlo odfiltrováno, matrice s katalyzátorem zahřáta, čímž se zbytky rozpouštědla odstraní zcela. Phillipsovy katalyzátory založené na chromocenu se využívají k výrobě HDPE typu 1 tj. HDPE s úzkou distribucí molekulární hmotnosti a jeho využití je nejčastěji jako přepravky, trubky, chromát je využíván pro výrobu HDPE typu 2 tj. se širokou distribucí molekulárních hmotností, přičemž tento typ HDPE je vhodný k použití jako kanystry, palivové nádrže a zásobníky. Ziegler-Nattův katalyzátor se využívá k výrobě HDPE typu 1. [27]

Alternativou k uvedeným katalyzátorům je použití chromu jako metallocenového katalyzátoru.

### 4.3 Aplikace HDPE

Vysokohustotní polyetylen je třetí nejvíce používaný komoditní termoplast, a proto jeho aplikační oblast je rozmanitá.

Hlavní aplikační potenciál taktéž souvisí s obalovou technikou. Tento polyetylen se liší větší pevností a tuhostí, proto jsou vysokohustotní fólie a obaly pevnější. Při srovnání sáčku vyrobeného z HDPE a LDPE o stejné tloušťce, unese vysokohustotní obal mnohem větší zátěž, což vede k hlavním důvodům k použití právě HDPE. Obecně známým označením

pro HDPE fólie je mikrotén. HDPE fólie mají široké využití obalové techniky, používají se například na výrobu varných sáčků, izolačních lepenek nebo pro výrobu svařovacích výrobků. Ve srovnání s LDPE fóliemi mají zakalenější vzhled a nejsou smerštitelné. Výhodou je vyšší pevnost a možnost svařování. [19,25]

Běžnými příklady použití HDPE jsou výrobky každodenních domácích potřeb, od kolíčků na prádlo, přes kartáče, uzávěry lahví, tuhých obalů na kosmetiku, po dózy na potraviny, protože splňuje požadavky pro kontakt s potravinami. [19,25]

Dalším významným odvětvím aplikací HDPE je oblast pro vodovodní nebo plynové potrubí, v technických oblastech se využívá jako septikové nádrže nebo na opláštění kabelů a kabelových svazků proti mechanickému poškození. Může posloužit i jako ochrana proti vlhkosti. Obzvláště vhodné je jejich použití v případě neúnosného podloží a v poddolovaných oblastech. HDPE je neodmyslitelná součást všech nově budovaných sítí. [10,11]

V současnosti je tento typ polyetylenů stále víc používán jako výhodná alternativa k méně ekologickým materiálům. [8,13]

<b>Technologická výroba</b>	<b>HDPE</b>
<i>Výroba fólií</i>	Balení potravin
	Obalový materiál
<i>Výroba vstřikováním</i>	Popelnice
	Přepravky
<i>Výroba vyfukováním</i>	Láhve na čisticí prostředky
	Barely
<i>Extruze</i>	Vodovodní trubky

*Tabulka 4 Výrobní technologie HDPE*

V celosvětovém měřítku se produkce HDPE směřuje na Evropu, druhým kontinentem je Asie, konkrétně Čína. V Česku je největším výrobcem HDPE firma Unipetrol.



Obrázek 21 Výrobky HDPE [2,13,25]

#### 4.4 Odbouratelnost

Polymer HDPE je stejně jako LLDPE odbouratelný a 100 % recyklovatelný. Je možné jej likvidovat skládkováním i spalováním. Délka doby recyklace resp. rozložení je výrazně ovlivněna použitými kopolymery. Recyklační znak je znázorněn na Obrázku 22. [25]



Obrázek 19 Recyklační znak HDPE [25]

