

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

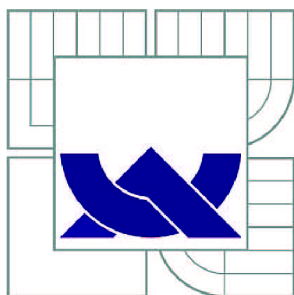
STUDIUM VZTAHU MEZI VNITŘNÍ STRUKTUROU HDPE A  
ODOLNOSTÍ VŮČI RYCHLOSTI ŠÍŘENÍ TRHLINY SCG (SLOW CRACK  
GROWTH)

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

Bc. MARTIN CHLADIL

BRNO 2015



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

## STUDIUM VZTAHU MEZI VNITŘNÍ STRUKTUROU HDPE A ODOLNOSTÍ VŮČI RYCHLOSTI ŠÍŘENÍ TRHLINY SCG (SLOW CRACK GROWTH)

STUDY OF RELATION BETWEEN HDPE INTERNAL STRUCTURE AND ITS CUT GROWTH  
RESISTANCE SCG (SLOW CRACK GROWTH)

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

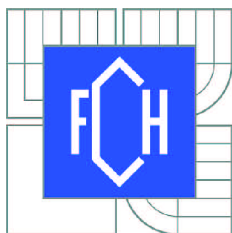
Bc. MARTIN CHLADIL

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. RNDr. JAROSLAV PETRŮJ, CSc.

BRNO 2015



Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

## Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	<b>FCH-DIP0870/2014</b>	Akademický rok: <b>2014/2015</b>
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	<b>Bc. Martin Chladil</b>	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí práce	<b>doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.</b>	
Konzultanti:	Mgr. Martin Vík	

### Název diplomové práce:

Studium vztahu mezi vnitřní strukturou HDPE a odolností vůči rychlosti šíření trhliny SCG (Slow Crack Growth)

### Zadání diplomové práce:

Vypracování literární rešerše k tématu  
Syntéza modelových materiálů s rozdílnou vnitřní strukturou  
Stanovení odolnosti vůči SCG  
Hledání vztahu mezi vnitřní strukturou a odolností materiálu vůči SCG  
Závěr a návrh dalšího postupu

### Termín odevzdání diplomové práce: 11.5.2015

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

-----  
Bc. Martin Chladil  
Student(ka)

-----  
doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.  
Vedoucí práce

-----  
prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 30.1.2015

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
Děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Diplomová práce se zabývá vztahy mezi vnitřní strukturou a odolností proti křehkému lomu mechanismem pomalého růstu trhliny (SCG) v HDPE. V teoretické části jsou shrnuty doposud známé poznatky o přípravě PE a vztahu mezi vnitřní strukturou a odolností proti šíření SCG. V experimentální části byly pomocí tří průmyslově používaných chromových katalyzátorů připraveny tři vzorky HDPE se stejným indexem toku MI a stejným obsahem kopolymeru 1-hexenu. Tyto vzorky byly podrobeny GPC-IR-MALS a TREF analýze pro sledování rozložení bočních větví. Získané výsledky byly diskutovány s ohledem na hodnotu času do lomu FNCT.

### **Klíčová slova:**

HDPE, SCG, FNCT, SCB, TREF

## **ABSTRACT**

This thesis deals with the relation between structure and resistance to failure by the mechanism of slow crack growth (SCG) in HDPE. In the theoretical part there are summarized previously acquired knowledge about the production of PE and about the relation between structure and resistance to failure by the SCG mechanism. In the experimental part, three samples of HDPE with the same melt index MI and the same content of copolymer 1-hexene were synthesized by using three chromium catalysts commonly used for polymerization in industry. These samples were analyzed by GPC-IR-MALS and TREF in order to determine the distribution of side chain branches. The results were discussed with respect to the time to failure FNCT.

### **Keywords:**

HDPE, SCG, FNCT, SCB, TREF



CHLADIL, M. *Studium vztahu mezi vnitřní strukturou HDPE a odolností vůči rychlosti šíření trhliny SCG (Slow Crack Growth)*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. Vedoucí diplomové práce doc. RNDr. Jaroslav Petřůj, CSc.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....  
podpis studenta

Rád bych poděkoval svému vedoucímu diplomové práce doc. RNDr. Jaroslavu Petřůjovi, Csc. a konzultantovi Mgr. Martinu Vikovi, Ph.D. za ochotu a věnovaný čas. Dále také společnosti Polymer Institute Brno a všem jejím pracovníkům, kteří mi poskytli zázemí a cenné rady při vypracování experimentální části.

# OBSAH

<b>1 ÚVOD</b>	<b>7</b>
<b>TEORETICKÁ ČÁST</b>	<b>8</b>
<b>1.1 POLYETHYLEN</b>	<b>8</b>
1.1.1 LDPE .....	8
1.1.2 LLDPE .....	9
1.1.3 HDPE .....	10
<b>1.2 MECHANISMY PORUŠOVÁNÍ POLYETHYLENU</b>	<b>19</b>
1.2.1 HOUŽEVNATÝ LOM .....	19
1.2.2 KŘEHKÝ LOM .....	19
1.2.3 MECHANISMUS PORUŠOVÁNÍ SCG .....	19
1.2.4 VZTAH MEZI VNITŘNÍ STRUKTUROU HDPE A ODOLNOSTÍ PROTI ŠÍŘENÍ TRHLINY SCG .....	21
1.2.5 VLIV PROSTŘEDÍ NA SCG .....	24
<b>1.3 HODNOCENÍ ODOLNOSTI MATERIÁLŮ PROTI SCG</b>	<b>25</b>
1.3.1 METODA OHNUTÉHO PÁSKU .....	25
1.3.2 PENNSYLVANIA NOTCH TEST .....	26
1.3.3 FULL NOTCH CREEP TEST .....	26
1.3.4 DALŠÍ ALTERNATIVNÍ METODY PREDIKCE ODOLNOSTI SCG .....	28
<b>1.4 METODY POUŽÍVANÉ PRO STRUKTURNÍ ANALÝZU HDPE</b>	<b>29</b>
1.4.1 INDEX TOKU TAVENINY .....	29
1.4.2 GPC .....	29
1.4.3 TEMPERATURE RISING ELUTION FRACTIONATION .....	30
1.4.4 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE .....	31
<b>2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b>	<b>32</b>
<b>2.1 CÍLE PRÁCE</b>	<b>32</b>
<b>2.2 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE</b>	<b>32</b>
<b>2.3 PŘÍPRAVA VZORKŮ HDPE</b>	<b>33</b>
2.3.1 CHROMOVÉ KATALYZÁTORY .....	33
2.3.2 POLYMERACE HDPE .....	33
2.3.3 STABILIZACE .....	35
2.3.4 STANOVENÍ HUSTOTY .....	37
2.3.5 STANOVENÍ INDEXU TOKU TAVENINY .....	37
<b>2.4 STANOVENÍ FNCT</b>	<b>37</b>
<b>2.5 TREF ANALÝZA</b>	<b>39</b>
2.5.1 PTREF .....	39
2.5.2 ATREF .....	41
<b>2.6 GPC-IR-MALS</b>	<b>41</b>

<b>3 VÝSLEDKY</b>	<b>42</b>
<b>3.1 PŘÍPRAVA MATERIÁLŮ</b>	<b>42</b>
<b>3.2 FNCT</b>	<b>43</b>
<b>3.3 TREF</b>	<b>44</b>
3.3.1 IR .....	46
3.3.2 GPC.....	47
<b>3.4 GPC-IR-MALS</b>	<b>52</b>
<b>4 ZÁVĚR</b>	<b>54</b>
<b>5 LITERATURA</b>	<b>55</b>
<b>PŘÍLOHA A</b>	<b>59</b>

# 1 ÚVOD

Vysokohustotní polyethylen HDPE je jedním z nejrozšířenějších polymerů a jeho použití sahá od spotřebních aplikací, jako je obalová technika, až po vysoce účelové aplikace, jako jsou geomembrány či potrubní rozvodné sítě vody a plynu. U spotřebních výrobků je užitková životnost velmi nízká, a tudíž není nutné používat materiál s velkou životností. Naopak převládá trend zkracovat životnost použitého materiálu přidáváním prodegradačních aditiv a tím snížit ekologickou zátěž. Životnost výrobků dlouhodobých aplikací je určena životností polymeru, a proto tyto materiály musí splňovat mimo jiné i co možná nevyšší korozní odolnost. Zatímco korozi způsobenou degradací polymeru lze do jisté míry eliminovat použitím vhodných stabilizátorů, korozi za napětí tak snadno eliminovat nelze, a proto je tento druh koroze velmi často rozhodujícím faktorem určujícím životnost těchto výrobků. Koroze za napětí se uplatňuje u všech polymerních materiálů zatížených napětím a jejím mechanismem je pomalé šíření trhliny (SCG-slow crack growth). V praxi se tento děj projeví náhlým porušením materiálu křehkým lomem.

Odolnost proti SCG se stanovuje pomocí urychlených testů, jako je Full Notch Creep Test (FNCT), Pennsylvania Notch Test (PENT), při kterých je materiál vystaven konstantnímu napětí za podmínek křehkého lomu. I přesto, že jsou tyto testy urychlené, díky novým poznatkům a vývoji se dnes vyrábí materiály mnohem odolnější. Jejich testy trvají řádově stovky až tisíce hodin. Například nejnovější materiály třetí generace PE 100 RC mají předpokládanou životnost 100 let při tlaku MRS 10,0 MPa [1] a musí vykazovat dobu do lomu FNCT vyšší než 8760 h [2]. Je pak velmi obtížné zaručit kvalitu takových materiálů, jestliže jeden test trvá déle než rok. Přičte-li se k času testování doba potřebná pro vytvoření zkušebních těles, vrubování a další nutné úkony, může se stát, že nevyhovující materiál bude mezitím exportován a zpracován ještě dříve, než jsou získány výsledky testů. Přitom škody, které mohou být způsobeny v důsledku nekvalitního materiálu, jsou velmi vysoké. Například porušení plynového potrubí v důsledku vadného materiálu může vést k úniku plynu, což může mít až katastrofální následky.

Bylo by proto velmi žádoucí predikovat odolnost HDPE proti křehkému lomu na základě vnitřní struktury, jejíž analýza je velmi rychlá a oproti ostatním metodám nevyžaduje přípravu žádných zkušebních těles. Odolnost proti SCG je totiž materiálovou vlastností a lze ji do jisté míry řídit na základě velikosti a distribuce molekulových hmotností, množství a velikosti bočních větví. V praxi se však můžeme často setkat s materiály, které mají velmi podobné tyto parametry (stejně MI a stejný obsah komonomeru), ale díky jiným polymeračním podmínkám vykazují různou odolnost proti SCG. Jedním z hlavních důvodů této rozdílné odolnosti proti SCG je zřejmě jiné zabudování kopolymeru do HDPE, což má za následek různou distribuci bočních větví v jednotlivých materiálech.

Rozložení bočních větví lze pak snadno sledovat pomocí speciálního GPC zařízení s IR detektorem snímajícím koncentraci  $\text{CH}_3$  skupin. Po získání potřebných poznatků o vztahu mezi vnitřní strukturou a odolností proti SCG by proto mohla být tato metoda velmi efektivním nástrojem pro posouzení, zda připravený materiál splňuje požadované hodnoty SCG.

## TEORETICKÁ ČÁST

### 1.1 Polyethylen

Základní strukturální jednotkou polyethylenového (PE) řetězce je methylen  $-CH_2-$ , který tvoří lineární nasycený uhlovodíkový řetězec. Z hlediska názvosloví by se tedy polyethylen mohl nazývat polymethylen, avšak jako polymethylen se označuje polymer připravený kondenzací diazomethanu. Polymethylen má sice stejnou strukturu jako PE, na rozdíl od PE má ale takřka ideálně nevětvenou strukturu.

PE je spolu s PP v současné době nejrozšířenějším termoplastem. Jednou z jeho největších výhod oproti ostatním polymerům je nízká cena, která souvisí se snadnou výrobou výchozího monomeru (ethenu) – pyrolýzou ropných uhlovodíků. Dalšími výhodami je vynikající chemická odolnost, dobrá zpracovatelnost, zdravotní nezávadnost a v neposlední řadě i relativně nízká ekologická zátěž PE ve srovnání s halogenovanými polymery či fenoplasty. V současné době jsme schopni připravit širokou škálu polyethylenů lišících se hlavně v množství a velikosti bočních větví a molekulové hmotnosti. Míra a velikost bočních větví je klíčová pro krystalizační vlastnosti PE. Vyšší obsah krátkých větví snižuje obsah krystalické fáze a tedy i hustotu polymeru. Molekulová hmotnost PE a její distribuce je zase rozhodujícím faktorem pro tokové vlastnosti, které jsou důležité při zpracování polymeru.

Podle molekulové hmotnosti a hustoty rozlišujeme sedm typů PE od polyethylenů s velmi nízkou hustotou (ULDPE) až po HDPE s velmi vysokou molekulární hmotností (UHMW-HDPE), nepoužívanějšími jsou však 3 základní typy LDPE, HDPE a LLDPE. Základní charakteristické vlastnosti těchto typů jsou zapsány v tabulce 1 [3].

Tabulka 1: Přehled vlastností základních typů PE

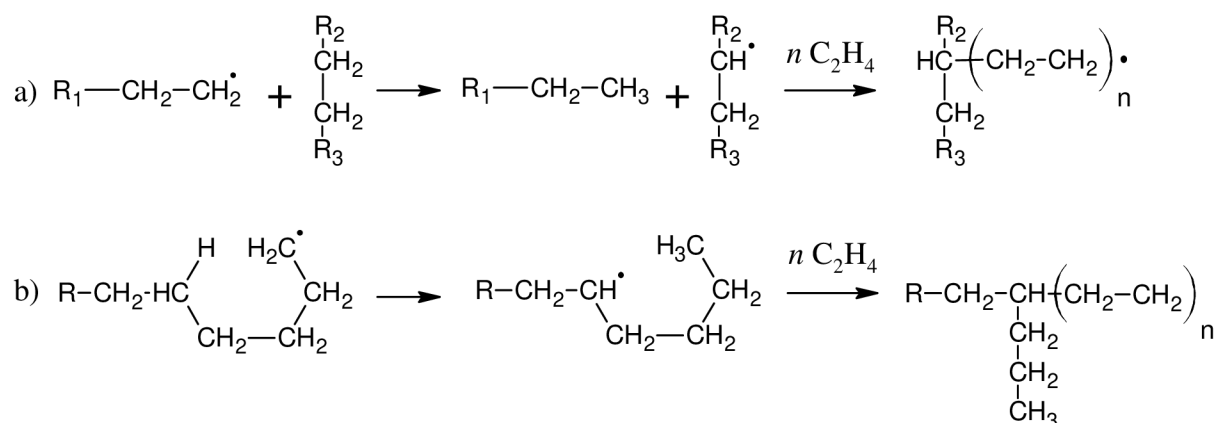
Vlastnost	LDPE	LLDPE	HDPE
Hustota, $g/cm^3$	0,915-0,935	0,910-0,925	$\geq 0,941$
Teplota tání, $^{\circ}C$	106-112	125	130-133
Pevnost v tahu, MPa	7-17	14-21	18-30
Prosloužení při přetržení, %	100-700	200-1200	100-1000
Modul pružnosti, MPa	410-800	250-340	690-1650
Tvrdość, Shore D	45-60	41-53	60-70

#### 1.1.1 LDPE

Nízkohustotní polyethylen LDPE, dříve označovaný též jako vysokotlaký, je nejstarším druhem PE. Jeho řetězce obsahují velké množství jak krátkých, tak dlouhých bočních větví, díky nimž je obsah krystalické fáze velmi nízký. Co se týče mechanických vlastností, z vybraných typů má nejnižší modul pružnosti a nejnižší pevnost. Je však velice houževnatý a má vynikající odolnost proti tvorbě trhlin pod napětím. LDPE se používá zejména na výrobu folií a elektroizolačních kabelů [3].

### 1.1.1.1 Výroba

Historie výroby LDPE sahá až do první poloviny 30. let minulého století, kdy byl poprvé syntetizován radikálovou polymerací pracovníky společnosti ICI při teplotě okolo 200 °C a tlaku 150 až 300 MPa. Jako iniciátor polymerace se nejdříve používal kyslík v koncentraci do 0,1%. Později se začaly používat různé organické iniciátory s vhodnou teplotou rozkladu. Dnes se při polymeraci LDPE používají různé směsi iniciátorů navržené tak, aby se při průchodu reaktorem postupně uvolňovaly radikály podle jednotlivých teplotních zón v reaktoru. Složení této směsi tedy závisí na použitém reaktoru (polymerace v autoklávu nebo v trubkovém reaktoru) a na teplotě reaktoru. Klíčovými iniciátory pro výrobu LDPE jsou však zejména následující peroxidy: terc-butylhydroperoxid, di-terc-butylperoxid, terc-butylperoxy-pivalát, terc-butylperneodekanoát, terc-butylperoxybenzoát. Při polymeraci za takto vysokých tlaků dochází v hojné míře k přenosu aktivního centra, a to buď k přenosu intermolekulárnímu nebo intramolekulárnímu. Při intermolekulárním přenosu dochází k přenosu aktivního centra z jedné molekuly na řetězec jiné molekuly (obrázek 1a). Důsledkem je pak vznik dlouhých bočních větví na hlavním řetězci PE. Intramolekulární přenos je přenos v rámci jedné molekuly a probíhá převážně mechanismem znázorněným na obrázku 1b za vzniku krátkých bočních větví.



Obrázek 1: Mechanismus vzniku bočních větví v LDPE a) dlouhých b) krátkých

### 1.1.2 LLDPE

Lineární nízkohustotní polyethylen LLDPE má relativně podobné vlastnosti a tedy i užití jako LDPE. Převážně se používá pro výrobu fólií, elektroizolačních kabelů a také různých vstříkovaných výrobků. V současné době jeho produkce pomalu stoupá na úkor LDPE. Jeho přední výhodou oproti LDPE je možnost vytváření širokého sortimentu polymerů s různou hustotou a indexem toku taveniny. Tento široký sortiment je pak možné tvořit jednoduše řízením obsahu kopolymeru, volbou vhodného katalyzátoru a podmínek polymerace.

#### 1.1.2.1 Výroba

LLDPE se vyrábí stejně jako HDPE pomocí Ziegler-Nattových, metallocenových a chromových katalyzátorů (viz kapitola 2.1.3.1 – výroba HDPE). Při polymeraci se však spolu s ethylenem kopolymeruje vyšší alken, což vede ke vzniku krátkých bočních větví. Rozdílné vlastnosti oproti HDPE jsou způsobeny nízkým obsahem krystalické fáze z důvodu

velkého obsahu bočních větví, které znesnadňují krystalizaci. Řízením množství kopolymeru lze tedy řídit hustotu polymeru a tím i některé užité vlastnosti (tabulka 2). Stejně jako HDPE lze provádět polymeraci v roztoku, suspenzi nebo v plynné fázi.

*Tabulka 2: Vliv změny hustoty, indexu toku a stupně polydisperzity na užité vlastnosti lineárních polyethylenů HDPE a LLDPE (+ růst, – pokles, 0 bez vlivu) [3]*

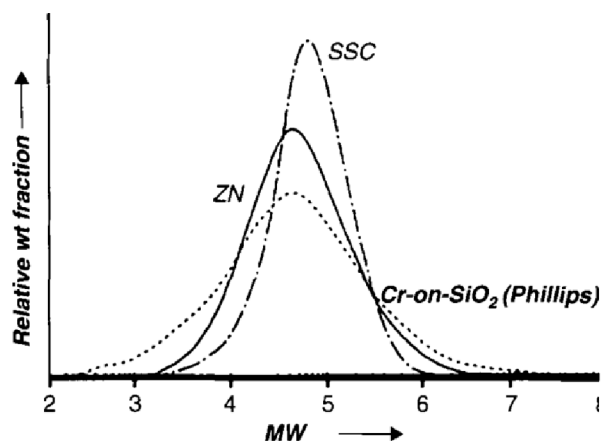
Vlastnost	Žádoucí tendence	Potřebná změna		
		Hustoty	Indexu toku taveniny	Stupně polydisperzity
Tuhost	+	+	0	0
Tvrdość	+	+	0	0
Teplota měknutí	+	+	0	0
Mez pevnosti v tahu	+	+	–	0
Tažnost	+	–	–	0
Rázová houževnatost	+	–	–	–
Teplota křehnutí	–	–	–	+
Permeabilita	–	+	0	0
Chemická odolnost	+	+	0	0
Odolnost proti tvorbě trhlin pod napětím	+	–	–	+

### 1.1.3 HDPE

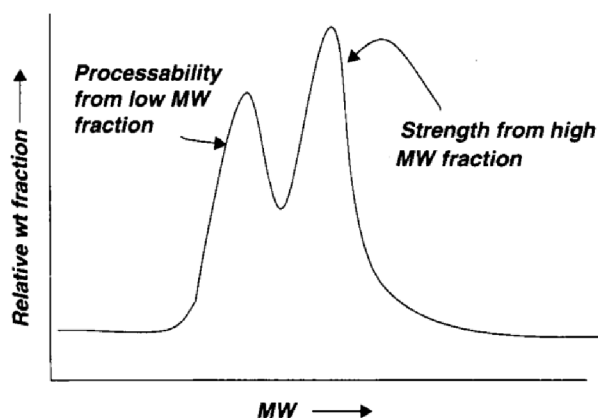
V dnešní době je nejpoužívanějším PE, a to zejména kvůli jeho dobrým mechanickým vlastnostem. Oproti LDPE a LLDPE má HDPE méně větvenou strukturu, která snadno krystaluje. Zvýšený podíl krystalické fáze přináší zvýšení modulu pružnosti a pevnosti (tabulka 1). Ve srovnání s nízkohustotními PE má však nižší houževnatost a odolnost proti vzniku trhlin pod napětím. Díky zvýšenému obsahu krystalické fáze má také zhoršené optické vlastnosti. HDPE je používán především v obalové technice pro výrobu lahví, barelů a folií vyráběných především vyfukováním. Kromě vyfukování se HDPE ve velké míře zpracovává také vstřikováním, kdy se z něj vyrábějí různé otevřené nádoby, jako jsou kbelíky, kontejnery a další [4]. Další významnou oblastí použití HDPE je stavebnictví. Zde se používá zejména na výrobu vytlačovaných výrobků, jako jsou potrubní systémy a geomembrány. Pro výrobu trubek se používají speciální trubkové materiály s dlouhou životností a vysokou odolností proti vzniku trhlin pod napětím. Této odolnosti se dosahuje vytvořením materiálů, které mají bimodální rozložení molekulových hmotností, tj. obsahují nízkomolekulární a vysokomolekulární frakci (obrázek 3), kde nízkomolekulární podíl zajišťuje dobrou zpracovatelnost a vysokomolekulární podíl zase dobré mechanické vlastnosti. Bimodální materiály není možné připravit jednoduše smísením dvou HDPE s různými indexy toku, ale

pouze přímo při polymeraci použitím speciálního katalyzátoru produkujícího bimodální HDPE, nebo pomocí dvoureaktorového systému, kde každý reaktor má jiné polymerační podmínky [5].

Trubkové materiály se podle normy ČSN EN 12201 řadí do několika tříd, například PE 40, PE 80, PE 100, kde číslo udává minimální zatížení, které materiál snese bez porušení po dobu 50 let při 20 °C. Např. materiál PE 40 je vhodný pro potrubí s maximálním zatížením stěny 4,0 MPa (tlak MRS – minimum required strength) [1]. Pro zajištění životnosti potrubí musí materiály z jednotlivých tříd splňovat určitou odolnost proti vzniku a šíření trhlin pod napětím, mít hodnoty času do lomu FNCT či PENT v požadovaném intervalu.



Obrázek 2: Typické rozložení molekulových hmotností jednotlivých katalyzátorů



Obrázek 3: Bimodální rozložení molekulových hmotností

### 1.1.3.1 Výroba

Vysokohustotní polyethylen HDPE mohl být poprvé syntetizován až pomocí Ziegler-Nattových koordinačních katalyzátorů v 50. letech. Do té doby bylo možné polymerovat pouze LDPE radikálovým mechanismem za obecně vysokých teplot a tlaků. Ziegler-Nattovy katalyzátory, stejně jako ostatní používané katalyzátory pro výrobu HDPE, snižují aktivační energii polymerace a umožňují její průběh za nižších teplot a mnohem nižšího tlaku (do 8 MPa). Polymer připravený polymerací ethyleny pomocí těchto katalyzátorů je lineární s obsahem pouze krátkých bočních větví. Tyto větve na řetězci je možné vytvořit přidáním vyššího alkenu jako komonomeru nejčastěji 1-butenu či 1-hexenu.



## Ziegler-Nattovy katalyzátory

Ziegler-Nattovy (ZN) katalyzátory jsou obecně definovány jako katalyzátory vzniklé kombinací sloučeniny přechodného kovu s organokovovou sloučeninou z 1., 2. nebo 13. skupiny (kokatalyzátoru). Na základě rozpustnosti je můžeme dělit na dvě základní skupiny: (i) Heterogenní katalyzátory – (nerozpustné), tyto katalyzátory dominují v průmyslu a jsou na bázi sloučenin titanu obvykle v kombinaci s organo-hlinitými sloučeninami, jako například triethylaluminium, (ii) Homogenní katalyzátory – do této skupiny patří katalyzátory na bázi komplexních sloučenin, nejčastěji Ti a Zr. Obvykle jsou používány s různými organo-hlinitými kokatalyzátory, nejčastěji methylaluminoxanem MAO, a lze je dále dělit na metallocenové katalyzátory obsahující cyklopentadienyl, jako ligand, a katalyzátory mající organický ligand založený obecně na jiné bázi, než je cyklopentadienyl [6].

Výhodou homogenních katalyzátorů je, že všechna jeho aktivní centra mají velmi podobnou reaktivitu, čímž vytváří polymer s užší distribucí molekulových hmotností (MWD) a distribučním koeficientem  $PDI = M_w/M_n$  běžně okolo 2-4, na rozdíl od heterogenních katalyzátorů, u kterých je reaktivita aktivních center dána pozicí na nosiči (aktivní centra na hranách jsou aktivnější), MWD běžně okolo 6. Typické rozložení molekulových hmotností jednotlivých katalyzátorů je znázorněno na obrázku 2.

### *Heterogenní*

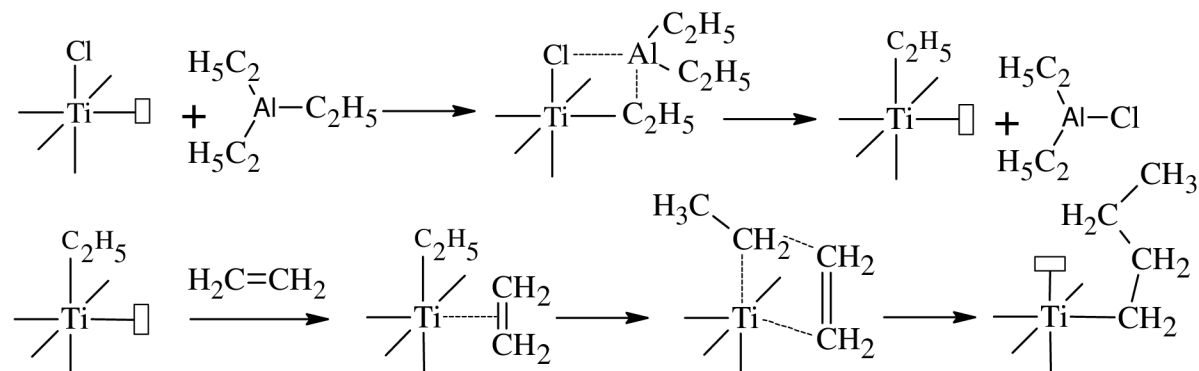
První ZN katalyzátory byly heterogenní a obsahovaly  $TiCl_4$  jako katalyzátor a jako kokatalyzátor se nejčastěji používal diethylaluminium chlorid (DEAC). Vzájemnou reakcí vzniká výrazně zbarvený, krystalický  $TiCl_3$ . Jeho barva pak závisí na vzniklé krystalické struktuře.  $TiCl_3$  může existovat ve čtyřech krystalických modifikacích  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\beta$  a  $\delta$ , ve kterých má atom Ti vždy koordinační sféru ve tvaru oktaedru. Hnědě zbarvená je lineární  $\beta$  struktura, fialové jsou vrstevnaté struktury  $\alpha$ ,  $\gamma$  a  $\delta$ . Aktivita takových bez nosičových katalyzátorů byla relativně nízká (500 – 1000 g PE /g katalyzátoru). Kvůli nízké aktivitě vyžadoval vzniklý PE dodatečné odstranění zbytků katalyzátoru.

Výrazné zvýšení aktivity (cca 5000 g PE /g katalyzátorů) nastalo při použití nosičových systémů na bázi hořečnatých sloučenin v druhé polovině 70. let. Nejvhodnějším a nejpoužívanějším nosičem se stal  $MgCl_2$ , který má podobnou krystalickou strukturu jako  $TiCl_3$ . Tyto nosiče založené na  $MgCl_2$  se připravují reakcí dialkylmagnesia, nejčastěji butylethylmagnesia, s organickými nebo i anorganickými sloučeninami obsahujícími chlor. Účinnými kokatalyzátory pro nosičové systémy se ukázaly být trialkylalumináty, jako je například triethylaluminium (TEAL), triisobutylaluminium (TIBAL), trimethylaluminium (TMAL). Nejpoužívanějším je však TEAL kvůli jeho nízké ceně a vysoké účinnosti.

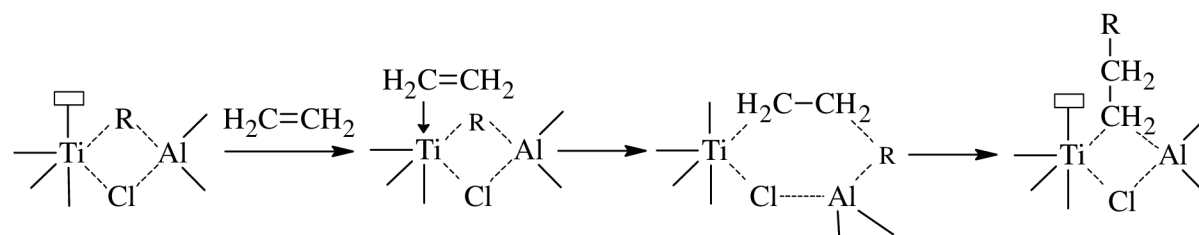
Přesný mechanismus katalýzy ZN katalyzátorů není doposud objasněn, avšak bylo navrženo mnoho modelů popisujících vznik aktivního centra a následný růst řetězce polymeru. Jedním z uznávaných modelů je Cossee-Arlmanův model monometalického aktivního centra. Ten předpokládá vytvoření alkyltitanium chloridu (obrázek 4), který je katalyticky aktivní. Kokatalyzátor podle tohoto modelu funguje pouze jako redukční činidlo pro vytvoření aktivního centra a na samotné katalýze se nepodílí. Dalším modelem je bimetalický model (obrázek 5) předpokládající vytvoření komplexu obsahující Ti a Al stejně

jako v monometalickém mechanismu. Tento komplex je však stabilní a způsobuje katalýzu polymerace.

Terminace rostoucího řetězce nastává primárně vlivem přenosu aktivního centra. Ten může nastat vlivem reakce s kokatalyzátorem, čehož se dříve využívalo pro snižování molekulové hmotnosti polymeru. V dnešní době se však pro tyto účely používá převážně vodík, který velmi ochotně reaguje s aktivními centry. Výsledkem přenosu vodíkem je nasycený polymerní řetězec a hydrid katalyzátoru, který dále reaguje s ethylenem a vytváří další polymerní řetězec. Při přenosu ethylenem, který se také při polymeracích uplatňuje, vzniká na konci řetězce na rozdíl od přenosu vodíkem dvojná vazba [5].



Obrázek 4: Mechanismus vzniku monometalického centra



Obrázek 5: Mechanismus vzniku bimetalického centra

### Homogenní

Homogenní ZN katalyzátory jsou nejmladší skupinou katalyzátorů používaných pro polymerace PE a lze s nimi připravit PE s velmi širokým rozsahem hustot 0,80-0,97 g/cm<sup>3</sup>. Tyto katalyzátory totiž mohou jako jediné vytvářet kopolymery ethylenu s vyššími alkeny při koncentraci kopolymery až do 50 %, kdy vzniká plně amorfni VLDPE s velmi nízkou hustotou. Další jejich výhodou oproti heterogenním katalyzátorům je, že při kopolymeraci se komonomer díky stejně reaktivním aktivním centrům kopolymeruje rovnoměrně do všech molekulových hmotností. To má za následek efektivnější využití kopolymery, k dosažení stejné hustoty stačí cca poloviční množství ve srovnání s klasickými ZN katalyzátory, které kopolymerují komonomer více do nižších molekulových hmotností (obrázek 6) [7].

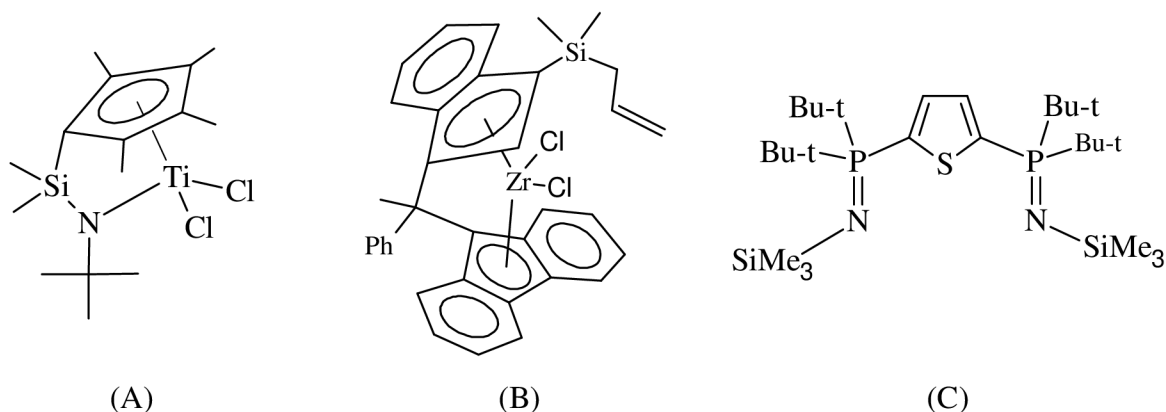
Ti/Mg Ziegler (A)

Zr/MAO Single-Site(B)



Obrázek 6: Schematické znázornění distribuce bočních větví pro ZN katalyzátory heterogenní (A) a homogenní (B)[7]

Homogenní ZN katalyzátory lze dále dělit do dvou základních skupin na metallocenové a katalyzátory mající ligand založený na jiné bázi. První metallocenové katalyzátory byly připraveny již v 50. letech s použitím bis(cyklopentadienyl)titanium dichloridu ( $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ ) a DEAC, avšak jejich aktivita byla velmi malá [8]. V 70. letech Brestov zjistil, že přidavek vody do systému  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  s kokatalyzátorem dimethylaluminium chloridem (DMAC) výrazně zvyšuje aktivitu [9]. Na jeho práci navázal Kaminsky, který v druhé polovině 70. let objevil vysoce aktivní metallocenové katalyzátory (aktivita až  $10^7$  g PE/g Zr/h) skládající se z  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  a MAO jako kokatalyzátoru [10]. Nedlouho poté bylo zjištěno, že modifikací cyklopentadienyly lze řídit reaktivitu katalyzátoru a tím i molekulovou hmotnost vznikajícího polymeru. V 90. letech byly objeveny ansa-metallocenové katalyzátory s navzájem chemicky vázanými cyklopentadienylovými skupinami a také homogenní katalyzátory založené na iontu přechodného kovu a ligandu obsahujícím heteroatom. Jako kokatalyzátory se nejčastěji používaly MAO a  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ . Na základě těchto poznatků pak vzniklo mnoho technologií pro průmyslovou výrobu PE, jako je například CGC systém od Dow Chemical Company, technologie společností Chevron Phillips Chemical Company a Nova Chemical. Jejich katalyzátory jsou znázorněny na obrázku 7 [7].



Obrázek 7: Katalyzátory používané pro výrobu PE od společností: (A) Dow Chemical Compeny (B)Chevron Phillips Chemical Compeny (C) Nova Chemical International S.A.

## Chromové katalyzátory

### Chromoxidové katalyzátory

Přibližně ve stejné době jako Ziegler-Nattovy katalyzátory, byly objeveny i chromoxidové katalyzátory umožňující polymeraci PE při tlacích do 7 MPa. První katalyzátory typu Cr/SiO<sub>2</sub> byly patentovány již roku 1958 společností Phillips Petroleum [11]. V dnešní době existují čtyři generace těchto Phillips katalyzátorů (tabulka 3), pomocí nichž se polymeruje přibližně polovina z celosvětové produkce PE. Jejich výhodou je především jejich variabilita a jednoduchost. Pomocí nich můžeme připravit více než 50 typů HDPE a LLDPE. Další výhodou je, že tento systém nevyžaduje žádné další aktivátory, jako je tomu u Ziegler-Nattových katalyzátorů a aktivita je dostatečně vysoká, takže proces nevyžaduje ani odstraňování zbytků katalyzátoru. I přestože jsou tyto katalyzátory známy více jak 50 let, jejich přesný mechanismus katalýzy není doposud objasněn. Důležitým faktorem, který ovlivňuje aktivitu katalyzátoru, je příprava a složení amorfního nosiče. Samotný nosič totiž neslouží pouze jako nosné medium pro aktivní centra katalyzátoru, ale spolu s atomem chromu, který je chemicky navázán na povrch nosiče, aktivní centrum vytváří [12]. Přibližně ve stejné době jako chromoxidové katalyzátory byly objeveny i molybdenové katalyzátory, které mají podobné vlastnosti, avšak nejsou příliš rozšířeny a jejich průmyslové využití je velmi malé.

Tabulka 3: Vývoj Philips katalyzátorů [5]

Generace	Rok	Charakteristika
První	1955	Chrom na silice, po indukční periodě vytváří vysokomolekulární polymer s relativně širokou MWD
Druhá	1975	Tetraisopropyl titanátem (TIPT) modifikované nosiče, vytváří polymer s nižší molekulovou hmotností s širší MWD
Třetí	1983	Triethylboran (TEB) jako kokatalyzátor pro redukci katalyzátoru, produkuje polymer s širší distribucí
Čtvrtá	1990	Fosforečnan hlinitý, alumina nebo silika-alumina použita jako nosič, PE s bimodální MWD, vodík je významným přenašečem, na rozdíl od ostatních Phillips katalyzátorů

Příprava chromoxidových katalyzátorů se skládá z několika základních kroků: nanesení chromu na nosič, aktivace a redukce katalyzátoru. První fáze nanesení sloučeniny chromu na siliku se provádí nejčastěji z roztoku odpařením rozpouštědla obsahujícím vhodnou sloučeninu chromu. Ta může být anorganického i organického původu a chrom v ní může mít oxidační číslo III nebo VI. Vhodnými sloučeninami jsou například octan chromitý, dusičnan chromitý nebo chroman amonný.

Další fází je aktivace katalyzátoru v oxidační atmosféře při zvýšené teplotě 300-900 °C. Při aktivaci dochází k oxidaci Cr<sup>III</sup> na Cr<sup>VI</sup> a následné chemisorpci chromátu na povrch siliky místo silanolových SiOH skupin a vytvoření silyl monochromátu nebo silyl dichromátu (obrázek 8). Při vyšší teplotě také dochází k dehydrataci povrchu siliky, což je velice důležité

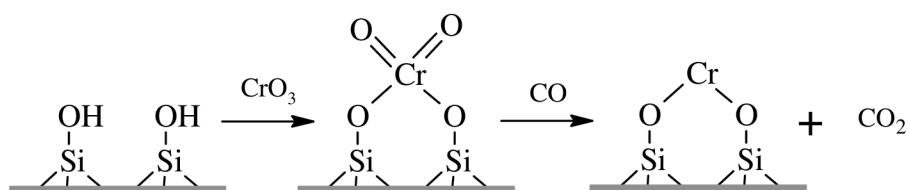
proces určující aktivitu katalyzátoru a vlastnosti připraveného polymeru. Při dehydrataci se odštěpují OH skupiny z povrchu siliky, což určuje výslednou hustotu navázaných chromátových skupin. Při nízké teplotě aktivace, tj. vysoké hustotě hydroxylových skupin, dochází k deaktivaci vlivem vzájemných interakcí. Příliš vysoká teplota aktivace zase vede k snížení porosity nosiče, která je klíčovým prekursorem pro vysokou aktivitu. Při polymeraci vzniká v pórech polymer, který je po jisté době zaplní a způsobí vnitřní pnutí v nosiči. V případě malých pórů tím polymerace končí. V případě velkých pórů dochází vlivem tlaku polymeru k postupné fragmentaci nosiče až na velmi malé částice o průměru okolo 0,01-1  $\mu\text{m}$ , na kterých může dále probíhat polymerace. Proto je velmi důležité, aby měl nosič krom velkého vnitřního povrchu  $>300 \text{ m}^2/\text{g}$  i dostatečně velký průměr pórů  $>100 \text{ \AA}$ .

Posledním krokem k vytvoření aktivního katalyzátoru je redukce chromu z oxidačního stavu VI do katalyticky aktivního stavu II. Tuto redukci je možné provést předem pomocí organokovových sloučenin, případně za zvýšené teploty pomocí redukčních plynů, jako je NO, CO nebo přímo při polymeraci reakcí s ethylenem či jiným alkenem. Výhodou předem redukováných katalyzátorů je snížení nebo úplné odstranění induční periody tj. fáze, během níž se katalyzátor redukuje, ale samotná polymerace ještě neprobíhá. Délka indukční periody závisí na teplotě, ale při běžných podmínkách může trvat v některých případech i více než hodinu.

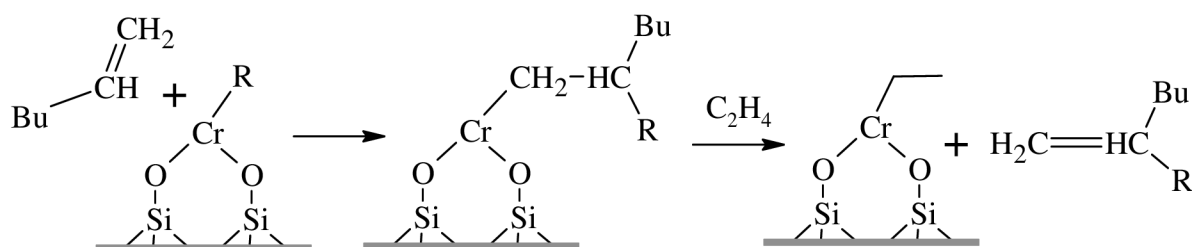
Typická široká MWD, pro chromoxidové katalyzátory první generace běžně v rozmezí 6-20 (obrázek 2), je způsobena velkým počtem rozdílných aktivních center produkujících polymer s rozdílnou délkou řetězců. Mezi vnější faktory ovlivňující reaktivitu aktivního centra patří úhel a délka vazeb chromu, množství a vzdálenost nejbližších oxidových nebo hydroxidových ligandů. To je do značné míry ovlivněno teplotou aktivace tj. stupněm dehydratace povrchu nosiče. Se zvyšující se teplotou aktivace se zužuje MWD a snižuje střední molekulová hmotnost polymeru. Zásadní vliv na výsledný polymer má také složení nosiče a způsob redukce. Modifikované nosiče 2. generace, obsahující siliku s přísadkou  $\text{TiO}_2$ , rozšiřují MWD jako i nosiče 4. generace skládající se z aluminu s obsahem fosforečnanu hlinitého nebo siliky pro Philips katalyzátory dosahující koeficientu polydisperzity vyššího než 50. Důvodem tohoto rozšíření MWD je přítomnost cizích atomů, na kterých se po navázání chromu vytvoří různě reaktivní centra. Podobně tak i katalyzátory redukováné organokovovými sloučeninami mají širší molekulovou distribuci než katalyzátory neredukované. Důvod rozšíření MWD redukováných katalyzátorů je však jiný. Použitím vysoce reaktivního organokovu dochází k redukci i těch aktivních míst, kterých by při redukci alkenem vzniklo velmi málo, nebo by vůbec nevznikly. Tyto těžce redukovatelné, málo reaktivní aktivní centra produkují vysokomolekulární řetězce, a proto lze u takto redukováných katalyzátorů pozorovat nárůst vysokomolekulární frakce.