## 5 SMĚSI POLYETYLENŮ

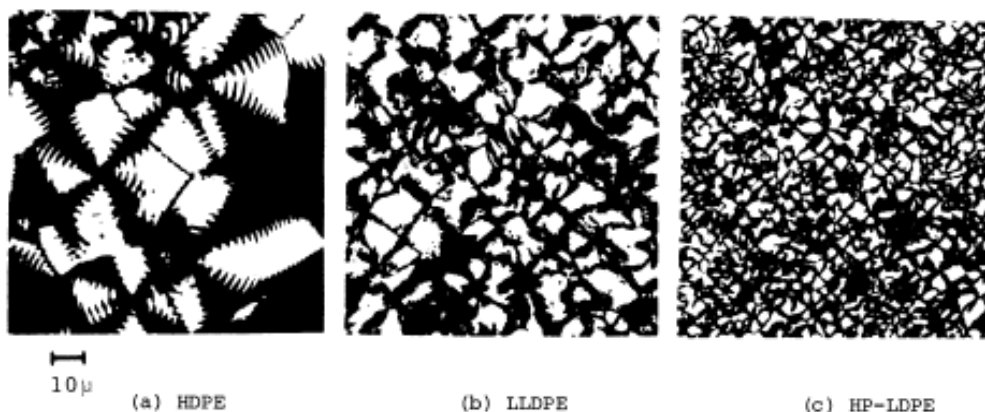
V současné době přitahuje značnou pozornost možnost směšování polymerních materiálů. Tento způsob představuje možnost vzniku nových kombinací požadovaných vlastností v jednom materiálu.

K nejfrekventovanějším polymerním materiálům patří právě polyetyleny, a proto není divu, že moderní doba tlačí na různé modifikace pro efektivnější využití, za kterými stojí vzrůstající snaha o spojení potřebných vlastností. Takovými „oříšky“ bývají modifikace v souladech mezi nízkými výrobními náklady s vysokou plasticitou konečného materiálu, či tvrdost plastu a zároveň jeho možnost využití i v tenkých plátech blízcím se mocností fóliím. Z těchto důvodů je ve výzkumných laboratořích ubírána větší pozornost mísit uvedené typy polyetylenů vzájemně v různých poměrech nebo za různých podmínek. [21]

Dosažení lepší mechanických vlastností je závislé na vhodném průběhu jejich chování na fázovém rozhraní, které nebývá vždy stabilní. [21]

Moderní postupy nabízí mísení směsí LDPE/HDPE, LLDE/LDPE, LDPE/PP, HDPE/PP . Mezi nejvýznamnější faktory při mísení binárních směsí polyolefinů, konkrétně polyetylenů, je jejich poměr, délka postranního řetězce resp. jeho přítomnost v konečném řetězci.

Polyetylen patří k nejvíce využívaným polymerům současnosti. Využívá se jednak ve formě homopolymerních směsí, tj. směs složená pouze z HDPE, LDPE, či LLDPE, anebo binárních směsí uvedených polymerů. Ukázkou nakolik jsou uvedené homopolymery odlišné od případné směsi je Obrázek 33, kde je znázorněna struktura HDPE, LLDPE s porovnáním struktury směsi HD/LDPE.



Obrázek 23 Ukázka sférolitů HDPE, LLDPE, LDPE[24]



Mírou aktuálnosti studií mísitelnosti polyetylenů, je přibližně 70% podíl polyetylenů, který vstupuje na trh s komoditními plasty právě ve formě směsí. Dřívější studie se zaměřily hlavně na průzkum směsí v tuhém stavu. V průběhu dalších let si vědci uvědomili, že mechanické vlastnosti směsí jsou určeny v mísitelnosti taveniny. Vědci studovali kompaktabilitu HDPE, LDPE a LLDPE. [22]

## 5.1 Směs LDPE/LLDPE

Díky novějším studiím jsou objasněny mísitelnosti polymerních materiálů LLDPE/LDPE. Typ a poměr ovlivňuje vlastnosti během zpracování anebo pevnost výsledného výrobku. Směsi LLDPE/LDPE našly uplatnění v oblasti fólií. Vyfukované fólie se mohou mísit od 10 – 50% LDPE s LLDPE. Uplatnění takových fólií bývá jako těsnící pásy laminovacích fólií používané pro potraviny nebo na speciální obalovou techniku. Směsi LLDPE s 30 – 60% LDPE se používají na smršťovací fólie – stretch fólie. [7,14,15]

Během výroby fólií LLDPE se často přidává malé procento LDPE, které zlepšuje pevnost taveniny nebo stabilizaci tvorby vznikajících bublin. Naopak malý přídavek LLDPE k LDPE zvýší plastičnost a elasticitu fólie. Proto je důležitý poměr obou polymerních látek, který má významný vliv na jejich mísení a výsledné vlastnosti směsí. [14,15]

Směs LDPE s LLDPE je mísitelná, pokud je obsah LDPE nízký. Za vysoké teploty nemísitelnost s rostoucím obsahem LDPE roste a ve směsi vzniká fázová rozhraní. Fázová separace je ovlivněna molekulovou strukturou. [14]

Vellasquez a kol. se zabývali reologickou charakteristikou směsí LLDPE s LDPE. Potvrzují skutečnost, že přítomnost oktenu ve směsi LLDPE s LDPE zvyšuje stabilitu binární směsi, avšak pouze do celkového objemu 20 % LDPE. [15]

Stejně jako v případě směsi LDPE-HDPE je pro mísitelnost polymerů nutné, aby polymer s nižší hustotou byl majoritním v konečném polymeru.