Molekulová hmotnost polymeru je, podobně jako u Ziegler-Nattových katalyzátorů, ovlivněna přenosem. Vodík v tomto systému funguje také jako přenašeč, avšak jeho vliv závisí na použitém nosiči. Zatímco katalyzátory Cr/alumina jsou na vodík relativně citlivé a molekulovou hmotnost pomocí vodíku lze řídit, Cr/silika katalyzátory jsou k vodíku relativně inertní a patrný vliv vodíku na přenos nastává až při vysokých koncentracích  $\text{H}_2$ . Častější a více uplatňovaný je přenos monomerem, případně komonomerem. Při přenosu

vodíkem vzniká nasycený uhlovodík, kdežto při přenosu ethylenem vzniká na konci řetězce vinylová vazba a při přenosu komonomerem trans-vinylénová či vinylidenová vazba (obrázek 9). V Cr/silika systému lze molekulovou hmotnost řídit hlavně teplotou aktivace a částečně také podmínkami polymerace, jako je teplota a koncentrace ethyleny. [13]



Obrázek 8: Schéma vzniku silyl monochromátu na povrch siliky a jeho redukce

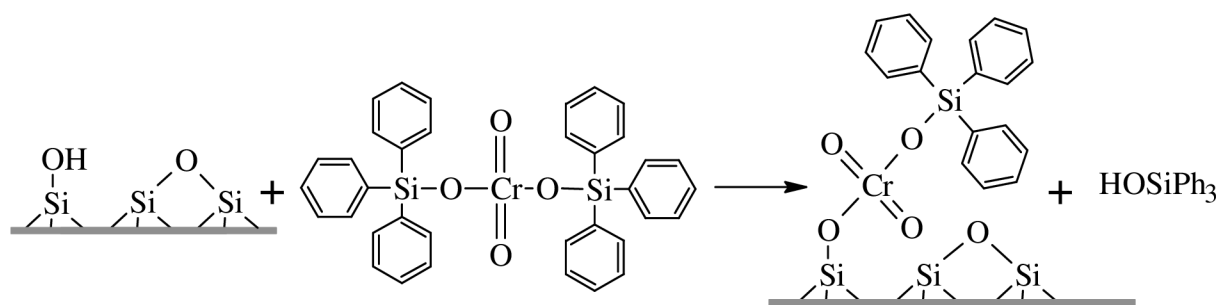


Obrázek 9: Schéma přenosu 1-hexenem

### Katalyzátory na bázi silylchromátu

Dalším typem chromových katalyzátorů jsou katalyzátory na bázi silylchromátu patentované společností Union Carbide v 70. letech. Hlavním rozdílem od Philips katalyzátoru je struktura aktivních center těchto katalyzátorů. Silyl chromátové katalyzátory se totiž připravují chemisorpcí organochromátové sloučeniny (nejčastěji bis(trifenylsilyl)chromátu) na již předem aktivovanou siliku, čímž vzniká kromě silyl monochromátu i organosilyl chromátová struktura (obrázek 10), která se poté redukuje do oxidačního stavu  $\text{Cr}^{2+}$ . Neredukovaný katalyzátor vykazuje velmi malou aktivitu, a proto se redukce těchto katalyzátorů provádí organohlinitými sloučeninami, jako je například trialkyl aluminium a dialkyl aluminium alkoxidu [14].

Tyto katalyzátory produkují polymer s ještě širší MWD než klasické Philips katalyzátory Cr/silika, a to kvůli vzniku více typů reaktivních center. Stejně jako chromoxidové katalyzátory Cr/silika i tyto silylchromátové katalyzátory mají velmi malou citlivost na přenos vodíkem (přítomností  $\text{H}_2$  lze zvýšit index toku v rozsahu o 0,1-0,2 původní hodnoty). Jejich přední výhodou však je možnost řízení molekulové hmotnosti na základě množství a typu použitého redukčního činidla. Preferovaným redukčním činidlem je diethyl aluminium epoxide (DEALE), který efektivně snižuje molekulovou hmotnost polymeru, avšak znesnadňuje zabudování kopolymeru do polymeru. Dalším faktorem určujícím molekulovou hmotnost je, stejně jako u Philips katalyzátorů, teplota aktivace a teplota polymerace [15].



Obrázek 10: Schéma chemisorpce bis(trifenylsilyl)chromátu na povrch siliky a jeho následná redukce

## 1.2 Mechanismy porušování polyethylenu

Při zatížení polyethylenu v tahu může dojít buď k houževnatému, nebo křehkému lomu. Houževnatý lom se z makroskopického pohledu vyznačuje vznikem pozorovatelné plastické deformace (vznik krčku), kdežto křehký lom nastává náhle bez pozorovatelných změn.

### 1.2.1 Houževnatý lom

Vznik houževnatého lomu je spojen s makroskopickou mezí kluzu tělesa a vyznačuje se velkou plastickou zónou srovnatelnou s rozměry tělesa. Při překročení meze kluzu dochází vlivem relativně malého gradientu napětí k relativně velkému prodloužení tělesa. V této fázi dochází vlivem působícího napětí k plastické deformaci amorfnní oblasti a orientaci lamel ve směru deformace, což způsobuje typické zbledání polymeru v místě deformace. Po dosažení určitého mezního prodloužení, při kterém amorfnní fáze dosáhne maximální možné deformace, dochází k deformačnímu zpevnění materiálu. V této etapě již nelze amorfnní fázi více deformovat, a proto další deformace způsobí lámání lamel a porušování vazebných molekul (tie molecules) [16].

Houževnatý lom však může nastat i při zatížení nižším, než je mez kluzu tělesa. Vlivem visko-elastických vlastností polymerů dochází i při napětích pod mezí kluzu k trvalé plastické deformaci vedoucí po určitém čase k lomu. Tento jev označujeme jako kríp.

### 1.2.2 Křehký lom

Během křehkého lomu dochází na rozdíl od houževnatého lomu pouze k velmi malé deformaci, kterou pouhým okem nelze pozorovat. Křehký lom může v HDPE běžně nastat při velmi rychlé deformaci (nárazu) nebo vlivem dlouhodobého působení nízkého napětí. Oba tyto způsoby vedou k lomu s relativně hladkým povrchem a na první pohled se mohou jevit podobné, avšak jejich mechanismus je odlišný. Při nárazu se trhlinka šíří mechanismem rychlého růstu trhliny označovaným jako RCP - rapid crack propagation – s rychlostí růstu trhliny velmi blízké rychlosti zvuku, zatímco při dlouhodobém působení nízkého napětí dochází k vzniku trhliny mechanismem pomalého růstu trhliny SCG – slow crack grow. I podmínky, za kterých oba typy nastávají, jsou jiné. Zatímco SCG nastává snáze za vyšších teplot a nízkém zatížení, RCP naopak při nižších teplotách a vysokém zatížení.

Dalším faktorem, který výrazně ovlivňuje tvorbu křehkého lomu, je degradace polymeru. Degradovaný polymer ztrácí své původní mechanické vlastnosti, snižuje se tažnost, mez pevnosti, polymer křehne. Degradovaný polymer se pak stává mnohem náchylnějším ke vzniku křehkého lomu a k jeho porušení pak dochází i vlivem relativně malého napětí [17].

### 1.2.3 Mechanismus porušování SCG

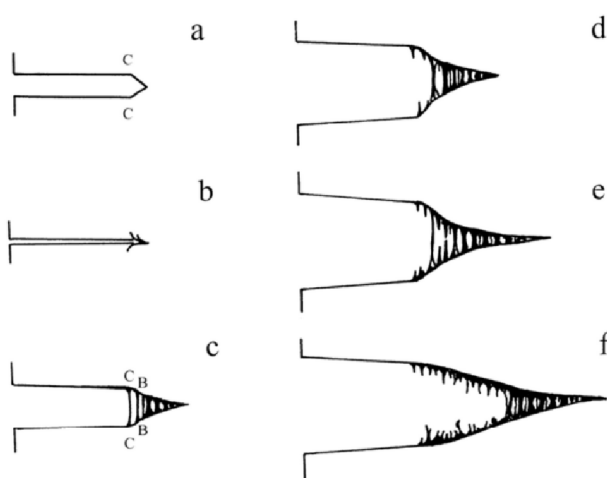
Tento dlouhodobý proces nastává za podmínek rovinné deformace a obsahuje dvě hlavní fáze – iniciaci trhliny a proces pomalého růstu trhliny. Trhlinka je vždy iniciována v oblasti koncentrace napětí poblíž povrchové praskliny či mikrotrhliny, kde v amorfnní fázi dojde vlivem zvýšeného lokálního napětí k vytvoření mikrostruktury obsahující mikrofibrily označované jako vlasová trhlinka (craze) (obrázek 11 a, b, c). Na čele této trhliny je relativně malá plastická zóna, ve které se formuje fibrilární struktura [18, 19].



Při procesu růstu trhliny se jednotlivé fibrily postupně porušují vlivem působícího napětí, čelo trhliny se pomalu posunuje kolmo na směr působení napětí směrem do polymeru a velikost trhliny se zvětšuje. Tento proces je schematicky znázorněn na obrázku 11 d, e, f. Po určitém čase se trhlina rozšíří takřka po celém průřezu tělesa a dojde k lomu. Huang a Brown [20] odvodili rovnici pro čas do lomu pro lineární HDPE:

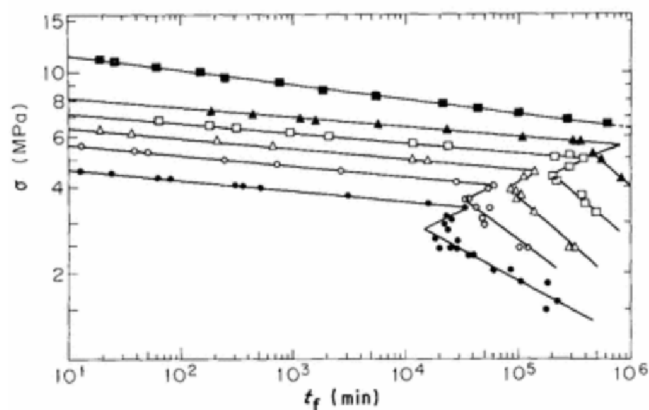
$$t = RK^{-n} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (1)$$

kde je  $R$  charakterizuje odolnost materiálu proti SCG,  $K$  je faktor intenzity napětí a  $Q$  aktivační energie procesu závisící na podmínkách a daném materiálu.



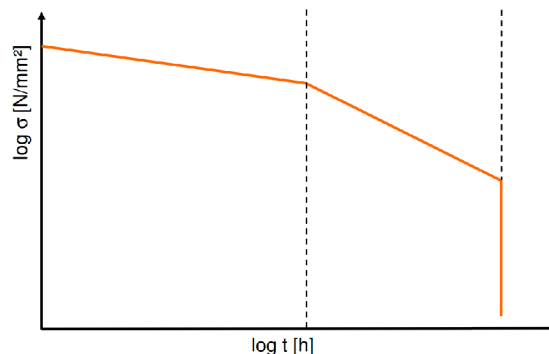
Obrázek 11: Schematické znázornění vzniku a růstu vlasové trhliny [19]

Rozhodujícím faktorem určujícím, zdali dojde ke křehkému porušení SCG nebo k houževnatému lomu, je velikost působícího napětí a teplota. Podle Lu a Browna [21] kríp nastává vždy, ovšem při nízkých napětích, obecně nižších jak cca polovina meze kluzu, není řídicím dějem. Při tomto napětí se stává řídicím dějem určujícím dobu do lomu pomalý růst trhliny (SCG) vedoucí ke křehkému porušení. Závislost působícího napětí na logaritmu času do lomu je zobrazena na obrázku 12. Z křivek pro různé teploty je vidět, že při překročení určitého napětí dochází ke změně směrnice přímky, a tedy ke změně mechanismu porušení. Z druhé strany je mechanismus SCG omezen degradací polymeru, která po určité době způsobí celkové zkřehnutí polymeru a vznik trhlin při takřka jakémkoli napětí. To se projeví další prudkou změnou směrnice této závislosti (obrázek 13).



■ RT, ▲ 42°C, □ 50°C, △ 60°C, ○ 70°C, ● 80°C).

Obrázek 12: Závislost času do lomu na aplikovaném napětí [21]



Obrázek 13: Schematické znázornění jednotlivých mechanismů určujících lom

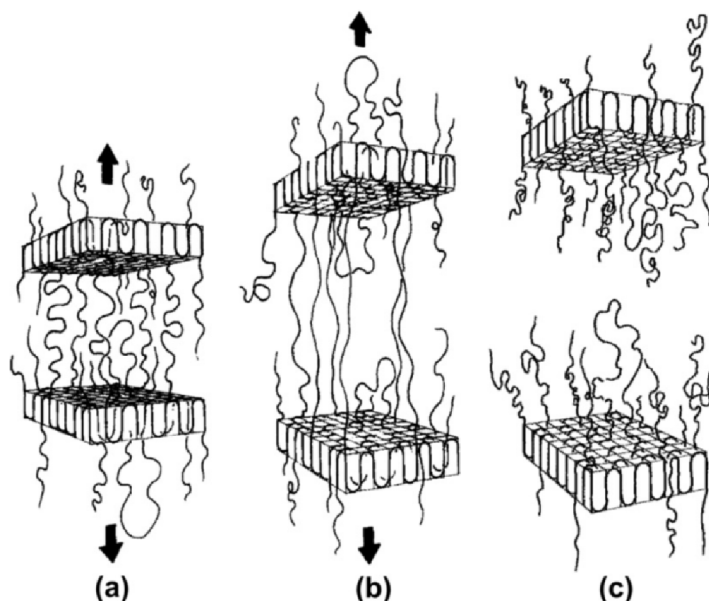
### 1.2.4 Vztah mezi vnitřní strukturou HDPE a odolností proti šíření trhliny SCG

Jak již bylo řečeno, rychlost růstu trhliny SCG je dána rychlostí porušování jednotlivých mikrofibril. Podle Lustigera a Markhama [22] hraje při tomto porušování velmi důležitou roli koncentrace vazebných molekul. Podle navrženého modelu znázorněného na obrázku 14 (a-b) dochází vlivem působícího napětí k postupnému vyplétání vazebných molekul z krystalů, což vede k postupnému natahování mikrofibril. S postupem času se tak mikrofibrily protahují, až při určité hranici dojde k přetržení zbývajících vazebných molekul a zároveň i celkovému porušení mikrofibrily (obrázek 14 (c)). Stejně jako vazebné molekuly se chovají i zapleteniny, které se nemohou rozplést bez jejich porušení nebo porušení krystalu. Hustota vazebných molekul tedy hraje důležitou roli, protože rychlost porušování závisí na napětí působící na molekuly, a to je nepřímo úměrné jejich koncentraci.

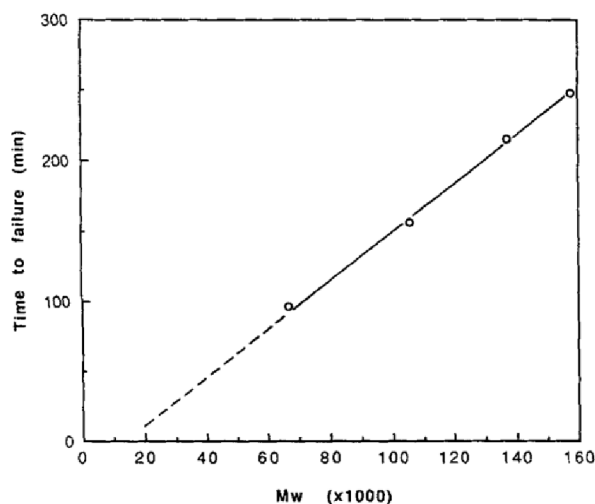
Podle Huanga a Browna [23] se může jako vazebná molekula uplatnit pouze molekula, která je větší, než je mezilamelární vzdálenost. Pro pomalu chlazený HDPE s mezilamelární vzdáleností  $L = 27$  nm byla vypočítána tato velikost kritické molekulové hmotnosti  $M_c = 18\,000$  g/mol, což dobře koreluje s experimentálními poznatky a závislostí času do lomu PENT na molekulové hmotnosti pro PE homopolymer (obrázek 15). Při molekulové hmotnosti nižší než 18 000 dochází k lomu takřka okamžitě po zatížení [24]. Hustota vazebných molekul tedy závisí na molekulové hmotnosti a lze ji charakterizovat pravděpodobností  $P$ , tj. pravděpodobností, s jakou mohou molekuly z taveniny tvořit vazebné molekuly:

$$P = \frac{1}{3} \frac{\int_L^\infty r^2 \exp(-b^2 r^2) dr}{\int_0^\infty \exp(-b^2 r^2) dr}, \quad (2)$$

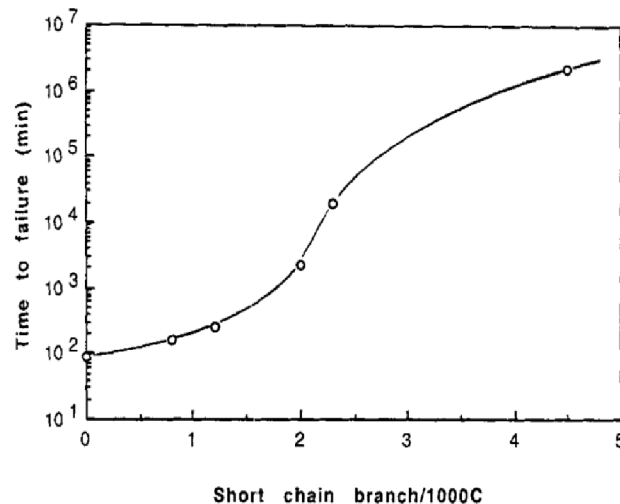
kde  $b^2 = (2/3)\overline{r^2}$ , kde  $\overline{r^2} = Dnl^2$  a  $L = 2L_c + L_a$ , kde  $L_c$  je tloušťka lamely a  $L_a$  je tloušťka amorfni vrstvy.



Obrázek 14: Schematické znázornění porušování mikrofibril



Obrázek 15: Závislost času do lomu PENT na molekulové hmotnosti HDPE [24]



Obrázek 16: Závislost času do lomu PENT na množství bočních větví HDPE [24]

Dalším parametrem, který velmi významně ovlivňuje odolnost proti šíření SCG, je obsah, distribuce a délka SCB. HDPE vytvořený homopolymerací ethylenu má lineární, takřka nevětvené řetězce, které velmi dobře krystalují a mohou být prakticky celé součástí jednoho krystalu. Přidáním vyššího alkeny (nejčastěji 1-buten, 1-hexen) jako kopolymeru vzniknou na řetězci krátké větve, které narušují pravidelnou strukturu polymeru. Část řetězce obsahující tuto krátkou větev nemůže být zakomponována do krystalické fáze a je vytlačena ven z krystalu. Řetězce zasahující do amorfní oblasti pak zvyšují hustotu zapletenin a vazebných molekul, čímž také dochází k poklesu celkové hustoty polymeru.

Obecně platí, že delší boční větve mají větší efekt na odolnost proti SCG než kratší větve. Efekt délky bočních větví ukazuje tabulka 4, ve které jsou hodnoty času do lomu při bell testu pro kopolymer HDPE se stejným indexem toku MI a stejnou hustotou. Z hodnot ESCR je vidět, že nejvyšší nárůst odolnosti je mezi kopolymery propylenu až 1-hexenu. Delší větve již

nemají tak výrazný efekt, navíc jsou jejich monomery mnohem méně reaktivní a obtížněji kopolymerují [13]. Vliv obsahu bočních větví na dobu do lomu PENT kopolymeru ethylenhexen popisuje Huang a Braun [24]. Při použití vzorků HDPE se stejnou molekulovou hmotností a jiným množstvím kopolymeru získali závislost času do lomu na počtu SCB zobrazenou na obrázku 16.

Tabulka 4: Efekt délky bočních větví [13]

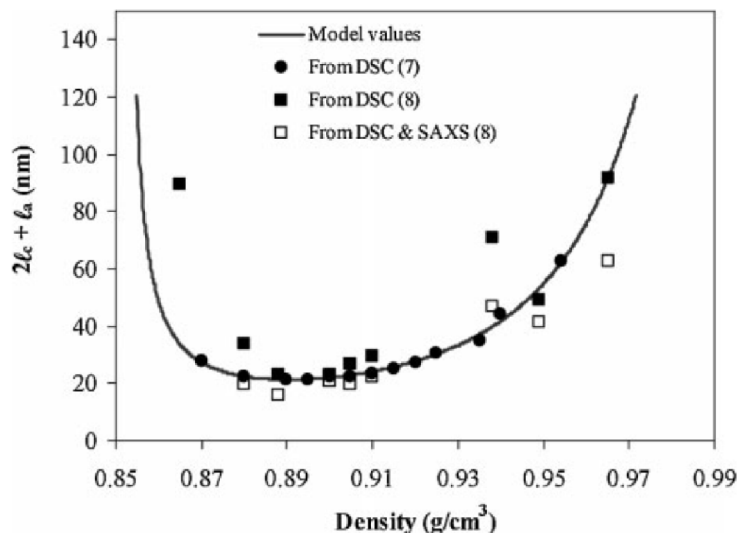
Komonomer	MI	Hustota (g/mL)	ESCR (Bell Lab.)
Propylen	0,32	0,937	250
1-Butene	0,31	0,937	435
1-Pentene	0,27	0,940	600
1-Hexene	0,30	0,940	>1000
1-Octene	0,29	0,939	>1000

Taková závislost však platí pouze pro určitý typ polymeru, který má stejnou molekulovou hmotnost, MWD a také stejné rozložení bočních větví, protože ne všechny boční větve mají stejný vliv na zvýšení odolnosti. Boční větve vázané na krátkých větvích nijak výrazně nepřispívají ke zvýšení hustoty vazebných molekul, protože krátké molekuly se na jejich tvorbě takřka nepodílejí, a tudíž navázání boční skupiny na tyto řetězce nezvyšuje nijak výrazně odolnost. Naopak vytvoření bočních větví na dlouhých molekulách vede k výraznému zvýšení hustoty vazebných molekul a tím i odolnosti proti SCG. Velmi patrný je tento jev u bimodálních HDPE materiálů [25]. Kromě distribuce SCB hraje také významnou roli poloha SCB na molekule. Větve na koncích řetězců nijak výrazně neovlivňují krystalizační vlastnosti makromolekuly a tudíž se ani nepodílí na zvýšení hustoty vazebných molekul. Stejně tak se snižuje jejich efekt i v případě, jsou-li umístěny v těsné blízkosti.

DesLauriers se ve své práci [26] zabývá predikcí odolnosti PE proti šíření SCG na základě základních strukturálních parametrů získaných z GPC-FTIR. Autor zavádí primární strukturální parametr ( $PSP2$ ) charakterizující hustotu vazebných molekul. Tento parametr pak má mít relativně dobrou korelaci s časem do lomu PENT pro PE s odolností vyšší než 1000 h. Hodnota  $PSP2$  se získá sumací všech pravděpodobností tvorby vazebných molekul  $P_i$  vypočítaných pro jednotlivé intervaly molekulových hmotností získaných z GPC vynásobenou jejím zastoupením. Hodnota pravděpodobnosti  $P_i$  vychází z rovnice (2), která má po upravení následující tvar:

$$P_i = \frac{1}{3} \left( 1 - \frac{4b^s}{\sqrt{\pi}} \int_0^L r^2 \exp(-b^2 r^2) \right), \quad (3)$$

ve které je mezilamelární vzdálenost  $L$  funkcí hustoty PE (obrázek 17), kterou lze vypočítat také na základě dat z GPC-FTIR [27].