## 5.2 Směs LDPE/PP, HDPE/PP

Směsi PE s polypropylenem (PP) patří také k vrcholnému zájmu průmyslu pro svůj ekonomický potenciál a možné výhodné vlastnosti směřujícím ke zlepšení mechanických vlastností PP materiálů (nízká rázová houževnatost, stabilita při vystavení nízkým teplotám, či náročným okolním podmínkám).

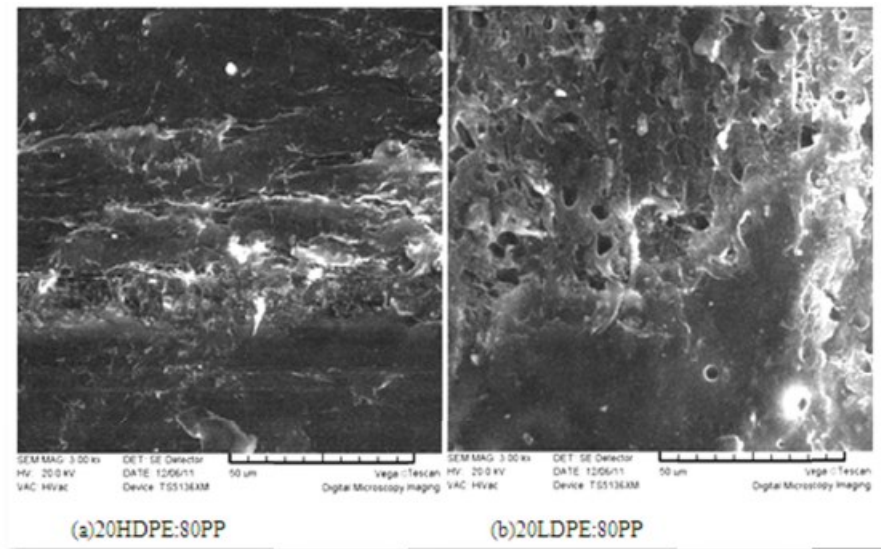
Dle studií byly směsi LDPE/PP a HDPE/PP smíchány v poměrech, které jsou uvedené v tabulce.

<i>HDPE : PP</i>	100:0	80:20	60:40	20:80	0:100
<i>LDPE : PP</i>	100:0	80:20	60:40	20:80	0:100

*Tabulka hmotnostních poměrů směsí LDPE/PP a HDPE/PP*

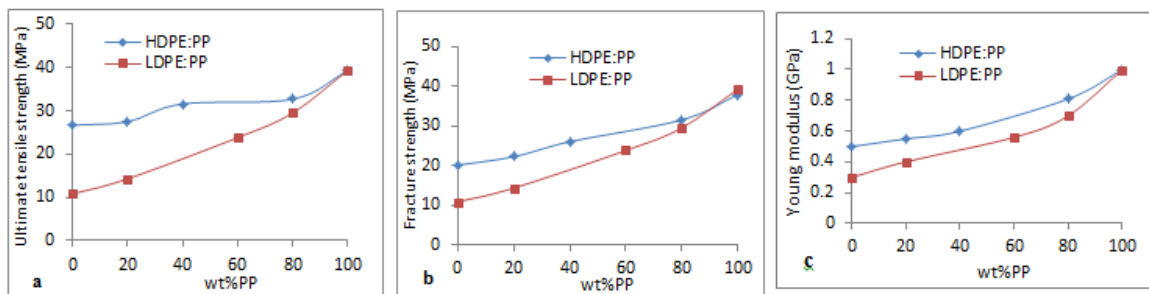
Výsledky dokazují, že jednotlivé směsi s větším obsahem PP jsou omezeny tuhou metylovou skupinou, která omezuje ve volné rotaci v řetězci polymeru PP. Takové směsi vykazují silnější a méně flexibilnější materiál. HDPE i LDPE vykazují elastické chování, které se projeví nižší pevností v tahu a větším deformačním prodloužením s rostoucím obsahem ve směsi některého z typů polyetylenů. [23]