Obrázek 17: Závislost mezilamelární vzdálenosti na hustotě PE

### 1.2.5 Vliv prostředí na SCG

Dojde-li k porušení polymeru vystavenému napětí v přítomnosti par či kapaliny určité látky, nebo roztoku, hovoříme o takzvaném Environmental stress crackingu (ESC). Přestože tyto látky s polymerem nijak nereagují a nezpůsobují degradaci, při jejich expozici dochází k snazší iniciaci trhliny vlivem snížení aktivační energie v rovnici (1) a rychlejšímu porušení materiálu. ESC lze pozorovat u všech amorfních termoplastů a semikrystalických polymerů za podmínek, při kterých dochází ke vzniku vlasové trhliny.

Při tvorbě fibrilární struktury vlasové trhliny jsou důležitými parametry povrchová energie a mez kluzu materiálu. Vlivem působení nízkomolekulárních látek částečně rozpustných v polymeru dochází k botnání polymeru a lokálnímu snížení meze kluzu v čele plastické zóny trhliny. To usnadňuje difuzi molekul, což vede k předčasnému vzniku a růstu vlasové trhliny. Míra urychlení je dána vzájemnou kompatibilitou dané látky a polymeru [28].

Další mechanismus urychlení SCG je spojen se snížením povrchového napětí, které má za následek snížení povrchové energie nově vznikajících povrchů. Tento mechanismus ESC působí hlavně při vystavení polymeru vodným roztokům různých detergentů či mýdel, což je v praxi velmi časté. Oproti látkám plastifikačním, látky povrchově aktivní nemusí být rozpustné v polymeru, a přesto urychlují vznik a růst trhliny. U HDPE, který je za normální teploty nerozpustný ve většině rozpouštědel, hraje zřejmě důležitou roli mechanismus sníženého povrchového napětí [29].

### 1.3 Hodnocení odolnosti materiálů proti SCG

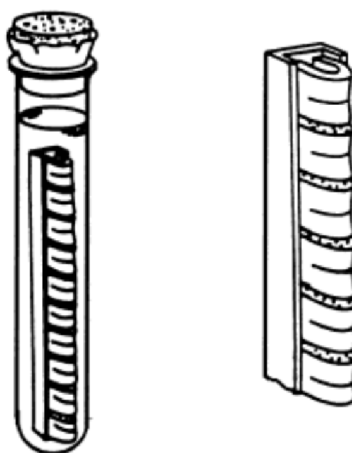
Použitím PE pro výrobky s dlouhou životností, jako jsou například vodovodní trubky, plynové trubky a další, kde řídicím dějem určující životnost je SCG, vznikla potřeba hodnocení odolnosti jednotlivých materiálů proti tomuto porušování z důvodu možnosti predikce životnosti jednotlivých výrobků a pro objektivní hodnocení kvality jednotlivých materiálů. Na základě těchto požadavků vzniklo několik urychlených metod hodnotících odolnost proti SCG.

#### 1.3.1 Metoda ohnutého pásku

Metoda ohnutého pásku je nejstarším testem pro stanovení odolnosti proti ESC (ESCR) polyethylenu. Test byl vytvořen v USA ve 40. letech pracovníky Bell Laboratories za účelem testování polyethylenových telefonních kabelů, a proto je tento test často označován jako Bell telephone test. Podmínky testování udává norma ASTM-D1693, podle níž se tělesa opatřená vrubem vloží do držáku tak, aby se v tělese, vlivem ohybu, vytvořilo napětí (obrázek 18). Takto osazený držák se pak ponoří do zkumavky obsahující roztok 10 obj. % Igepalu CO-630 (oktylfenolpolyglykolether). Uzavřené zkumavky se pak umístí do temperované lázně na teplotu 50 či 100 °C. V určitých časových intervalech jsou pak vzorky vizuálně sledovány a je zapisován čas vzniku trhlin pozorovatelných pouhým okem. Jako výsledná odolnost se pak bere čas, při kterém došlo k popraskání poloviny vzorků. Podmínky testování udává tabulka 5, kde typ testu A se používá pro PE s hustotou 0,910-0,925 g/ml, typ B pro PE s hustotou větší než 0,925 a typ testu C pro velmi odolné PE. [30]

Tabulka 5: Podmínky testování

Typ testu	Floušťka (mm)	Hloubka vrubu (mm)	Teplota (°C)
A	3-3,3	0,5-0,65	50
B	1,84-1,9	0,3-0,4	50
C	1,84-1,9	0,3-0,4	100

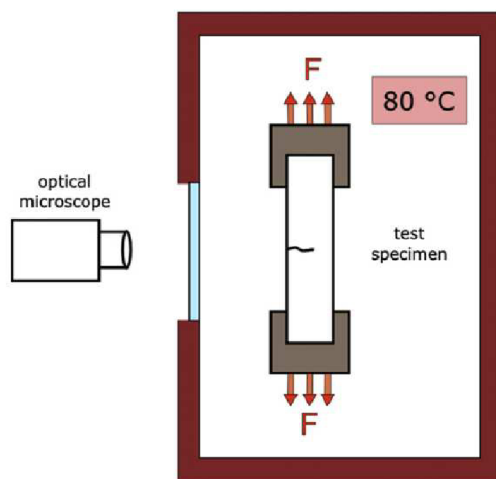


Obrázek 18: Schematické znázornění metody ohnutého pásku (Bell telephone test) [29]

### 1.3.2 Pennsylvania Notch test

Pennsylvania Notch test (PENT) byl vytvořen počátkem 90. let N. Brownem a jeho spolupracovníky v Pensylvánii pro testování odolnosti proti šíření SCG trubkových materiálů [31]. Později se stal tento test mezinárodním standardem a v dnešní době je součástí mezinárodní normy ISO 16241 [32]. Základem testu je měření rozevírání čela trhliny (COD) v závislosti na čase, a to za definovaných podmínek a definovaného napětí. Schéma měřicí cely je znázorněno na obrázku 19.

PENT test se provádí na vzduchu ve vyhřívané komoře při 80 °C. Zkušební těleso může být připraveno lisováním za definovaných podmínek nebo přímo vyříznutím ze zkoušeného výrobku. Preferované rozměry zkušebního tělesa pro PENT jsou 10×25×50 mm. Vrubování se provádí vtačováním žiletky do tělesa pomocí vrubovacího zařízení. Vrub je ze tří stran a pro preferované těleso je hloubka vrubu z čelní strany 3,5 mm a na bočních stranách 1 mm. Rozevírání čela trhliny se určuje pomocí mikroskopu a výstupem měření je pak závislost COD na čase. Ze získané křivky lze získat čas potřebný pro iniciaci trhliny, rychlost otevírání trhliny a čas do lomu zkušebního tělesa. Tento test je velice rozšířený a používaný převážně v USA. Jeho výhodou je možnost predikce životnosti výrobku na základě stanovených hodnot, působícího napětí, rozměrů tělesa a velikosti počáteční trhliny [20].



Obrázek 19: Schematické znázornění PENT testu [1]

### 1.3.3 Full Notch Creep Test

Další metodou pro posouzení odolnosti PE materiálů proti korozi pod napětím je Full Notch Creep Test (FNCT). Tato metoda byla vyvinuta Hesselem a Mauerem také na počátku 90. let v Německu. Stejně jako PENT je i FNCT urychlený test pro hodnocení odolnosti materiálu proti SCG za konstantní teploty a napětí. FNCT se však provádí, pro urychlení testu, v roztoku detergentu. Při tomto testu není měřena rychlost iniciace a rychlost šíření trhliny, ale pouze čas do lomu. Výsledkem je tedy pouze jedna hodnota čas do lomu, který koresponduje s časem do lomu PENT. Ze získaných hodnot FNCT nelze, na rozdíl od PENT, predikovat životnost výrobku. Tento test je oblíbený a používaný především v Evropě.

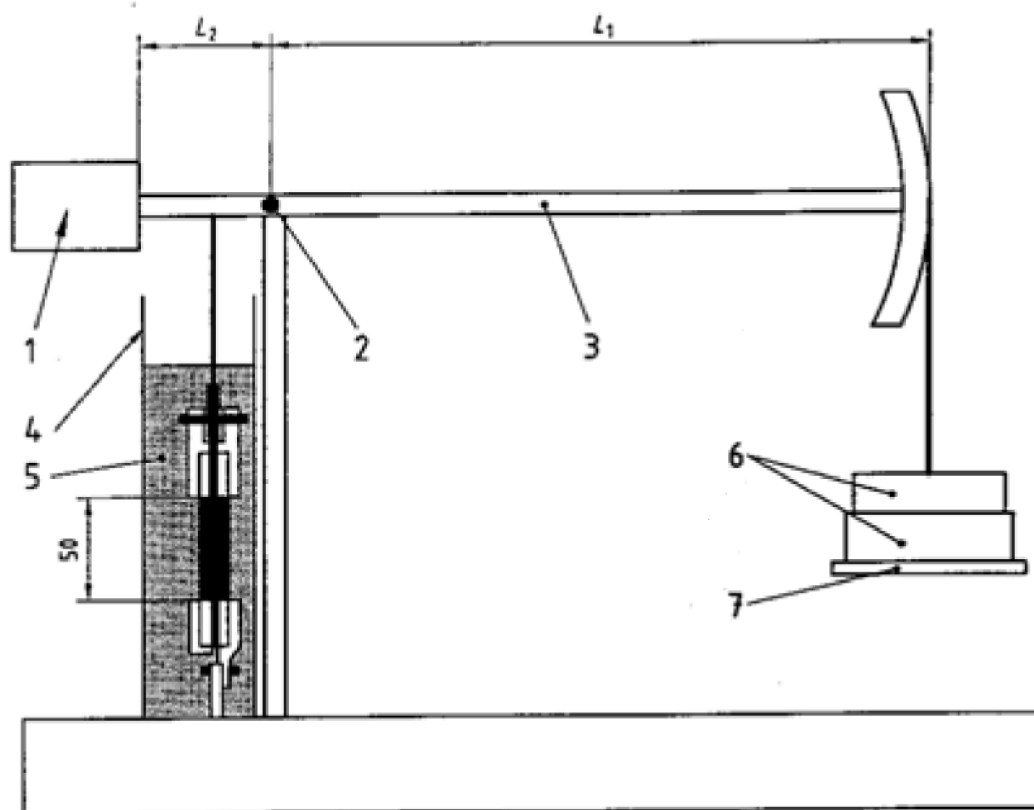
Podmínky testování udává norma ISO 16 770 [33]. Ta je, co se týče definování podmínek testování, velice volná a nejednoznačná. V současné době se však pracuje na novelizaci této normy a v blízké době by měla vyjít v částečně upravené podobě.

Podle ISO 16770 má být FNCT prováděno na zařízení, jehož schéma je zobrazeno na obrázku 20, kde poměr ramen L1 a L2 má být v rozmezí 4:1 až 10:1. Složení detergentu není striktně definováno, je pouze doporučeno použití 2% roztoku Arkopalu N 100 či N 110, který by měl před samotným měřením 14 dní „stárnout“ při provozní teplotě. Stáří tohoto detergentu však nemá být větší než 2500 h z důvodu jeho degradace, která se projevuje snížením pH. Rozměry zkušební tělesa jsou doporučeny podle aplikovaného zatížení, teploty měření, podle typu materiálu a jeho předpokládané ESC odolnosti podle tabulky 6, kde se test typu A nebo B se zkušebním tělesem 10×10 provádí u velmi odolných materiálů, jako jsou trubkové materiály. Další zkušební tělesa o rozměrech 6×6 a 10×4 jsou určeny pro materiály s nižší odolností. Konkrétně typ testu C nebo F pro materiály s předpokládaným časem do lomu od 5 do 100 h a typ testu D, E nebo G pro materiály s předpokládanou dobou do lomu 5-50 h. Mimo to mohou být použita jakákoli jiná tělesa splňující podmínku, aby plocha části opatřená vrubem nečinila více než 50 % z celého průřezu. Zkušební tělesa mohou být připravena přímo z testovaného výrobku vyříznutím nebo lisováním za definovaných podmínek. Vrub se provádí podél celého obvodu tělesa a jeho hloubka záleží na rozměrech zkušební tělesa pro doporučená tělesa (tabulka 6). Samotné testování se provádí při čtyřech napětích. Například máme-li zvolené napětí 9 MPa, provedeme sérii měření při napětích 8,25 MPa, 8,75 MPa, 9,25 MPa a 9,75 MPa. Výsledné časy do lomu zakreslíme do grafu, proložíme křivkou a ze získané rovnice regrese vypočítáme hodnotu času do lomu pro napětí 9 MPa.

*Tabulka 6: Geometrie vzorků a podmínky testování*

Typ testu	Rozměry zkušební tělesa (délka×šířka×tloušťka) mm	Hloubka vrubu mm	Referenční napětí MPa	Teplota °C
A	100×10×10	1,60	4,5	95
B	100×10×10	1,60	4,0 nebo 6,0	80
C	90×6×6	1,0	9,0	50
D	90×6×6	1,0	1 ,0	23
E	100×10×4	1 60	3,5	80
F	100×10×4	1,60	9,0	50
G	100×10×4	1,60	12,0	23





Obrázek 20: Schéma zkušební stanice FNCT 1 – protizávaží, 2 – nízkofrikční uložení, 3 – rameno, 4 – měřící komora, 5 – roztok detergentu, 6 – závaží, 7 – nosič závaží. [33]

### 1.3.4 Další alternativní metody predikce odolnosti SCG

Všechny popsané metody fungují na stejném principu měření času do vzniku trhliny či času do lomu mechanismem SCG. I přesto, že jsou tyto testy urychlené, díky novým poznatkům a vývoji se dnes vyrábí materiály velmi odolné a jejich testy trvají řádově tisíce hodin. Například materiály třetí generace PE 100 RC mají předpokládanou životnost 100 let při tlaku MRS 10,0 MPa musí vykazovat dobu do lomu FNCT vyšší než 8760 h [2]. Vznikla proto snaha predikovat tyto časy na základě jiných veličin, které lze měřit snadněji a hlavně rychleji.

Kurelec [34] uvádí dobrou korelaci mezi časem do lomu PENT a modulem při deformačním zpevnění materiálu  $G_p$  pro všechny druhy (unimodální i bimodální) HDPE. Další publikace [35,36] potvrzují dobrou shodu a korelaci těchto metod. Tento modul lze přitom určit snadno a rychle pomocí tahové zkoušky za použití extenzometru.

Men a Rieger [37] uvádí zase dobrou korelaci času do lomu FNCT s hodnotou ztrátového faktoru ( $\tan \delta$ ) při teplotě  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  zjištěného pomocí DMA.

## 1.4 Metody používané pro strukturní analýzu HDPE

### 1.4.1 Index toku taveniny

Index toku taveniny (MFI) je veličina charakterizující reologické chování polymeru. Mimo to, že je základním parametrem pro zpracování termoplastů, lze pomocí něj snadno a rychle charakterizovat molekulovou hmotnost a distribuci molekulových hmotností polymeru. Hodnota indexu toku taveniny může být hmotnostní (MFR) nebo objemová (MVR) a udává množství taveniny, která proteče skrze trysku normované velikosti při definované teplotě a zatížení za 10 min. Podmínky stanovení jsou předepsány normou ČSN EN ISO 1133 [38]. Podle ní se stanovení indexu toku HDPE provádí při teplotě 190 °C a při čtyřech standardních zatíženích 0,325; 2,16; 5,00 a 21,60 kg.

Indexu toku taveniny HDPE při zatížení 2,16 kg se často označuje jako „melt index“ (MI) a jeho hodnota koreluje se střední molekulovou hmotností polymeru. Hodnota indexu toku taveniny při zatížení 21,60 kg se označuje zase jako flow index (FI) a jeho hodnota udává zpracovatelnost polymeru. Poměr FI/MI se označuje buď jako flow rate ratio (FFR) nebo též jako melt flow ratio (MFR) a charakterizuje pseudoplastické chování taveniny polymeru, které koreluje s MWD [7].

### 1.4.2 GPC

Gelová permeační chromatografie (GPC) poskytuje, podobně jako MFI, informaci o molekulové hmotnosti polymeru. Výstupem z GPC však není pouze číslo, ale distribuční křivka popisující MWD. Její princip je založen na rozdílné době průchodu různě dlouhých molekul polymeru kolonou obsahující pórovitou gelovou stacionární fází. Malé molekuly mohou snadno difundovat hluboko do pórů gelové fáze a tím se zpožďují oproti větším molekulám, které do gelové fáze difundují obtížněji a pouze na jejich okraj. Molekuly větší, než póry gelové fáze, do gelu difundovat nemohou a nijak se nerozdělí. Pro dobré rozdělení tedy musí být vybrána vhodná gelová fáze s dostatečně velkou distribucí velikostí pórů tak, aby do ní mohly difundovat i ty největší molekuly, a zároveň byly dostatečně rozděleny i všechny malé molekuly. Každá gelová fáze má tudíž určitý rozsah molekulových hmotností, pro které může být použita [39].

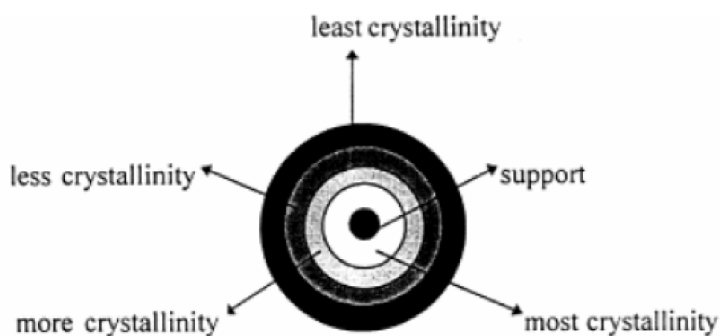
K detekci polymeru lze použít univerzální detektory používané i pro HPLC např. fotometrické detektory: UV, IR, refraktometrické, atd. Výhodou IR detekce oproti ostatním je možnost získání informací nejen o MWD ale i o distribuci určité sledované skupiny či vazby v závislosti na molekulové hmotnosti, například distribuce kopolymeru. Dalšími používanými detektory pro GPC jsou speciální detektory měřící nepřímou molární hmotnost: viskozitní detektor nebo detektor rozptylu světla, který je v poslední době velmi oblíbený, protože jako jediný měří přímo velikost procházejících molekul, tudíž nevyžaduje kalibraci a je velmi přesný [40].

### 1.4.3 Temperature Rising Elution Fractionation

Temperature Rising Elution Fractionation (TREF) je polymerní strukturní analýza umožňující frakcionaci krystalických a semikrystalických polymerů na základě jejich krystalizačních vlastností. Principem separace je rozdílná rozpustnost taveniny a krystalického polymeru v rozpouštědle. Samotná separace se provádí v náplňové koloně a probíhá ve dvou krocích.

Prvním krokem je krystalizace, která nastává v důsledku řízeného ochlazení nadávkovaného roztoku. Druhým krokem je eluce, při které se vyloučené krystaly zpětně rozpouští a jsou z kolony odnášeny proudem rozpouštědla. Dávkování vzorku se provádí při teplotě nad teplotou tání polymeru. Při řízeném ochlazení při krystalizaci vznikají krystaly, které postupně obalují částice inertního nosiče tak, že vnitřní část obalu tvoří řetězce, které krystalují nejnárodněji a na nich jsou pak další řetězce krystalizující obtížněji až při nižší teplotě. Výsledná slupková (cibulová) struktura takto obalených částic je znázorněna na obrázku 21, kde jsou zobrazeny jednotlivé frakce.

Při eluci se postupným ohříváním tyto frakce zpětně rozpouští a odebírají. Pro úspěšnou separaci je velmi důležité vhodně zvolit teplotní program tak, aby krystalizace a následná eluce probíhaly rovnovážně. TREF dělíme podle způsobu eluce na preparativní PTREF, nebo analytickou ATREF. Při preparativním módu je eluce rozdělena na několik teplotních intervalů, při kterých se získávají jednotlivé frakce. Izolované frakce lze poté dále analyzovat pomocí dalších analytických metod. Při analytickém módu probíhá eluce kontinuálně při zvolené rychlosti ohřevu a za kolonu je zařazen detektor snímající koncentraci polymeru, případně i jiné strukturní parametry, jako je například množství bočních větví. Při tomto módu je výsledkem eluční křivka popisující krystalizační vlastnosti polymeru. Jednotlivé frakce polymeru však separovat nelze [41].



Obrázek 21: Znáornění cibulové struktury vykrystalovaného polymeru na nosiči [42]

#### 1.4.4 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie je analytická metoda, pomocí níž můžeme zjišťovat chemické složení především organických, ale i anorganických materiálů. Principem metody je měření intenzity prošlého či odraženého záření v infračervené (IR) oblasti, kde molekuly absorbují záření, čímž dochází ke změně vibračně-rotačního stavu molekuly. Podmínkou pro IR aktivní vazby je také to, aby změnou vibrace či rotace došlo ke změně dipólového momentu molekuly. Vlnová délka, při které k tomuto přechodu dochází, je pro jednotlivé funkční skupiny charakteristická a nachází se vždy v určitém intervalu nezávisle na zbytku molekuly. Většina absorpcí funkčních skupin organických látek leží ve střední oblasti infračerveného záření MIR v rozmezí vlnových délek  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-3}$ , a proto má tato oblast pro IR největší uplatnění.

Měření absorpance je možné provádět buď po průchodu paprsku vzorkem, nebo po odražení paprsku od vzorku – metoda ATR (Attenuated Total Reflectance). Výhodou této metody je možnost rychlého analyzování pevných či kapalných vzorků v jakékoli podobě. Měření v transmisním módu můžeme analyzovat pevné, kapalné i plynné látky, a to buď v roztoku měření v solné kyvetě, nebo ve formě tenkých fólií, případně zalisováním práškového vzorku do KBr tablety. Výhodou transmisního měření je jeho citlivost. Tloušťkou vzorku můžeme měnit optickou dráhu a analyzovat i skupiny s velmi malým zastoupením [43].

## 2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1 Cíle práce

Cílem experimentální části je připravit pomocí tří průmyslově používaných chromových katalyzátorů tři vzorky HDPE se stejným obsahem komonomeru 1-hexenu a stejným indexem toku MI. Dále pomocí metod TREF, GPC a IR spektroskopie analyzovat rozložení bočních větví u jednotlivých vzorků. Získané výsledky pak porovnat s hodnotou času do lomu FNCT těchto materiálů.