Nejzajímavější ze všech provedených mechanických zkoušek byla konstatována směs s 80 % PP jak u HDPE, tak LDPE. Bohužel uvedené dvě směsi nejsou časově stabilní, dochází zde k tvorbě dvou oddělitelných fází.[23]



Obrázek 24 SEM mikrofotografie povrchu binárních směsí [23]

Ukázka SEM mikrofotografie dokazuje vznik fázových rozhraní v binárních směsích HDPE/PP a LDPE/PP se zastoupením 80% polypropylenu.



Obrázek 25 Shrnutí mechanických vlastností směsí HDPE, LDPE a PP a) pevnost v tahu b) mez pevnosti c) modul pružnosti [23]

Výsledky zkoušek dokazují, že mechanické vlastnosti, jako jsou pevnost v tahu, modul pružnosti nebo tvrdost, směsí HDPE/PP a LDPE/PP se zvyšují s přidáním PP s výjimkou prodloužení. Vyšší obsah polypropylenu podporuje tuhost a neohebnost materiálu. Dobré mechanické vlastnosti vykazuje polymerní směs s 20%-tím množstvím LDPE nebo HDPE a 80%-tím zastoupením PP ve srovnání s jinými hmotnostními podíly. [23]

### 5.3 Směs LDPE/HDPE

Další z nových studií mísení polymerů se soustředila na LDPE/HDPE. Pozornost byla soustředěna na reologické vlastnosti z pohledu deformačních schopností. [16]

Směsi byly stanoveny dle podílu LDPE/HDPE na 0/100, 10/90, 30/70, 50/50, 70/30, 90/10 a 100/0.

Výsledky dokázaly, že jediným mísitelným poměrem LDPE/HDPE je 90/10, majoritním podílu LDPE. Směs HDPE a LDPE je výhodná díky zachování si tvrdosti polymeru (vlastnost HDPE) za výskytu jisté plasticity (dle obsahu LDPE) [16]

## ZÁVĚR

Práce byla věnována charakteristice základních polyolefinů a jejich směsí. Byly popsány polyetyleny LDPE, LLDPE a HDPE z hlediska výroby, chemických vlastností, využitelnosti v průmyslu a odbouratelnosti.

Výroba polymerů je možná jak v plynné, kapalné tak emulzní fázi s přidavkem katalyzátorů (Ziegler-Nattův katalyzátor, metallocenové katalyzátory či Philipsovy katalyzátory). Nejčastějším využitím PE s nízkou hustotou je potravinářský průmysl, kde slouží jako obalové materiály (folie, sáčky). PE s vysokou hustotou je díky své pevnosti a tvrdosti využíván pro výrobu plastových přepravek, transportních materiálů apod.

Vývoj nových polymerních materiálů se poslední dobou zpomalil. Proto možná mísitelnost polymerních směsí zaujímá možnou variantu, jak uvést na trh nový materiál. Mísitelnost nabízí cestu k vylepšení mechanických vlastností nebo k lepší zpracovatelnosti. Tato oblast působnosti nabízí modifikovanější materiály.

Popsané binární polyetylenové směsi podléhají nejčastěji nestabilnímu fázovému rozhraní. Následkem je nemísitelnost směsi. Existuje možnost přidáním určitého kompaktibilizátoru, který by zlepšil chování polymerních látek na rozhraní. Příkladem je směs LDPE/LLDPE. Tato směs je mísitelná pouze s menším obsahem LDPE. S rostoucím obsahem roste nemísitelnost. Směsi LDPE/PP a HDPE/PP ukazují, že s rostoucím obsahem polypropylenu klesá plasticita směsi. Větší podíl polypropylenu ve směsi zvyšuje pevnost v tahu nebo tvrdost. Směs LDPE/HDPE je velice špatně mísitelná. Testované poměry jednotlivých směsí příliš neobstály. Jediným mísitelným poměrem byla směs 90% LDPE a 10% HDPE.