### 2.2 Použité chemikálie

Chemikálie	Výrobce	M [g/mol]	Čistota [%]
Plynný dusík	SIAD	28,01	99,999 <sup>1</sup>
Vodík	Linde gas	2,00	99,999 <sup>1</sup>
Ethylen	PIB (Litvínov)	28,05	99,999 <sup>1</sup>
1-Hexen	PIB (Litvínov)	84,16	
Irganox 1010		1178	
Irgafos 168		646,9	
Aceton	Lachner	58,08	99,9
Arkopal N100	Sigma-Aldrich	680,0	
1,2,4-trichlorbenzen	Sigma-Aldrich	181,45	99
BHT		220,35	
Methanol	Lachner	32,04	99,5
Santonox R		358,54	

<sup>1</sup> Tato čistota byla dosažena dodatečným čištěním výchozího plynu 99,8 % na molekulových sítích.

## 2.3 Příprava vzorků HDPE

### 2.3.1 Chromové katalyzátory

Pro polymerace byly vybrány tři komerčně dostupné chromové katalyzátory se stejnou teplotou aktivace 600 °C.

*S2-600 v. 421/10* - provozní katalyzátor používaný pro výrobu HDPE ve společnosti Unipetrol Litvínov a patentovaný společností Union Carbide [44]. Tento katalyzátor se připravuje nanesením bis(trifenylsilyl)chromátu z roztoku n-hexanu na předem aktivovanou siliku Davison Grade 56 s velikostí pórů 168 Å. Redukce katalyzátoru se provádí před samotnou polymerací pomocí diethylaluminium ethoxidu. [14]

*S2/Mg-600 v. 643* - hořčíkem modifikovaný S2 katalyzátor vyvinutý a patentovaný Polymer Institutem Brno [45] standardně používaný pro polymerace v Unipetrolu Litvínov. Aktivace siliky a nanesení chromu na nosič je stejné jako u S2 katalyzátoru, redukce se ale provádí pomocí směsi alkylaluminia či alkylaluminoxidu a dialkylmagnesia.

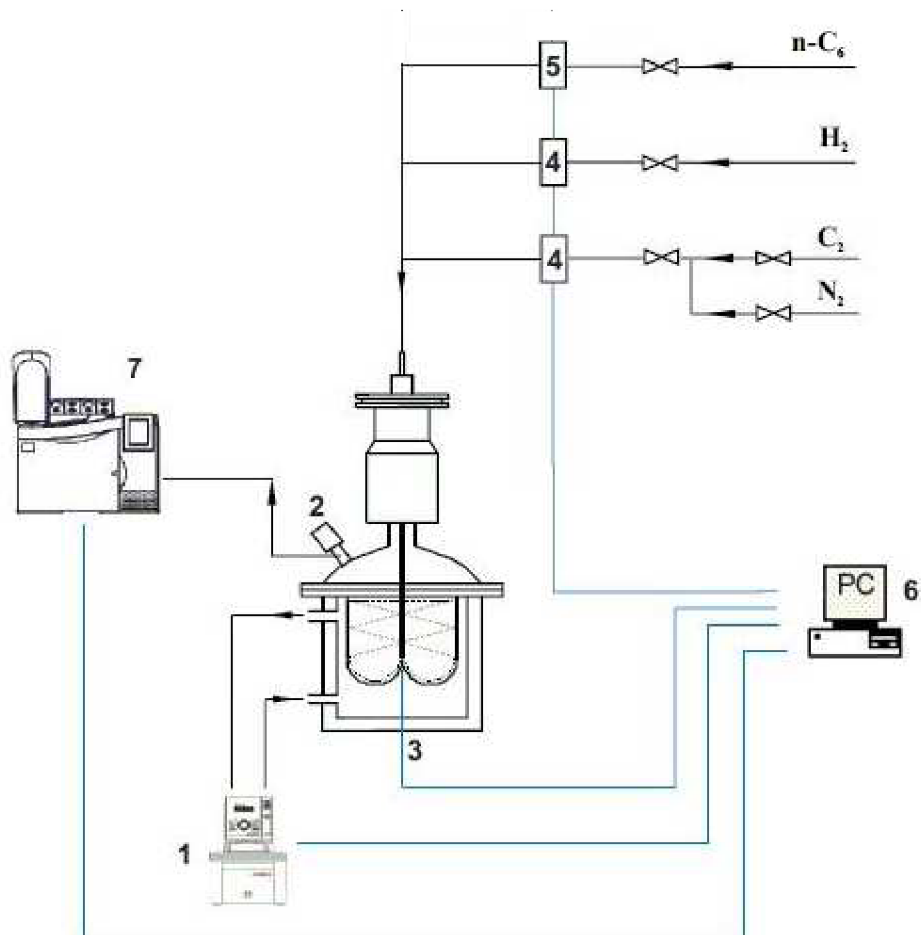
*PQ-C25305H* – prekursor pro Cr/SiO<sub>2</sub> katalyzátor Philips, skládající se ze siliky s naneseným 1 hm. % chromu v podobě octanu chromitého. Aktivace byla prováděna ve speciálním fluidním aktivátoru při teplotě 600 °C. Ohřev byl proveden ve dvou krocích. Nejprve došlo během jedné hodiny k ohřevu z laboratorní teploty na teplotu 400 °C v inertní atmosféře dusíku, kde po jedné hodině teplota se změnila atmosféra na vzduch a poté byl zahájen další hodinový ohřev na teplotu aktivace 600 °C. Po šesti hodinách při této teplotě se opět změnila atmosféra zpět na dusík a bylo zahájeno volné chlazení na pokojovou teplotu.

Všechny katalyzátory byly před samotnou polymerací rozsypány pod inertní atmosférou dusíku do malých skleněných kapslí po cca 50-100 mg a zataveny tak, aby se k nim nemohly dostat žádné nečistoty, jako je kyslík či vzdušná vlhkost.

### 2.3.2 Polymerace HDPE

Cílem polymerace bylo pomocí tří vybraných katalyzátorů připravit vzorky polymeru HDPE se stejným indexem toku a stejným obsahem kopolymeru 1-hexenu. Byla proto provedena série polymerací při různých teplotách a s různým složením plynné fáze tak, aby bylo možno optimalizovat podmínky a splnit zadané požadavky.

Jednotlivé polymerace byly prováděny v tlakovém reaktoru v plynné fázi při teplotách od 85 do 100 °C a celkovém tlaku 2 MPa. Schematické znázornění celé aparatury je zobrazeno na obrázku 22, na němž je znázorněn vodou temperovaný reaktor osazený spirálovým míchadlem. Teplotní čidlo pro měření teploty reaktoru bylo umístěné pod míchadlem na spodní straně reaktoru. Konstantní teplotu zajišťoval termostat Julabo 4 řízený počítačem pomocí ovládacího programu DAT2000. Dávkování vodíku, dusíku a ethylenu bylo řízeno plynovými průtokoměry Bronkhorst pomocí stejného programu. 1-Hexen je za laboratorních podmínek kapalina. Při dávkování do reaktoru je však vhodné, aby vstupoval v plynném stavu pro lepší homogenizaci a zamezení vzniku teplotního či koncentračního gradientu. Byl proto před vstupem do reaktoru zplyňován pomocí vyhřívané kapiláry. Jeho dávkování však probíhalo ještě před zplyněním pomocí kapalinového průtokoměru.

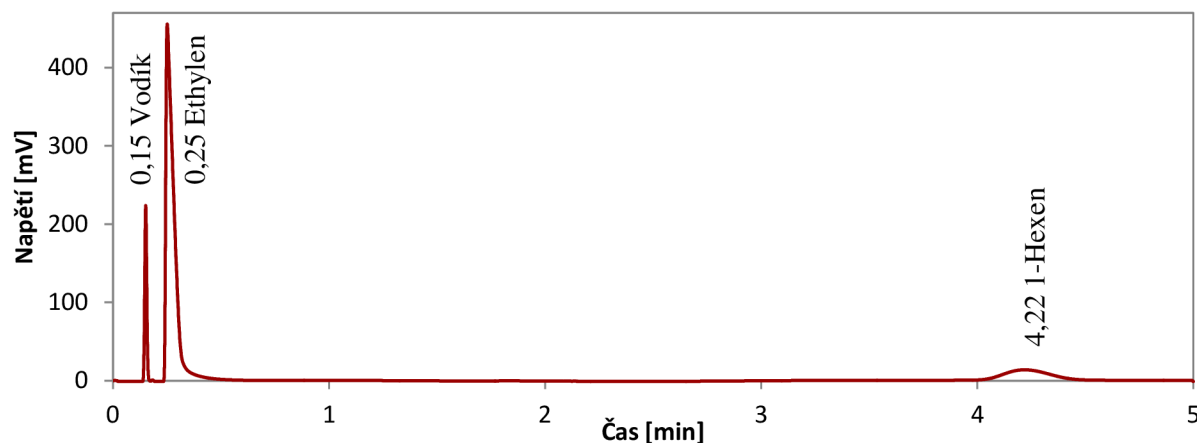


1 – Termostat, 2 – Dávkoč katalyzátoru, 3 – Termočlánek, 4 – Plynový průtokoměr, 5 – Kapalinový průtokoměr, 6 – Ovládací program DAT2000, 7 – Plynový chromatograf

Obrázek 22: Schéma aparatury pro polymeraci

Před samotnou polymerací bylo velmi důležité důkladně vyčistit reaktor a zbavit ho jakýchkoli možných nečistot, a to hlavně vlhkosti a kyslíku, protože všechny použité katalyzátory jsou na jejich přítomnost velmi citlivé. Tyto látky již při velmi malém množství (řádově desítky až jednotky ppm) působí jako katalytické jedy, čímž zpomalí nebo úplně zamezí polymeraci a ovlivní i vlastnosti vznikajícího polymeru. Vždy před polymerací byl proto reaktor opakovaně tlakován dusíkem při teplotě o pět stupňů vyšší než při samotné polymeraci a teprve poté byla nadávkována výchozí reakční směs vodíku, dusíku, ethylenu a 1-hexenu. Vlastní polymerace byla zahájena přidáním katalyzátoru pomocí dávkoč katalyzátoru, který v reaktoru rozdrtil skleněnou kapsli obsahující cca 45 mg katalyzátoru. Dávkování ethylenu bylo řízeno automaticky tak, aby byl celkový tlak byl 2 MPa. Spotřeba 1-hexenu není během polymerace konstantní a v průběhu se mění. Obecně je spotřeba 1-hexenu na počátku polymerace nejvyšší a jak katalyzátor stárne tak se postupně spotřeba snižuje. Pro napodobení průmyslové kontinuální výroby, kde je katalyzátor přidáván kontinuálně a složení plynné fáze je konstantní, nebylo možné dávkovat stále stejné množství komonomerů, ale bylo nutné sledovat složení plynné fáze a v průběhu polymerace upravovat poměr dávkování  $C_6/C_2$  tak, aby bylo složení plynné fáze pokud možno konstantní.

Složení plynné fáze během polymerace bylo sledováno pomocí plynového chromatografu Perkin Elmer AUTOSYSTEM XL s tepelně vodivostním detektorem, osazeného náplňovou kolonou Porapak Q 80-100 mesh. Typický chromatogram prováděné analýzy je zobrazen na obrázku 23, kde první pík patří H<sub>2</sub>, druhý ethylenu a poslední 1-hexenu.



Obrázek 23: Chromatogram z GC analýzy polymerační směsi

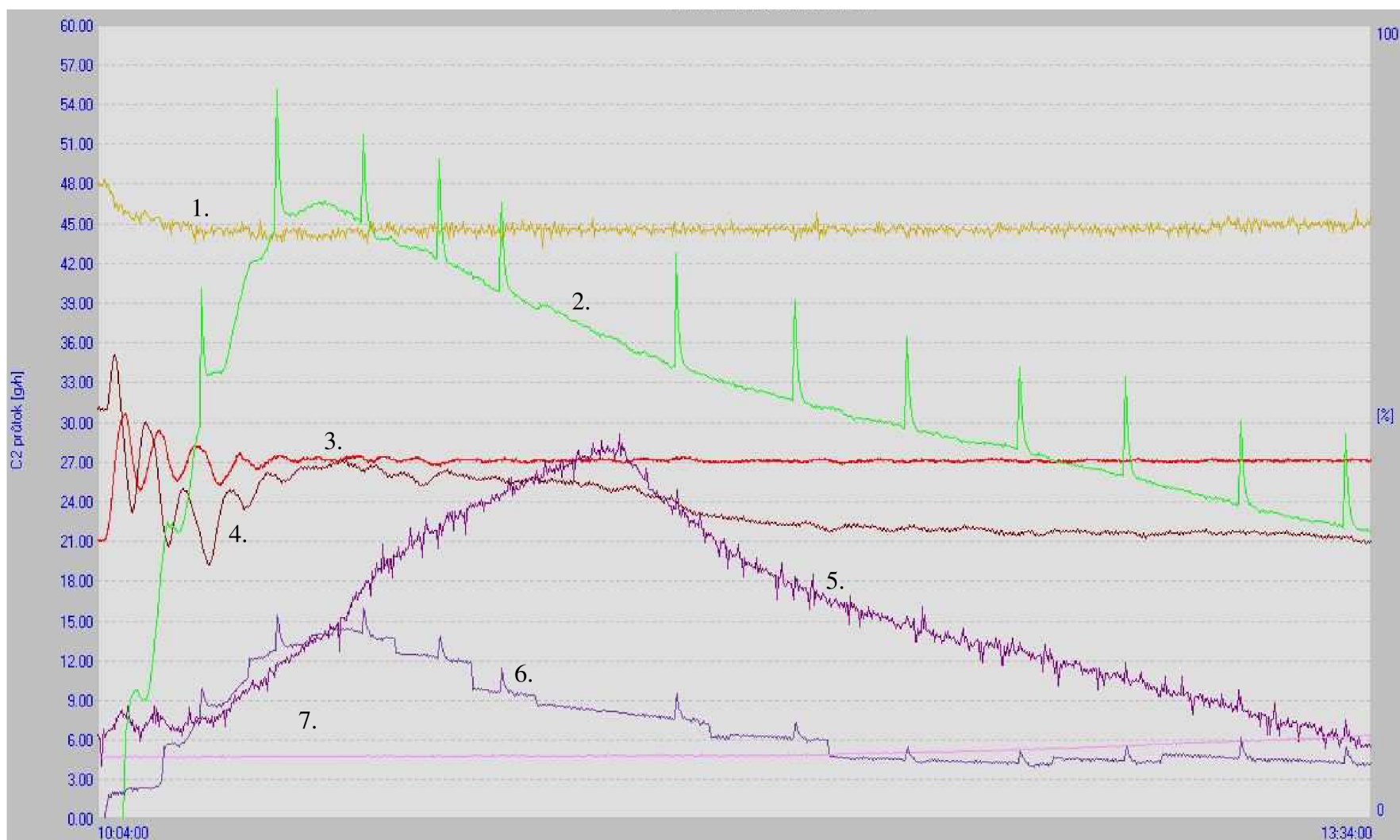
Polymerace byla zastavena vypnutím přívodu plynu a otevřením vypouštěcího ventilu reaktoru. Po vypuštění reakční směsi bylo z reaktoru odšroubováno vrchní víko a připravený polymer z něj kvantitativně vybrán nejprve pomocí lžice a poté pomocí vysavače. Získaný výtěžek byl zvážen a ze získané hodnoty byl pak vypočten hmotnostní zlomek obsahu komonomeru  $w(C_6)$  jako poměr spotřebovaného 1-hexenu při polymeraci ku hmotnosti získanému polymeru.

Během polymerace byly všechny hodnoty průtoků, teploty a tlaku zaznamenávány ovládacím programem a průběh kopolymerace pomocí S2 katalyzátoru je zobrazen na obrázku 24, kde zelená křivka popisuje průtok ethylenu. Na této křivce lze vidět několik píků, které jsou způsobeny zvýšením průtoku při odběru plynu pro chromatografickou analýzu. Modrá křivka zase popisuje průtok 1-hexenu. Na ní jsou krom píků způsobených odběrem i náhlé změny v průtoku, které vznikly změnou poměru dávkování C<sub>6</sub>/C<sub>2</sub>.

### 2.3.3 Stabilizace

Získaný polymer byl nejdříve plavením přečištěn od zbytků skla z rozdrcené skleněné baňky, a poté byla pro zamezení změny struktury polymeru v důsledku degradace provedena stabilizace připraveného prášku přidáním roztoku acetonu obsahujícího 1 hm. % Irganoxu 1010 a 1 hm. % Irgafosu 168 v takovém množství, aby celková koncentrace obou stabilizátorů byla dohromady 0,4 %. Po přidání roztoku stabilizátorů byl prášek důkladně promíchán a poté ponechán volně schnout.





Obrázek 24: Diagram zobrazující průběh polymerace: 1. Tlak reaktoru, 2. C2 průtok, 3. Teplota reaktoru, 4. Teplota termostatu, 5. Teplota reaktoru u vrchního víka, 6. Průtok 1-hexenu, 7. Zátěž míchadla

### 2.3.4 Stanovení hustoty

Stanovení hustoty polymeru bylo prováděno flotační metodou při teplotě 23 °C podle normy ISO 1183 [46]. Ze stabilizovaného polymerního prášku byla vylisována destička o tloušťce 2 mm. Ta byla ještě před samotným měřením ponechána po dobu 48 h při laboratorní teplotě, poté 30 minut vařena v destilované vodě a nakonec ponechána jednu hodinu ustálit při laboratorní teplotě. Měření hustoty bylo prováděno v kádince umístěné v temperované vodní lázni s regulací teploty pomocí vertex teploměru. Do této kádinky byl nalit roztok voda-etanol a do něj ponořena připravená destička. Přidáváním vody případně etanolu byla poté upravena hustota roztoku tak, aby vložený vzorek neležel na dně a ani neploval na hladině, ale volně se vznášel. Takto připraveným roztokem byl poté naplněn a zvážen pyknometr o známém objemu a ze získaných hodnot pak byla stanovena hustota roztoku, která odpovídá hustotě polymeru.

### 2.3.5 Stanovení indexu toku taveniny

Stanovení indexu toku taveniny bylo prováděno pomocí měřicího zařízení Dymisco, LMI 4000 podle normy ČSN EN ISO 1133 [38]. Měření bylo prováděno při dvou zatíženích (pro MI zatížení 2,16 kg a pro FI při zatížení 21,60 kg) při teplotě 190 °C. Do vyhřátého a vytemperovaného válce na tuto teplotu bylo nadávkováno 3 až 5 g polymeru. Nadávkovaný polymer byl poté ručně upěchován pomocí pěchovací tyčky a po vložení pístu byl polymer ponechán 4 min předeřívát. Po 4 minutách byl vložený píst zatížen závažím a s vhodným časovým intervalem byla odřezávána vytlačená struna. Získané odřezky byly po vychladnutí zváženy a z jejich průměrné hmotnosti pak byla vypočtena odpovídající hodnota indexu toku MI nebo FI.

## 2.4 Stanovení FNCT

Stanovení FNCT bylo prováděno podle normy ISO 16770 [33] typ testu C na zkušebních tělesech rozměru 90×6×6 mm při teplotě 50 °C a nominálním napětí 9 MPa. Tělesa byla připravena z vylisované desky 130×130×6 mm, která byla připravena následujícím způsobem: Do vyhřátého lisu Fonijne SBR 140 na 180 °C byla vložena železná čtvercová forma, do které byl po 40 min temperace nasypán vzorek HDPE. Naplněná forma byla uzavřena lisovacím jádrem a ponechána dalších 20 min temperovat. Poté byla forma stlačena tlakem 15 kN a ponechána lisovat dalších 10 minut při téže teplotě. Chlazení pak probíhalo při tlaku 10 kN samovolně po vypnutí vyhřívání. Po ochlazení byla z lisu vyndána PE deska, z níž bylo nařezáno 12 těles rozměru 90×6×6. Všechny tělesa pak byly pomocí žiletky opatřeny 1 mm vrubem kolem celého obvodu.

Samotné stanovení FNCT bylo prováděno na speciálním zkušebním zařízení vyrobeném firmou MORSA podle normy [33] zobrazeném na obrázku 25. Toto zařízení umožňuje současné měření času do lomu celkem 12 vzorků při různých napětích ve zvoleném detergentu za zvolené teploty. Jako detergent byl použit 2% roztok Arkopal N100 při teplotě 50 °C. Před samotným měřením byla zkušební tělesa zavěšena do lázně, kde byla vystavena roztoku detergentu po dobu 24 h bez působení vnějšího napětí. Působící napětí bylo vytvořeno zatížením ramene závažím o vypočítané hmotnosti:

$$M = \frac{A \cdot \sigma}{9,81 \cdot R}, \quad (4)$$

kde  $M$  je hmotnost závaží,  $A$  je plocha průřezu zkušební tělesa,  $\sigma$  aplikované napětí, 9,81 je tíhové zrychlení a  $R$  je poměr ramen  $L_1/L_2$ . Napětí na jednotlivých tělesech bylo 8,25; 8,75, 9,25 a 9,75 MPa. Po skončení testu byla u všech zkušebních těles změřena přesná plocha ligamentu  $A_L$  pomocí optického mikroskopu a hodnota napětí byla přepočítána na tuto plochu podle následující rovnice:

$$\sigma_L = \frac{9,81 \cdot R \cdot M}{A_L}, \quad (5)$$

kde  $\sigma_L$  je skutečné napětí,  $R$  je poměr ramen,  $M$  je hmotnost závaží.

Získané hodnoty časů do lomu pro různá napětí byly zaneseny do grafu jako závislost  $\log t_f$  na  $\log \sigma_L$ . Tato závislost pak byla proložena přímkou obecného tvaru  $\log t_f = A \log \sigma_L + B$ , z níž byl následně vypočítán čas do lomu při referenčním napětí 9 MPa.



Obrázek 25: Měřicí stanice FNCT [42]

## 2.5 TREF analýza

### 2.5.1 PTREF

Preparativní TREF analýza (PTREF) byla prováděna v 1,2,4-trichlorbenzenu (TCB) stabilizovaném pro zamezení síťovacích reakcí PE 2,6-di-terc-butyl-4-methylfenolem (BHT) v množství 1,5 g/l. Vzorek HDPE byl nejprve rozpuštěn v tomto rozpouštědle při teplotě 150 °C tak, aby vznikl 1% roztok polymeru. Přibližně 100 ml připraveného roztoku polymeru bylo dávkováno do preparativní kolony SS 300×20 (I.D.) mm s náplní Chromosorb P 60/80 o objemu 80 ml vyhřáté na 140 °C. Po nadávkování bylo pomocí termostatu Chinotherm 10 A LP 849 zahájeno řízené chlazení rychlostí 2 °C/h až na teplotu 20°C. Rychlost ohřevu při zpětném odběru frakcí byla 1 °C/min. Odběr celkově sedmi frakcí probíhal při teplotách 70, 80, 90, 100, 110 a 140 °C pomocí Waters 515 HPLC pump, která do kolony dávkovala TCB rychlostí 4 ml/min po dobu 30 minut tak, aby celkový objem frakce byl 120 ml. Získaný polymer byl z roztoku vysrážen pomocí 1000 ml vychlazeného methanolu. Vzniklá sraženina byla odfiltrována na předem zvážené skleněné fritě filtrací za sníženého tlaku, promyta methanolem a sušena v sušárně při teplotě 50 °C po dobu 24 h. Vysušená fritka s výtěžkem byla opět zvážena a získaná polymerní frakce byla z frity izolována.

Část izolovaného materiálu byla odebrána na GPC analýzu. Zbytek frakcí byl stabilizován pro zamezení degradačních změn pomocí mikropipety acetonovým roztokem obsahujícím 1 hm. % Irganoxu 1010 a 1 hm. % Irgafosu 168, na celkovou koncentraci stabilizátorů 0,4 hm. % a použit pro stanovení obsahu SCB metodou IR spektroskopie.

#### 2.5.1.1 Infračervená spektroskopie

Stanovení koncentrace bočních větví bylo prováděno na základě předpokladu, že každá větev končí skupinou CH<sub>3</sub> a koncentrace koncových skupin je tak malá, že ji lze zanedbat. V takovém případě je pak koncentrace SCB rovna koncentraci CH<sub>3</sub>, kterou lze snadno stanovit metodou FTIR.

Stanovení koncentrace CH<sub>3</sub> bylo provedeno pomocí FTIR spektrometru Nicolet Nexus podle normy ASTM D 2238-92 [47]. Z měřených vzorků bylo proto nutné nejprve připravit folie o definované tloušťce. Stabilizované vzorky polymeru byly proto nahřáty v lisu o teplotě 180 °C, při které se temperovaly po dobu 4 minut, poté byly přemístěny do studeného lisu, kde byla vylišována folie v předem vyseknuté formě z alobalu o tloušťce 0,1 mm při tlaku 10 kN.

Stanovení CH<sub>3</sub> bylo provedeno pro u připravených vzorků HDPE a u jednotlivých frakcí získaných z PTREF. Pro samotné měření byl nastaven spektrální rozsah 400-4500 cm<sup>-1</sup>, rozlišení 2 cm<sup>-1</sup> a celkový počet skenů 32. Ze získaného spektra (obrázek 26) byla stanovena tloušťka folie pomocí píku při 2018 cm<sup>-1</sup> patřící CH<sub>2</sub> skupině s využitím Lambert-Beerova zákona:

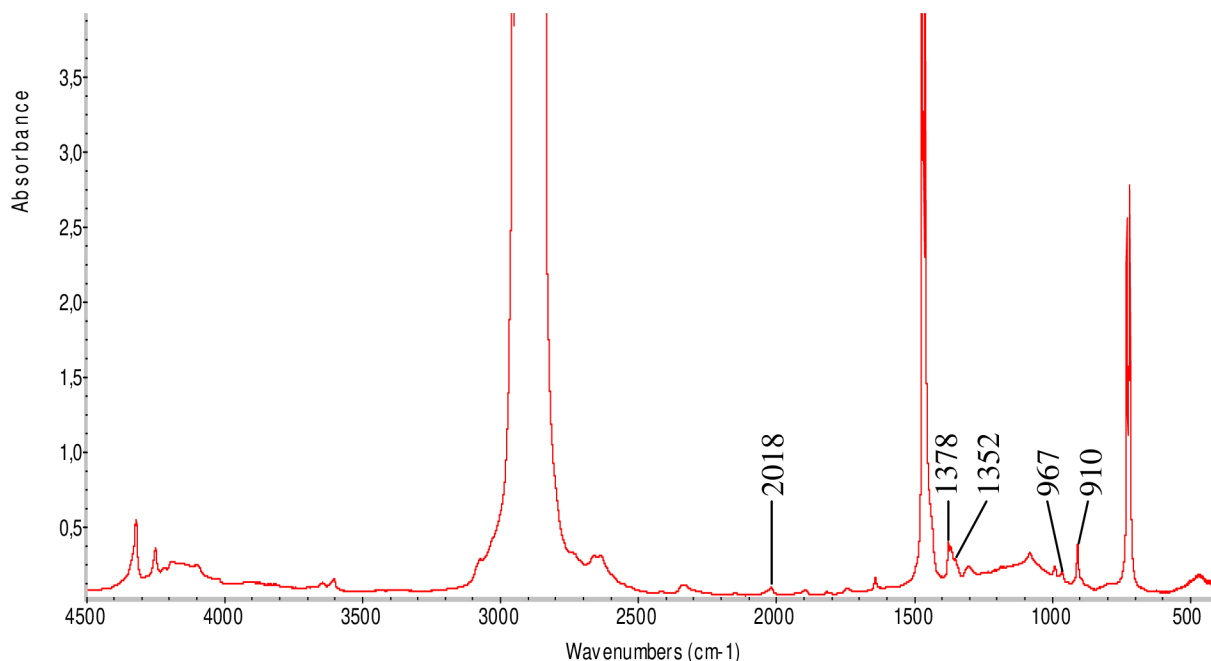
$$A = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot d, \quad (6)$$

kde  $d$  je tloušťka folie,  $A$  je absorbance při 2018 cm<sup>-1</sup> a  $\varepsilon_{\lambda} \cdot c = 0,5479$  mm<sup>-1</sup>. Pro stanovení obsahu CH<sub>3</sub> byl pak použit absorpční pík s maximem při 1378 cm<sup>-1</sup>. Ten se ale částečně

překrývá s CH<sub>2</sub> píkem při 1352 cm<sup>-1</sup>, a proto bylo nutné ze získaného spektra odečíst odpovídající spektrum methyleny. Po odečtení CH<sub>2</sub> bylo stanoveno množství CH<sub>3</sub>/1000C pomocí absorptivity  $K'_{1378} = A/(d \cdot \rho)$  a známého konverzního faktoru  $f_{1378} = 6155,8$  jako:

$$CH_3 / 1000 C = K'_{1378} \cdot f_{1378} \quad (7)$$

Dále byla ze spektra stanovena koncentrace vinylových a trans-vinylenových vazeb pomocí Lambert-Beerova zákona rovnice (6), kde pro vinyl je A absorbance při 910 cm<sup>-1</sup>,  $\epsilon_\lambda = 17,211 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$  a pro trans-vinylen je A absorbance při 967 cm<sup>-1</sup> a  $\epsilon_\lambda = 11,761 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$ .



Obrázek 26: IR spektrum PE

### 2.5.1.2 GPC

GPC analýza získaných frakcí byla prováděna na přístroji PL-GPC 220 s refraktometrickým detektorem PL-220DRI od Polymer Laboratories a externím viskozimetrickým detektorem VISKOTEK model 220R osazeném třemi kolonami PL gel 10 μm MIXED-B, 300×7,5 mm a jednou pojistnou kolonou PL gel 10 μm MIXED-B, 50×7,5 mm. Měřicí rozsah molekulových hmotností tohoto systému je 1000-10 000 000. Kalibrace zařízení byla provedena pomocí šestnácti PS standardů od Waters a Polymer Laboratories s  $M_w$  v rozsahu 1080-13 155 000.

Pro analýzu byly připraveny roztoky jednotlivých frakcí o koncentraci 1,0 mg/ml rozpuštěním vzorku při teplotě 150 °C v TCB obsahující 0,025 hm. % stabilizátoru Santonox R. Tyto vzorky byly po rozpuštění polymeru za horka zfiltrány přes filtr 0,45 μm a poté dávkovány do GPC. Dávkovaný objem připraveného roztoku do kolony byl 200 μl. Analýza byla prováděna při teplotě 160 °C při průtoku stabilizovaného TCB rychlostí 1,0 ml/min.

## 2.5.2 ATREF

Analytická TREF analýza (ATREF) byla prováděna stejně jako PTREF v roztoku TCB, ovšem s nižším obsahem stabilizátoru BHT 0,2 g/l. BHT totiž obsahuje  $\text{CH}_2$  a  $\text{CH}_3$  skupiny které jsou detekovatelné použitým infračerveným detektorem IR4 od firmy Polymer Char a při vyšších koncentracích by mohl zastínit samotný polymer. Tento detektor byl osazen dvěma senzory pro měření koncentrace polymeru měřícím v širokém rozsahu vlnových délek  $\lambda = 2800\text{-}3000$  s vlnovou délkou maxima  $2940\text{ cm}^{-1}$  a senzorem pro detekci  $\text{CH}_3$  skupin měřící v úzkém pásu při  $\lambda = 2959$ .

Pro měření byl použit 0,08% roztok polymeru, který byl po rozpuštění při  $150\text{ }^\circ\text{C}$  za horka přefiltrován. 2 ml přefiltrovaného roztoku byly poté nadávkovány do náplňové kolony SS 300×10(I.D.) mm s náplní Chromosorb P 60/80 mesh vyhřáté na  $140\text{ }^\circ\text{C}$ . Krystalizace z roztoku probíhala při konstantní rychlosti chlazení  $6\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  z výchozí teploty  $140\text{ }^\circ\text{C}$  na teplotu  $40\text{ }^\circ\text{C}$ . Zpětná eluce pak probíhala při průtoku stabilizovaného TCB rychlostí  $1\text{ ml}/\text{min}$  a ohřevu rychlosti  $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  zpět na teplotu  $140\text{ }^\circ\text{C}$ .

## 2.6 GPC-IR-MALS

Pro stanovení rozložení SCB byly připravené stabilizované vzorky materiálu zaslány do laboratoře společnosti Polymer Char ve Španělsku, kde byla provedena GPC-IR-MALS analýza pomocí přístroje Polymer Char GPC-IR vybaveného detektorem IR5 MCT pro sledování rozložení SCB jako koncentrace  $\text{CH}_3$  skupin měřícím v úzkém pásu vlnových délek s maximem při  $\lambda = 2959\text{ cm}^{-1}$  a MALS (Multi-Angle Light Scattering) detektorem DAWN® HELEOS II od Wyatt Technology. Podmínky stanovení jsou zapsány v tabulce 7. Kalibrace IR detektoru byla provedena pomocí ethylen-okten metalocenového kopolymeru.

*Tabulka 7: Podmínky GPC-IR-MALS analýzy*

Rozpuštědlo	TCB stabilizovaný 300 ppm BHT
Průtok	1,00 ml/min
Teplota kolony	$150\text{ }^\circ\text{C}$
Koncentrace	0,91 mg/ml
Dávkovaný objem	200 $\mu\text{l}$
Kolony	3 kolony (13 mikronů)
Interval dávkování	40 min

### 3 VÝSLEDKY

#### 3.1 Příprava materiálů

Sérií polymerací při různých podmínkách bylo pomocí tří vybraných katalyzátorů připraveno 15 vzorků HDPE a u nich byly určeny základní parametry, jako je aktivita katalyzátorů, obsah kopolymery  $w_{C6}$ , index toku MI, FI, MFR a hustota  $\rho$  (příloha A). Z těchto materiálů byly vybrány tři (tabulka 8), které nejlépe splňují zadané požadavky, tedy mají takřka stejný index toku taveniny MI a obsahují takřka stejné množství kopolymery 1-hexenu. Z poměru indexů toku MFR je patrné, že materiál připravený pomocí katalyzátoru PQ má užší MWD než zbylé dva materiály. Co se týče hustoty polymeru, nejnižší hustotu má vzorek 1432 (PQ) a nejvyšší vzorek 1432 (S2).

Z teplot polymerace je patrné, že chromoxidový katalyzátor PQ je méně citlivý k přenosu, protože k docílení stejného MI bylo, oproti ostatním vzorkům, nutné zvýšit teplotu o více jak 6 °C. 1-Hexen nejochotněji kopolymeroval na katalyzátoru PQ, kterému k dosažení stejného obsahu stačila přibližně poloviční koncentrace kopolymery 1-hexenu (Příloha A). Důvodem zřejmě bude mnohem větší velikost částic polymeru připraveného tímto katalyzátorem. Při polymeraci musí totiž komonomery difundovat vznikajícím polymerem, čímž vzniká koncentrační gradient, který je větší pro ethylen, kterého je větší spotřeba. Tím dochází k lokálnímu zvýšení koncentrace komonomery 1-hexenu [13].

Tabulka 8: Charakterizace vybraných tří materiálů

Číslo pol.	Kat.	A (g/g/h)	m (g)	T (°C)	$w_{C6}$ (g/g)	MI (g/10 min)	FI (g/10 min)	MFR	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )
1428	PQ	<b>2002</b>	268,1	96	<b>0,030</b>	<b>0,17</b>	15,1	88,82	943
1432	S2	<b>477</b>	124,3	87-89	<b>0,030</b>	<b>0,16</b>	16,17	101,06	946,8
1436	S2/Mg	<b>688</b>	229	86-88	<b>0,029</b>	<b>0,16</b>	16,93	105,81	945,5

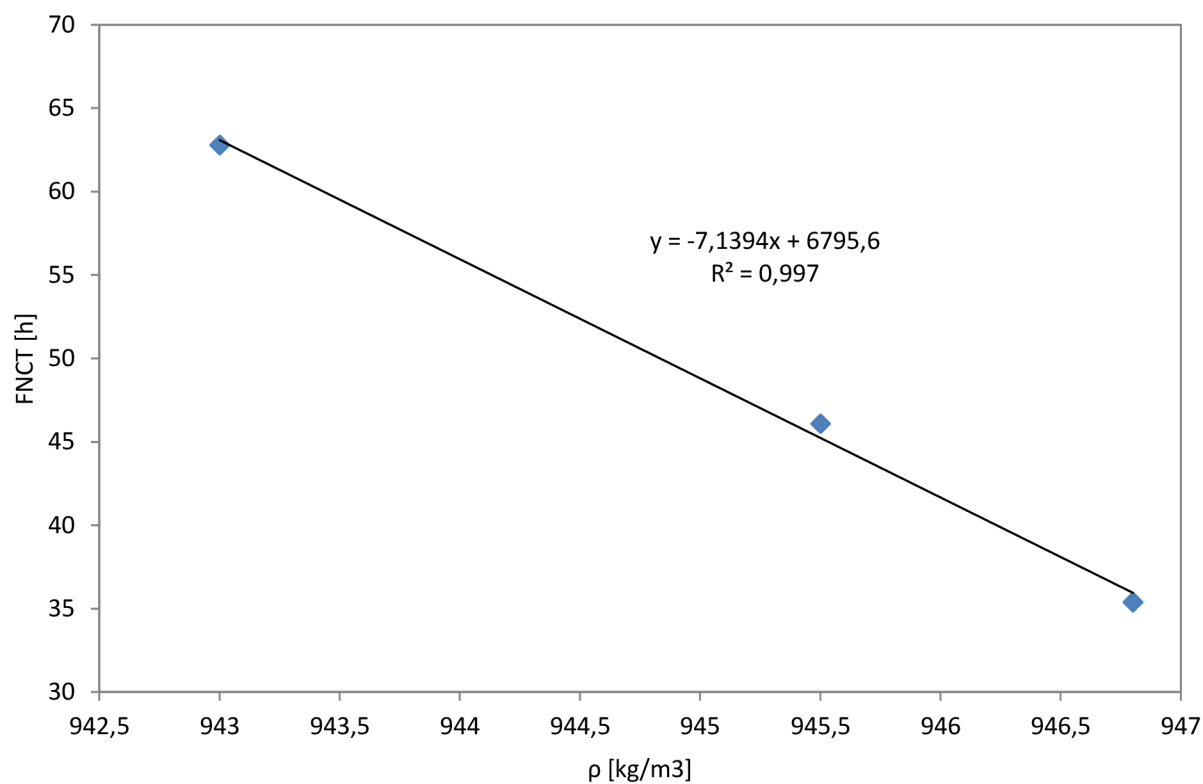
Pomocí FTIR byl u jednotlivých vzorků stanoven celkový obsah bočních větví jako koncentrace CH<sub>3</sub> skupin a dále byla stanovena také koncentrace vinylové a trans-vinylénové vazby. Získané hodnoty jsou zobrazeny v tabulce 9. Hodnoty koncentrace CH<sub>3</sub> jsou u všech vzorků velmi podobné a jejich rozdíl je rámci směrodatné odchylky, která byla vypočtena na základě tří opakovaných měření. Všechny vzorky tedy obsahují prakticky stejné množství bočních větví. Z hodnot koncentrace trans-vinylenu je patrné, že u vzorku 1428 (PQ), který má těchto vazeb nejméně, docházelo v menší míře k přenosu 1-hexenem. Tento přenos se více uplatňoval u vzorků 1432 (S2) a 1436 (S2/Mg), což může částečně vysvětlovat jejich vyšší hustotu. Při přenosu se vytvoří boční větev na konci řetězce (obrázek 9) a takřka nijak neovlivňuje krystalizaci řetězce.

Tabulka 9: Výsledky měření FTIR a FNCT

Vzorek	vinyl (mol.l <sup>-1</sup> )	trans-vinylén (mol.l <sup>-1</sup> )	CH <sub>3</sub> /1000 C	FNCT (h)
1428 (PQ)	0,069±0,001	0,0061±0,001	4,2±0,1	62,8
1432 (S2)	0,0793±0,0004	0,0097±0,001	3,9±0,1	35,4
1436 (S2/Mg)	0,076±0,001	0,01±0,001	4,1±0,1	46,1

### 3.2 FNCT

Hodnoty FNCT pro jednotlivé vzorky vybraných polymeru jsou zapsány v tabulce 9. Z těchto hodnot lze říci, že materiál připravený pomocí katalyzátoru PQ vykazuje největší odolnost proti šíření trhliny mechanismem SCG a naopak materiál připravený pomocí S2 katalyzátoru má tuto odolnost nejnižší, což dobře koreluje s hodnotami hustoty (obrázek 27).



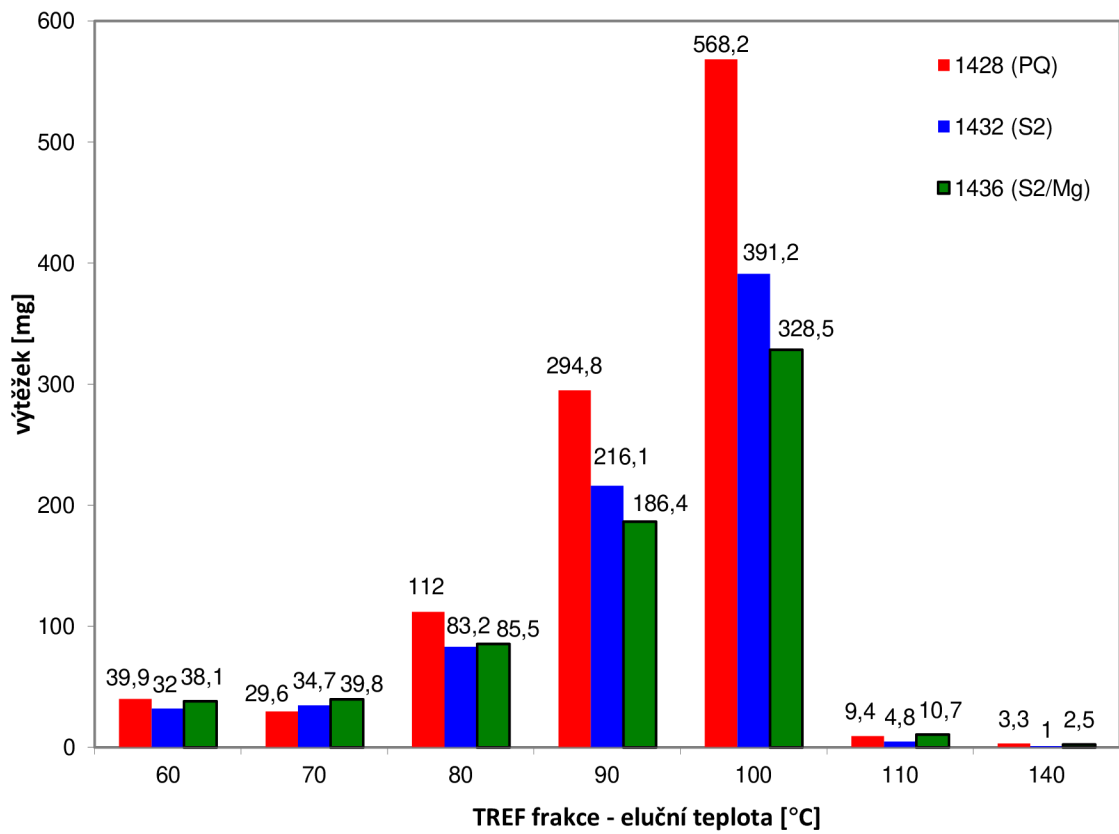
Obrázek 27: Závislost času do lomu FNCT na hustotě



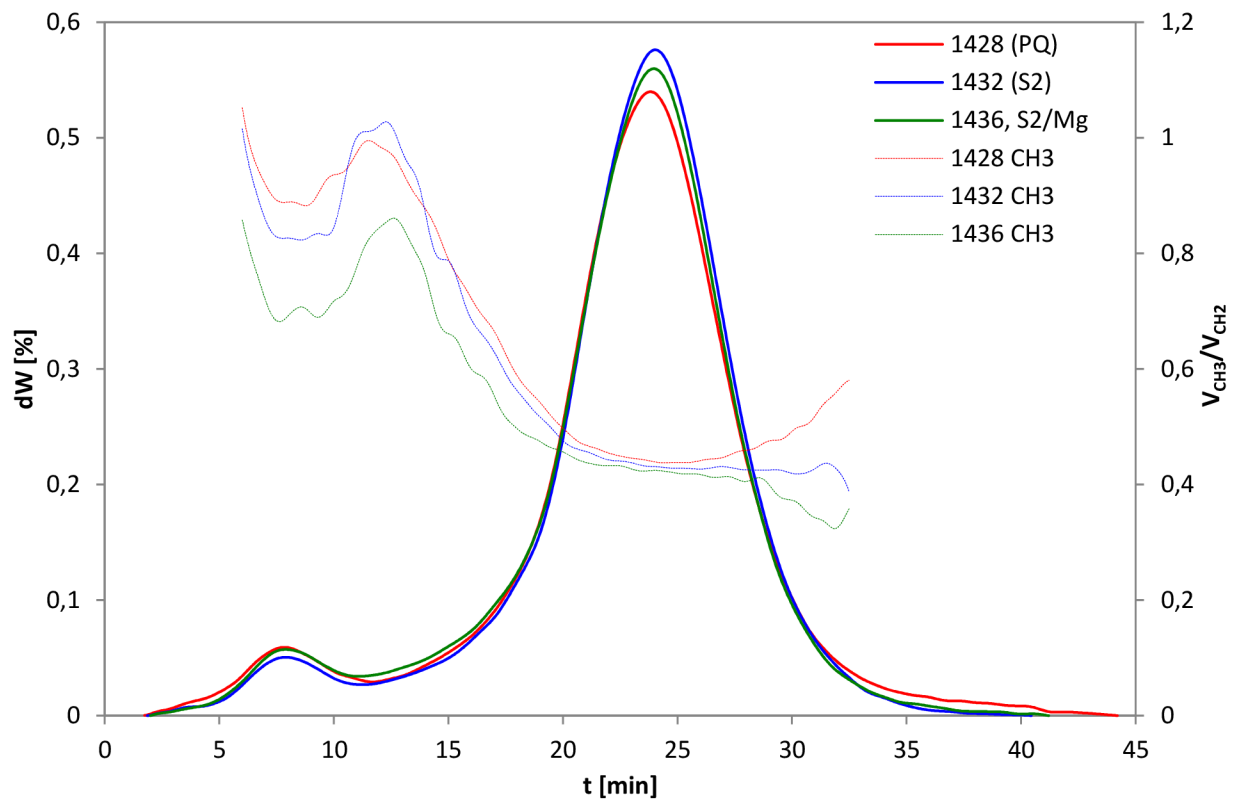
### 3.3 TREF

Pomocí PTREF analýzy byly získány frakce polymerů, jejichž hmotnostní rozložení je zobrazeno na obrázku 28. Hodnoty výtěžků frakcí při teplotách 80, 90, 100 °C (F80, F90, F100) u vzorků 1428 (PQ) jsou zatíženy chybou kvůli obsahu rozpouštědla TCB. Při filtraci a následném sušení těchto bohatých frakcí došlo k vytvoření kompaktní pórovité struktury, v níž byl uzavřen TCB, který nebylo možné odstranit ani sušením ve vakuové sušárně. Součet hmotností výtěžků 1432 (S2) a 1436 (S2/Mg) relativně dobře odpovídají nadávkovanému množství polymeru a lze tedy předpokládat, že u tohoto vzorku k popsané chybě měření nedošlo nebo jen ve velmi malém měřítku.