Mísení ve většině případů probíhá v extrudérech. Aby mohla vzniknout reálná směs a byla v čase stabilní, je třeba brát v potaz délku základního řetězce, přítomnost a délku řetězců postranních, jejich rozmístění a počet.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] Ducháček, V., Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití. 2.vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2006, ISBN 80-7080-617-6
- [2] Navrátilová, J., Makromolekulární chemie II, přednášky, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2016
- [3] Mleziva, J., Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, Praha 2000, 537 s. ISBN 80-85920-72-7
- [4] Lederer, J., Makromolekulární chemie, přednášky, Univerzita J.E.Purkyně v Ústí nad Labem, Fakulta přírodovědecká, 2015
- [5] Sukhadia Ashish, M., Trade-Offs in Blown Film Processing-Structure-Property Behavior of LLDPE Type Resins from Chromium, Metallocene and Ziegler-Natta Catalysts, Phillips Petroleum Company, Brookfield Center, CT: Society of Plastics Engineers, Inc. (SPE), New York City, 376-381 p., ISBN 9781566768047
- [6] The Essential Chemical Industry [online] dostupné z <http://www.essentialchemicalindustry.org/polyethene.html> [cit.2.1.2014]
- [7] Peacock Andrew, J., Handbook of Polyethylene: Structures: Properties, and Applications, New York: Marcel Dekker Inc., New York, 2000, ISBN 9780824795467
- [8] Sajid, A., Sabu, T., Sandeep, Nandakumar, K., Jini Varghese, Srinivasarao, Y., ,Polymers for packaging applications, Apple Academic Press, Inc., Canada, 2015, ISBN 978-1926895772
- [9] Ellis, B., Smith, R., Polymers: A Property Database, Second Edition, 2.nd ed. CRC Press/Taylor & Francis Group, 2009, Boca Raton, ISBN 978-0849339400
- [10] Kissin, Y.V., Polyethylene: end-use properties and their physical meaning. Munich, Cincinnati: Hanser, 2013, 140s, ISBN 978-1-56990-520-3
- [11] Gilbert, M., Brydson's Plastics Materials, 8th ed., Elsevier Science; United Kingdom 2016, ISBN 978-0-323-35824-8
- [12] Clements, Allan. The essential chemical industry [online]. 5th ed. York: University of York, Chemical Industry Education Centre, 2010 [cit. 2015-02-28]. ISBN 978-185-3425-950. Dostupné z <http://essentialchemicalindustry.org/chemicals/ethene.html>

- [13] Běhálek, L., Polymery [online], Code Creator, s.r.o., distribuce publi.cz, dostupné z <https://publi.cz/books/180/02.html> [cit.2016]
- [14] Hussein, A., Williams, C. Michael, Rheological study of the influence of branch content on the miscibility of octene m-LLDPE and ZN-LLDPE and LDPE, *Polymer Engineering & Science*, 2004, Vol. 44, No. 4, pp. 615–824, 10.1002/pen.20060
- [15] DELGADILLO-VELÁZQUEZ, O.,S. G. HATZIKIRIAKOS a M. SENTMANAT, Thermorheological properties of LLDPE/LDPE blends. *Rheologica Acta*, 2008, Vol. 47, No. 1, pp 19-31, 10.1007/s00397-007-0193-8
- [16] LIAO, Hua-yong, Ling-yu QI, Guo-liang TAO a Chun-lin LIU, Dynamic rheological behavior of two LDPE/HDPE binary blending melts. *Polymer Bulletin*, 2015, Vol. 72, No. 5, pp 1197-1205, 10.1007/s00289-015-1332-5
- [17] CPMAI – Chemicals & Petrochemicals Manufacturers' Associations, India, LDPE [online] dostupné z [http://cpmaindia.com/ldpe\\_about.php](http://cpmaindia.com/ldpe_about.php) [cit.2012]
- [18] CPMAI – Chemicals & Petrochemicals Manufacturers' Associations, India, LLDPE [online] [http://cpmaindia.com/lldpe\\_about.php](http://cpmaindia.com/lldpe_about.php) [cit.2012]
- [19] CPMAI – Chemicals & Petrochemicals Manufacturers' Associations, India, HDPE [online] [http://cpmaindia.com/hdpe\\_about.php](http://cpmaindia.com/hdpe_about.php) [cit.2012]
- [20] PolymerProcessing, Polyethylene [Online] dostupné z <http://www.polymerprocessing.com/polymers/PE.html> [Citace: 25. 3 2017.]
- [21] Svoboda, Petr, Polymerní směsy, přednášky, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2017
- [22] DATTA, N. K.; BIRLEY, A. W. Thermal analysis of polyethylene blends. *PLASTICS AND RUBBER PROCESS. AND APPLIC.*, 1982, 2.3: 237-245.
- [23] SALIH, Sihama Essa; HAMOOD, Abdulkhaliq Fawzi; ALSABIH, Alyaa Hussain. Comparison of the Characteristics of LDPE: PP and HDPE: PP Polymer Blends. *Modern Applied Science*, 2013, 7.3: 33.
- [24] STARCK, P.; MALMBERG, A.; LÖFGREN, B. Thermal and rheological studies on the molecular composition and structure of metallocene-and Ziegler–