U nízkoteplotních frakcí F60, F70 lze pozorovat mírně zvýšený obsah u vzorku 1436 (S2/Mg) a ve frakcích F110 a F140 lze zase pozorovat menší výtěžek u vzorku 1432 (S2). Pro lepší kvantitativní posouzení byla provedena ATREF (obrázek 29), na němž jsou zobrazeny eluční křivky popisující množství eluovaného polymeru na elučním čase a poměr signálů z koncentračního a CH<sub>3</sub> detektoru na elučním čase. Ze získaných elučních křivek je vidět, že průběh všech tří koncentračních křivek je velmi podobný, avšak při důkladnějším pozorování lze vysledovat menší odlišnosti. Eluční pík vzorku 1432 (S2) je oproti ostatním celý posunutý k vyšším teplotám. Vzorek 1428 (PQ) má z vybraných vzorků největší první pík, tj. největší podíl plně amorfního (nekrystalizovaného) polymeru, naopak nejmenší plně amorfní podíl má vzorek 1432 (S2). Mezi časem eluce 10-20 min je nejvíce eluován vzorek 1436 (S2/Mg), což potvrzuje jeho vyšší zastoupení v nízkoteplotních frakcích. Na konci eluce lze pozorovat zvýšení koncentrační křivky vzorku 1428 (PQ) nad křivky ostatních vzorků, což by znamenalo, že tento vzorek obsahuje vyšší podíl vysokoteplotních frakcí, jako je F110 a F140. Výtěžky z PTEF jsou ale u těchto frakcí podobné jako u vzorku 1436 (S2/Mg).



Obrázek 28: Hmotnostní výtěžky frakcí TREF analýzy

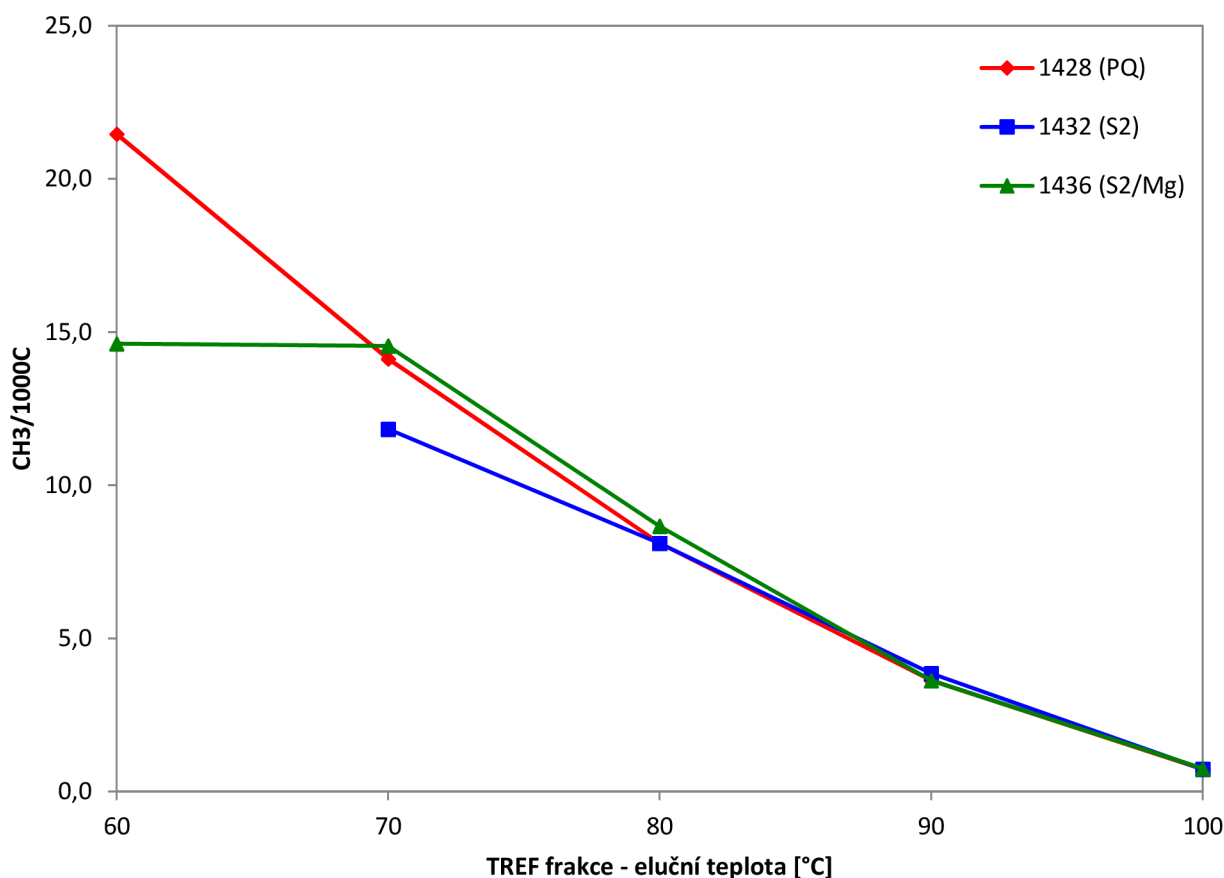


Obrázek 29: Eluční křivka ATREF

### 3.3.1 IR

Hodnoty obsahu  $\text{CH}_3$  jednotlivých frakcí jsou zakresleny v grafu na obrázku 30. Hodnota koncentrace  $\text{CH}_3$  F60 u vzorku 1432 (S2) chybí, protože ze získaného materiálu nebylo možné připravit folii. Stejně tak chybí i frakce F110 a F140 kvůli velmi malým výtěžkům. Z jednotlivých hodnot obsahu  $\text{CH}_3$  je vidět, že obsah bočních větví je ve frakcích F80, F90 a F100 u všech vzorků takřka stejný. U nízkoteplotních frakcí již taková shoda není. Frakce F60 u vzorku 1436 (S2/Mg) má mnohem nižší obsah  $\text{CH}_3$ , než stejná frakce u vzorku 1428 (PQ). U frakcí F70 má zase nejnižší obsah  $\text{CH}_3$  vzorek 1732 (S2).

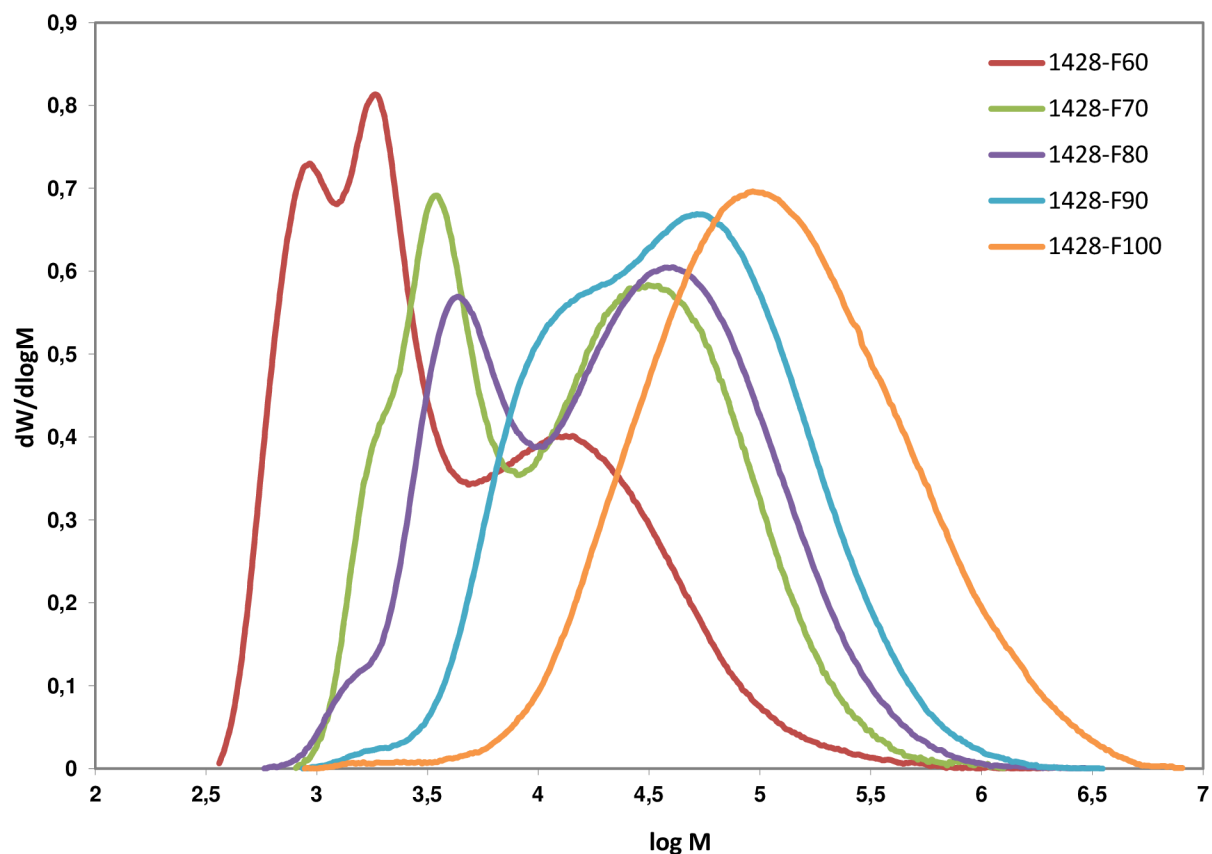
Výsledky měření obsahu  $\text{CH}_3$  během ATREF jsou zobrazeny na obrázku 29, kde koncentraci  $\text{CH}_3$  charakterizuje poměr signálu  $V_{\text{CH}_3}/V_{\text{CH}_2}$ . Na počátku eluce lze pozorovat nižší hodnoty této křivky u vzorku 1436 (S2/Mg), což odpovídá nižším hodnotám koncentrace  $\text{CH}_3$  ve frakci F60. Křivka vzorku 1432 (S2) je na počátku eluce pod křivkou vzorku 1428 (PQ) a po přibližně deseti minutách obě křivky nabývají podobné hodnoty. Lze proto předpokládat, že i hodnota koncentrace  $\text{CH}_3$  tohoto vzorku ve frakci F60 bude podobná jako u vzorku 1428 (PQ), případně trochu nižší. Po 20 min eluce se všechny křivky vyrovnávají a nabývají velmi podobných hodnot. Na konci eluce můžeme pozorovat růst koncentrace  $\text{CH}_3$  u vzorku 1428 (PQ). Tento trend však není pozorován na hodnotách obsahu  $\text{CH}_3$  v jednotlivých frakcích.



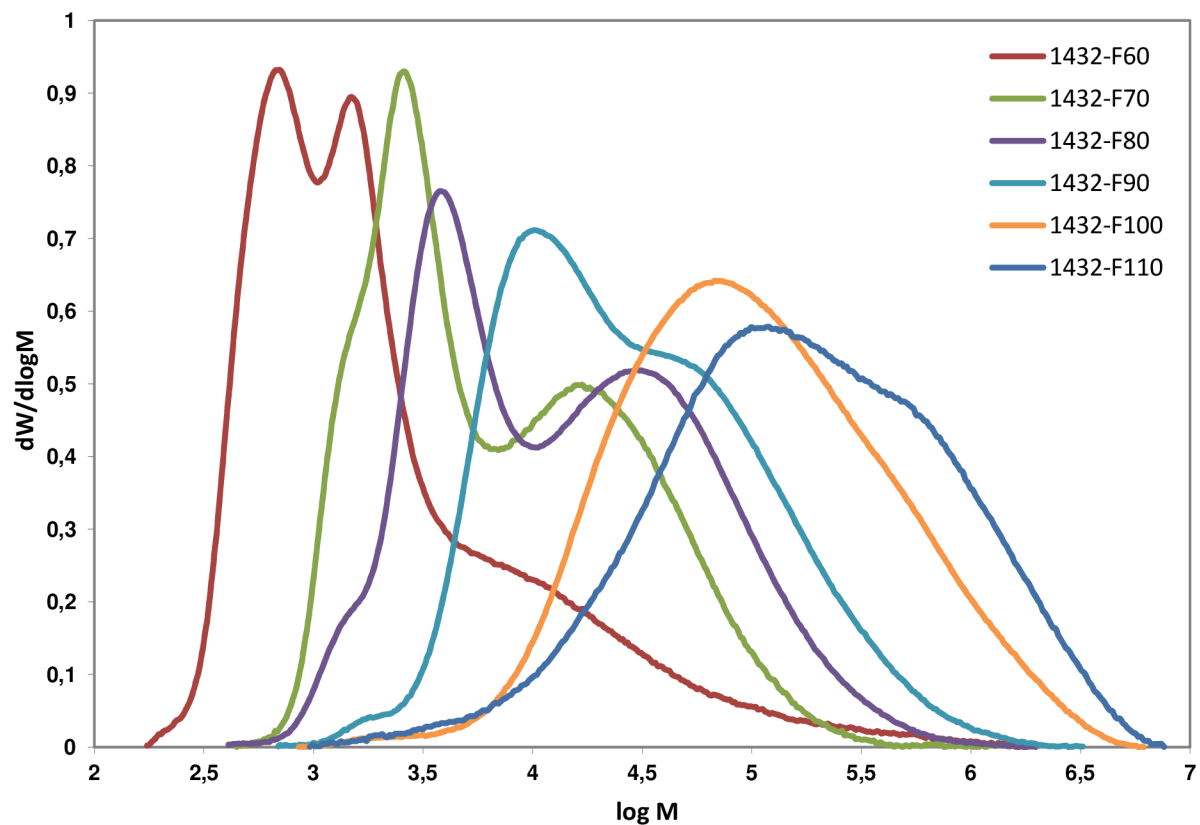
Obrázek 30: obsah  $\text{CH}_3$  v jednotlivých frakcích

### 3.3.2 GPC

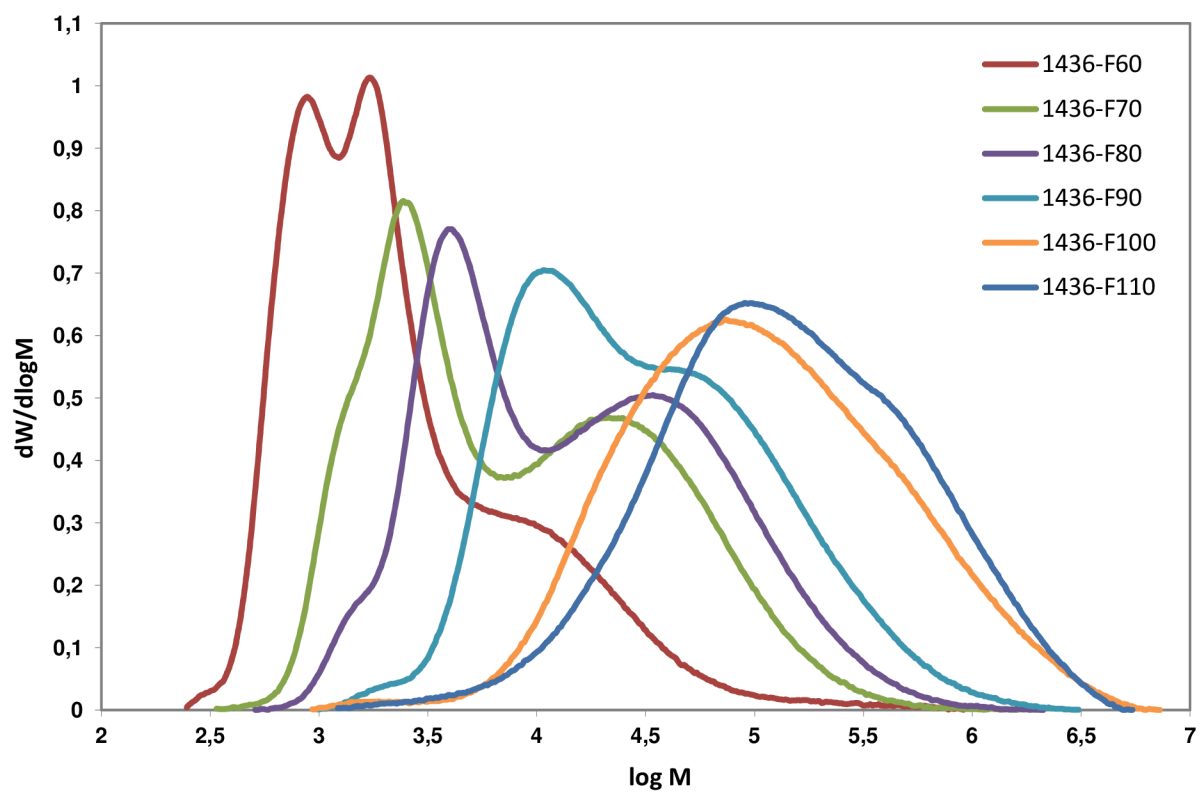
Data získaná z GPC analýzy TREF frakcí jednotlivých vzorků jsou zakreslena v grafech zobrazených na obrázcích 31, 32, 33. Na první pohled je patrné, že vzorek 1428 (PQ), který má největší odolnost proti šíření SCG, má oproti ostatním vzorkům v nízkoteplotních frakcích F60, F70, F80, F90 větší podíl molekul s vyšší molekulovou hmotností (obrázek 31). Tyto nízkoteplotní frakce obsahují největší podíl SCB, a proto můžeme říci, že SCB u vzorku 1428 (PQ) jsou více zastoupeny ve vyšších molekulových hmotnostech, než u ostatních vzorků, a proto má tento vzorek vyšší odolnost proti šíření SCG než ostatní.



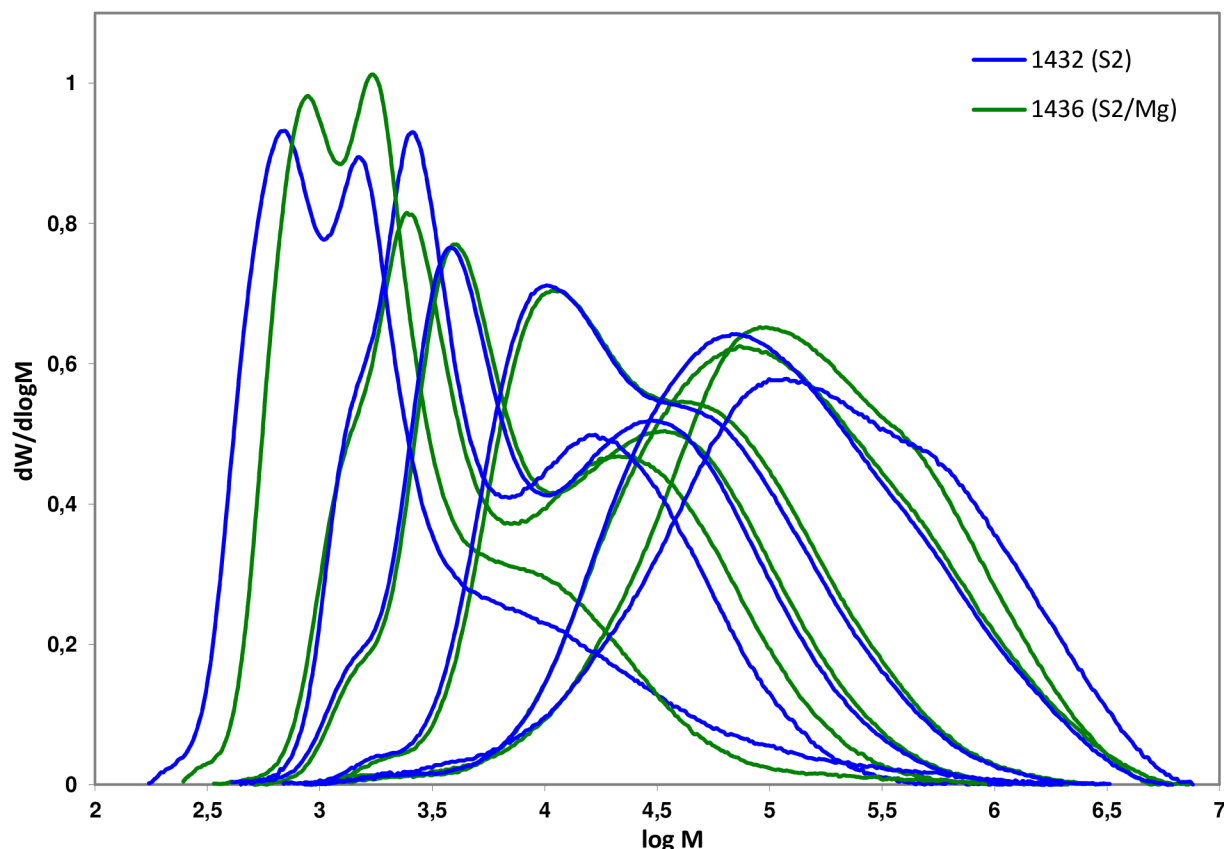
Obrázek 31: GPC křivky TREF frakcí vzorku 1428 (PQ)



Obrázek 32: GPC křivky TREF frakcí vzorku 1432 (S2)



Obrázek 33: GPC křivky TREF frakcí vzorku 1436 (S2/Mg)