Natta-catalyzed ethylene- $\alpha$ -olefin copolymers. Journal of applied polymer science, 2002, 83.5: 1140-1156.

[25] Granitol [online] dostupné z <http://www.granitol.cz/hdpe-folie/> [cit.5.5.2017]

[26] Plastics Films for Industry [online] dostupné z <http://www.blueridgefilms.com/ldpe.html> [5.5.2017]

[27] Petroleum.cz [online] dostupné z <http://www.petroleum.cz/vyrobky/hdpe.aspx> [cit. 28.4.2017]



**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

PE Polyetylen

HDPE Vysokohustotní polyetylen

LLDPE Lineární nízkohustotní polyetylen

LDPE Nízkohustotní polyetylen

PP Polypropylen

## SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obrázek 1</i> Obecný vzorec polyolefinů [2].....	12
<i>Obrázek 2</i> Schéma řetězce polyetylenu [13].....	13
<i>Obrázek 3</i> Distribuce molekulární hmotnosti LDPE,LLDPE, HDPE [4] .....	14
<i>Obrázek 4</i> Strukturní řetězec LDPE [2] .....	15
<i>Obrázek 5</i> Sfěrolit LDPE [2] .....	15
<i>Obrázek 6</i> Mechanismus vzniku bočních větví v LDPE a) dlouhé větve b) krátké větve [4].....	16
<i>Obrázek 7</i> Vysokotlaká syntéza LDPE [17] .....	17
<i>Obrázek 8</i> Výrobky LDPE <i>Obrázek 9</i> Výrobky LDPE [2].....	19
<i>Obrázek 10</i> mbol LDPE [20].....	19
<i>Obrázek 11</i> Struktura LLDPE [2] .....	20
<i>Obrázek 12</i> Závislost pevnosti polymeru na jeho hustotě [21] .....	21
<i>Obrázek 13</i> Schéma polymerace LLDPE/HDPE v plynné fázi [18] .....	22
<i>Obrázek 14</i> Výrobky LLDPE [4] .....	24
<i>Obrázek 15</i> Recyklační symbol [25] .....	24
<i>Obrázek 16</i> Srovnání strukturních řetězců HDPE, LLDPE, LDPE.....	25
<i>Obrázek 17</i> Různorodost HDPE dle molekulové hmotnosti [27] .....	26
<i>Obrázek 18</i> Výroba HDPE v suspenzi .....	27
<i>Obrázek 19</i> Výroba HDPE v plynné fázi [19] .....	28
<i>Obrázek 20</i> Typy katalyzátorů používaných při výrobě HDPE [27] .....	29
<i>Obrázek 21</i> Výrobky HDPE [2,13,25] .....	31
<i>Obrázek 22</i> Recyklační znak HDPE [25] .....	31
<i>Obrázek 23</i> Ukázka sférolitů HDPE, LLDPE, LDPE[24] .....	32
<i>Obrázek 24</i> SEM mikrofotografie povrchu binárních směsí [23] .....	35
<i>Obrázek 25</i> Shrnutí mechanických vlastností směsí HDPE, LDPE a PP a) pevnost v tahu b) mez pevnosti c) modul pružnosti [23] .....	35

**SEZNAM TABULEK**

<i>Tabulka 1 Třídění PE dle hustoty .....</i>	14
<i>Tabulka 2 Ukázka technologického využití LDPE ve světě .....</i>	18
<i>Tabulka 3 Výrobní technologie LLDPE.....</i>	24
<i>Tabulka 4 Výrobní technologie HDPE .....</i>	30