Obrázek 34: GPC křivky frakcí vzorků 1432 (S2) a 1436 (S2/Mg)

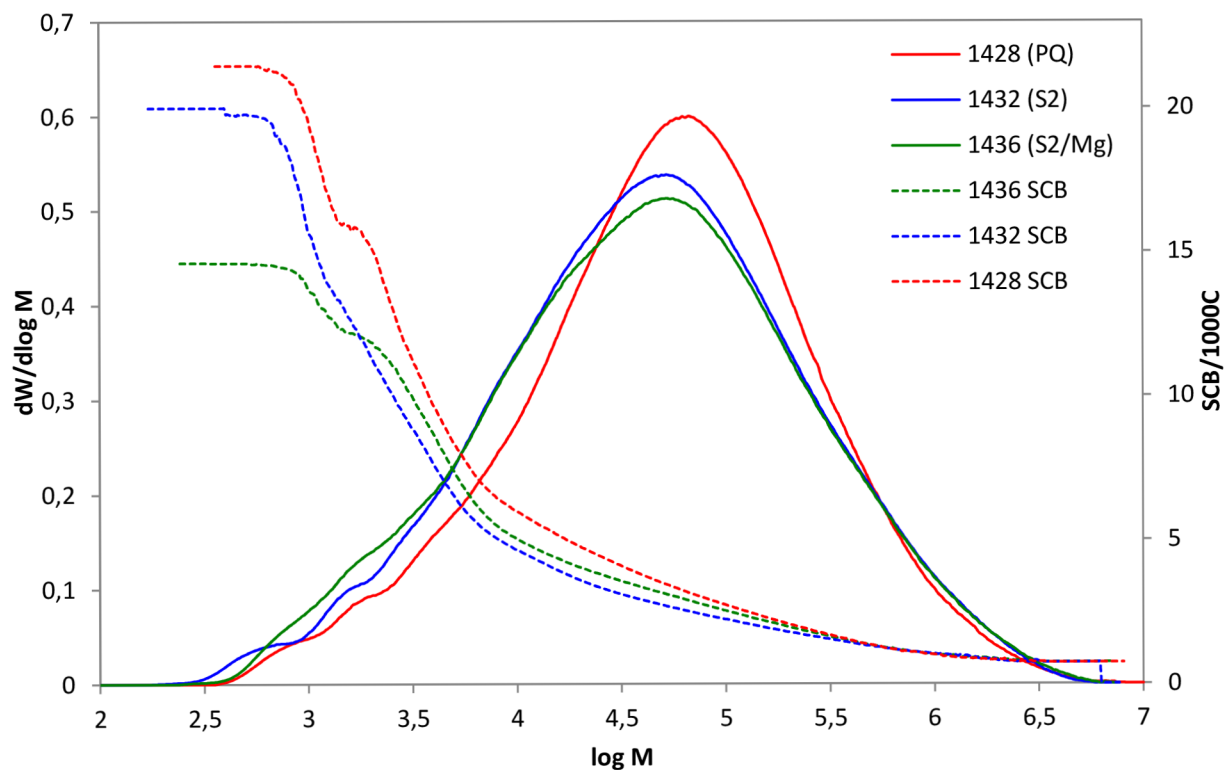
GPC křivky frakcí vzorků 1432 (S2) (obrázek 32) a 1436 (S2/Mg) (obrázek 33) jsou velmi podobné. Pro lepší posouzení byly oba grafy zakresleny do jednoho společného (obrázek 34). Z tohoto grafu je patrné, že takřka všechny křivky vzorku 1436 (S2/Mg), který má vyšší odolnost proti šíření SCG než vzorek 1432 (S2), jsou mírně posunuty k vyšším molekulovým hmotnostem. Navíc tento vzorek má i vyšší hmotnostní podíl nízkoteplotních frakcí F60, F70 a F80 oproti vzorku 1432 (S2).

TREF analýza frakcionuje polymer na základě krystalizačních schopností, v podstatě tedy na základě koncentrace bočních větví [41]. Pro lepší posouzení těchto výsledků bylo proto předpokládáno, že je koncentrace bočních větví v rámci jedné frakce ve všech molekulových hmotnostech stejná. Tento předpoklad v praxi zřejmě nebude zcela platit, avšak s jeho použitím můžeme sestavit závislost koncentrace SCB na molekulové hmotnosti (obrázek 35). Pro získání tohoto grafu byly hodnoty  $dW$  ze závislosti  $dW$  na  $\log M$  získané z GPC analýzy ve všech frakcích vynásobeny hmotnostním zastoupením frakce a koncentrací  $\text{CH}_3$  ve frakci. Pro jednotlivé molekulové hmotnosti byl vypočítán součet těchto hodnot přes všechny frakce. Získané hodnoty pak byly poděleny hodnotou součinu součtu  $dW \cdot w$  jednotlivých frakcí podle následující rovnice:

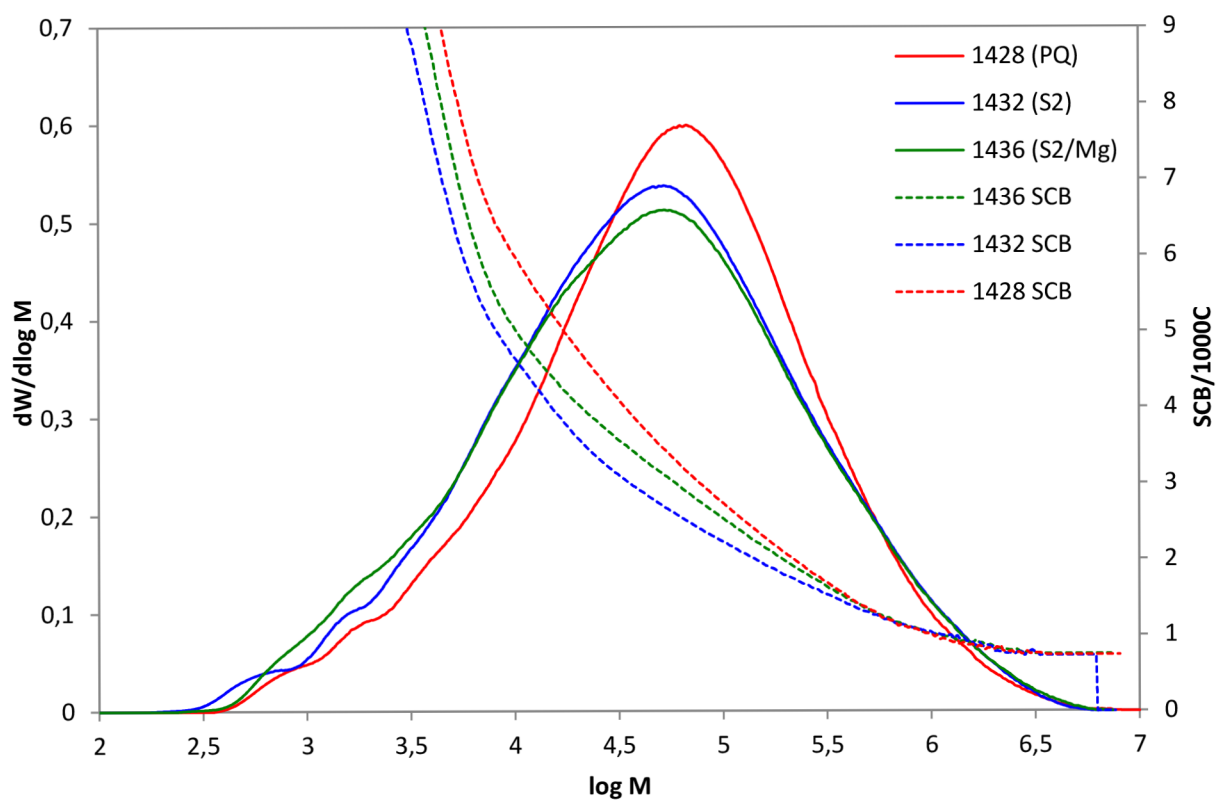
$$dSCB/1000 = \frac{\sum_{F=60}^{F=100} dW_F \cdot w_F \cdot CH_3 / 1000C_F}{\sum_{F=60}^{F=100} dW_F \cdot w_F}, \quad (8)$$

kde  $dSCB/1000$  je pak výsledná hodnota koncentrace SCB pro jednotlivé molekulové hmotnosti,  $dW_F$  je hodnota hmotnostního zastoupení určité molekulové hmotnosti v dané frakci získaná z GPC,  $w_F$  je hmotnostní zastoupení dané frakce ve vzorku a  $CH_3 / 1000C_F$  je koncentrace  $CH_3$  dané frakce získaná z FTIR. Hodnoty  $w_F$  byly u vzorku 1432 (S2) a 1436 (S2/Mg) vypočítány na základě výtěžků z PTREF. U vzorku 1428 (PQ), kde byly hodnoty některých frakcí zatíženy chybou, bylo předpokládáno, že celková hmotnost frakcionovaného polymeru byla stejná jako u vzorku 1436 (S2/Mg) a hodnoty výtěžků u frakcí obsahujících rozpouštědlo byly odhadnuty na základě ATREF křivek. Konkrétně byly přiřazeny hodnoty  $m_{F80} = 84$  g;  $m_{F90} = 196$  g a  $m_{F100} = 329,3$  g. Chybějící hodnota  $CH_3 / 1000C_F$  frakce F60 u vzorku 1432 (S2) byla také odhadnuta na základě průběhu křivek z ATREF analýzy  $CH_3 / 1000C_{F60} = 20$ .

Výsledná závislost  $dSCB/1000$  na molekulové hmotnosti všech tří vzorků je společně s profilem molekulových hmotností, získaným také touto metodou, zobrazena v grafu (obrázek 35). Detailní zobrazení rozložení bočních větví je na obrázku 36. Profil jednotlivých křivek popisujících distribuci molekulových hmotností na tomto obrázku je relativně v dobré shodě s výsledky z GPC-IR-MALS (obrázek 37). Z průběhu křivek koncentrace SCB/1000C je z obrázku 36 vidět, že do  $\log M \approx 5,7$  má vzorek s největším časem do lomu FNCT 1428 (PQ) největší koncentraci SCB a vzorek 1432 (S2) s nejnižší odolností zase nejnižší koncentraci SCB. Průběh křivky SCB/1000C vzorku 1436 (S2/Mg) je podobný jako u vzorku 1432 (S2), avšak u vzorku 1436 (S2/Mg) lze pozorovat mírné zvýšení koncentrace SCB v oblasti  $\log M$  od 4 do 5,7, které má zřejmě za následek zvýšení jeho času do lomu FNCT oproti vzorku 1432 (S2). V oblasti  $\log M$  vyšší jak 5,7 je pak koncentrace SCB u všech vzorků přibližně stejná. V této oblasti však mohou hrát roli i frakce F110 a F140, které v tomto grafu nejsou zahrnuty.



Obrázek 35: Graf distribuce SCB získaný pomocí TREF analýzy



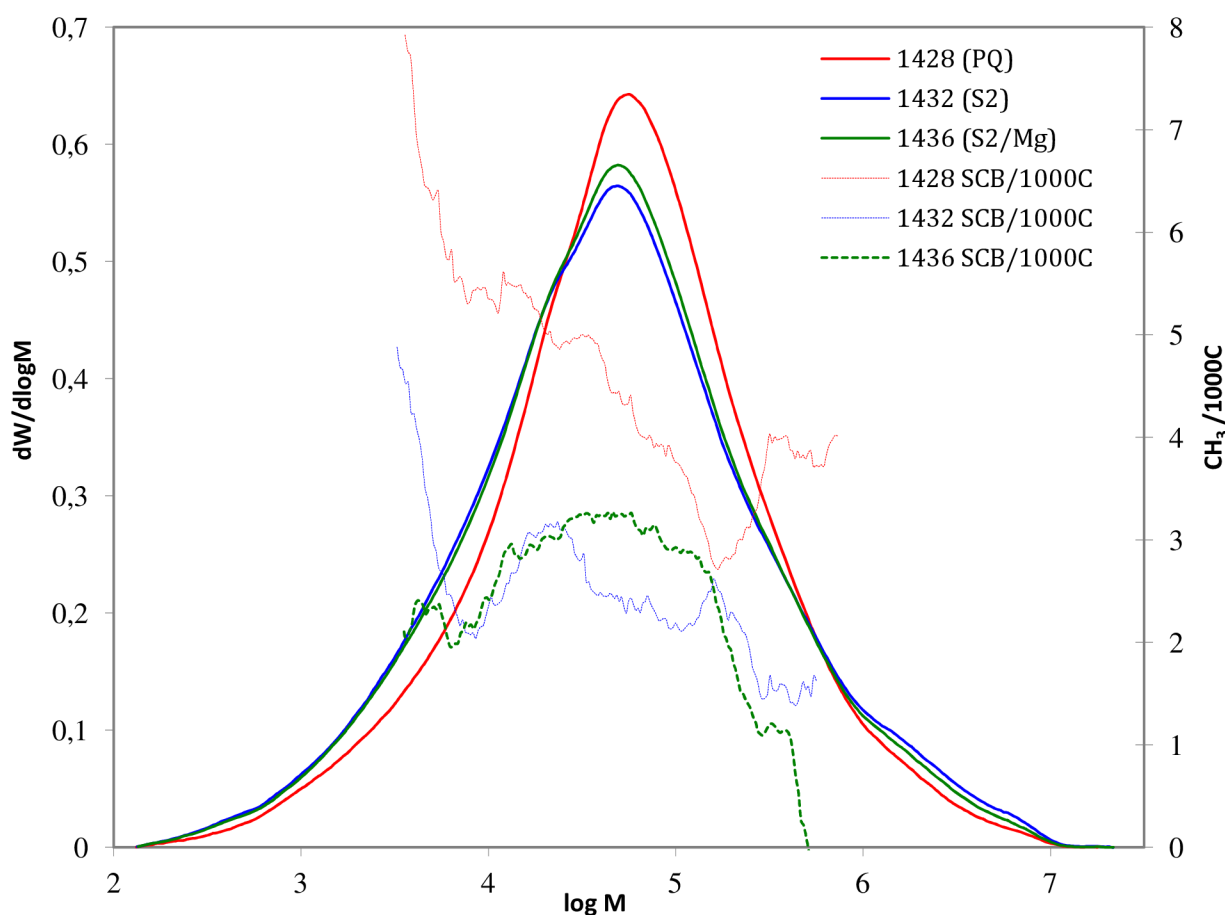
Obrázek 36: Detailní zobrazení rozložení SCB získané pomocí TREF



### 3.4 GPC-IR-MALS

Data poskytnutá laboratoří Polymer Char byla zakreslena do grafu (obrázek 37) zobrazujícím distribuci molekulových hmotností a obsah  $\text{CH}_3/1000\text{C}$  v závislosti na molekulové hmotnosti. Hodnoty středních molekulových hmotností a koeficientu polydispersity jsou pak zapsány v tabulce 10.

Z grafu lze vyčíst, že v zobrazované oblasti distribuce SCB má největší zastoupení bočních větví vzorek 1428, kdežto zbylé dva vzorky mají mnohem nižší obsah SCB. U vzorku 1436 (S2/Mg) lze pozorovat zvýšení koncentrace SCB v oblasti  $\log M$  od 4 do 5,2, což je v dobré shodě s výsledky získanými z PTREF (obrázek 35), kde tento vzorek také vykazuje zvýšení koncentrace SCB. V oblasti molekulových hmotností  $\log M$  větší jak 5,2 je koncentrace SCB u vzorku 1428 (PQ) roste, kdežto u vzorků 1432 (S2) a 1436 (S2/Mg) křivky klesají.



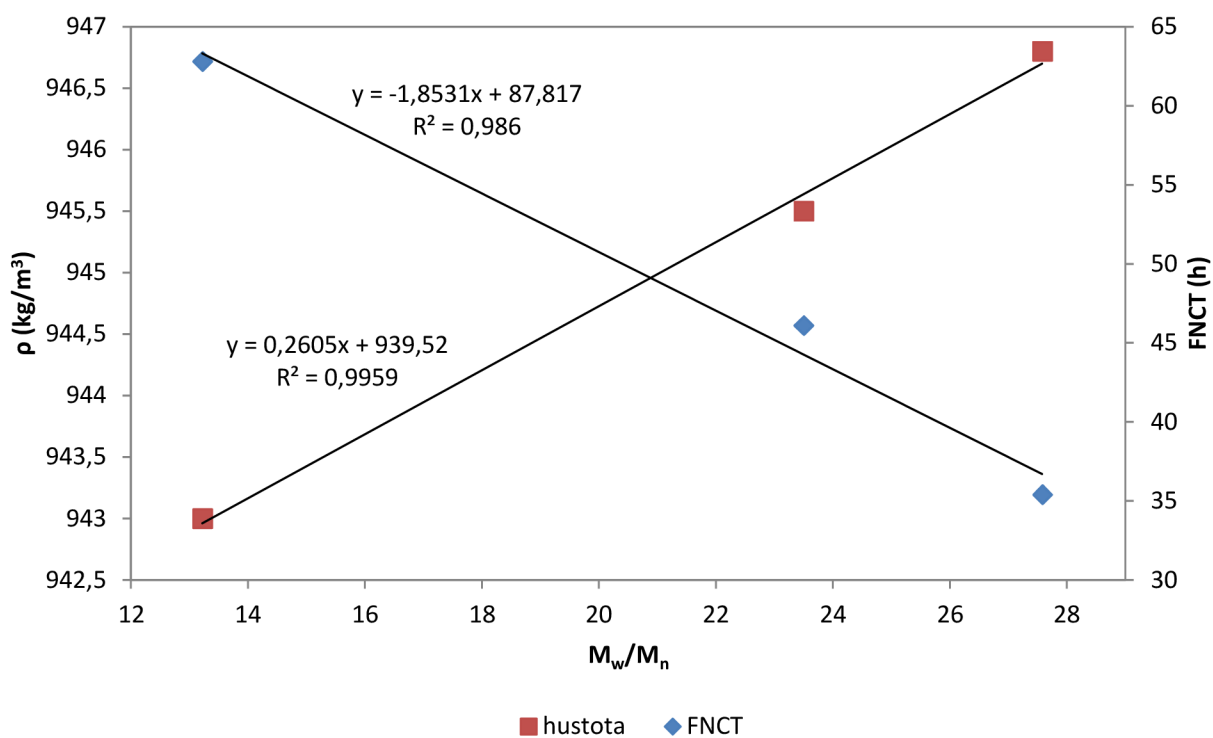
Obrázek 37: Graf rozložení molekulových hmotností a SCB

Z hodnot  $M_w/M_n$  (tabulka 10) je patrné, že vzorek 1428 (S2) má nejužší distribuci a vzorek 1432 (S2) nejširší distribuci. Tyto hodnoty korelují relativně dobře s hodnotami hustoty polymeru a hodnotami času do lomu FNCT (obrázek 38). Obecně platí, že vzorky s širší distribucí molekulových hmotností vykazují větší odolnost proti SCG. V našem případě tomu je však paradoxně zcela obráceně. Důvodem proč má vzorek 1428 (PQ) vyšší zastoupení SCB ve vysokomolekulární oblasti a tím i vyšší odolnost proti SCG může být

právě tato užší distribuce. Polymer s užší distribucí obsahuje totiž nižší obsah nízkomolekulárních řetězců, které obsahují nejvíce kopolymeru, a tím pádem zbývá více kopolymeru na molekuly s vyšší molekulovou hmotností. To je důvod, proč má vzorek v obou grafech na obrázcích Obrázek 35 a Obrázek 37 vyšší hodnoty koncentrace SCB, přestože mají všechny vzorky stejný obsah bočních větví.

Tabulka 10: Hodnoty získané z GPC-IR-MALS, FNCT, FTIR

Číslo pol.	Kat.	$M_w$ (g/mol)	$M_n$ (g/mol)	$M_w/M_n$	FNCT (h)	CH3/1000C (FTIR)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )
1428	CrOx	198 150	14 993	13,22	62,8	4,2	943
1432	S2	227 671	8 255	27,58	35,4	3,9	946,8
1436	S2(Mg)	215 191	9 158	23,50	46,1	4,1	945,5



Obrázek 38: Závislost hustoty a FNCT na distribučním koeficientu

## 4 ZÁVĚR

V teoretické části byly shrnuty poznatky týkající se přípravy, vlastností PE a mechanismu jeho porušování se zvláštním zaměřením na mechanismus SCG.

V experimentální části byly pomocí tří chromových katalyzátorů PQ, S2 a S2/Mg připraveny tři vzorky HDPE s prakticky stejným indexem toku MI a stejným obsahem komonomeru 1-hexenu. Polymer připravený pomocí katalyzátoru PQ měl z vybraných materiálů nejdelší čas do lomu FNCT a polymer připravený pomocí katalyzátoru S2 zase nejkratší čas do lomu FNCT. Hodnoty FNCT těchto materiálů dobře korelovaly s jejich hustotou.

Provedením TREF analýzy bylo zjištěno, že materiál připravený pomocí katalyzátoru PQ má více SCB ve vyšších molekulových hmotnostech než ostatní materiály, což má za následek větší snížení hustoty a zvýšení odolnosti proti SCG. U materiálu připraveného pomocí katalyzátoru S2/Mg byl pozorován nárůst koncentrace SCB ve středních molekulových hmotnostech oproti materiálu připraveného pomocí katalyzátoru S2. Toto zvýšení má zřejmě za následek větší odolnost proti SCG, než má materiál připravený pomocí S2 katalyzátoru. Získané výsledky byly v relativně dobré shodě s daty poskytnutými metodou GPC-IR-MALS, která byla provedena pracovníky laboratoře Polymer Char ve Španělsku.

U výsledků poskytnutých metodou GPC-IR-MALS byla zjištěna relativně dobrá korelace mezi distribučním koeficientem, časem do lomu FNCT a hustotou polymeru. Hodnota času do lomu FNCT však klesala se vzrůstajícím poměrem  $M_w/M_n$ , což je v rozporu s obecným pravidlem, že polymery s širší molekulovou distribucí vykazují větší odolnost proti SCG. Vysvětlením může být fakt, že v širší distribuci je větší podíl nízkomolekulární frakce, která obsahuje velmi vysokou koncentraci komonomeru, což znamená, že při polymeraci se v ní celkově spotřebuje více komonomeru, který pak chybí ve vyšších molekulových hmotnostech.

Získané výsledky distribuce SCB poskytnuté metodou GPC-IR-MALS byly v relativně dobré shodě s výsledky z PTREF a dalo by se na základě získaných křivek určit, který materiál bude mít větší odolnost proti SCG. Získané výsledky tedy potvrzují, že by tato metoda mohla být velmi perspektivní pro predikci odolnosti proti SCG i v průmyslovém měřítku.

V rámci dalšího postupu by bylo velmi žádoucí zakoupit přístroj GPC s IR detekcí pro sledování distribuce bočních větví. Pomocí tohoto přístroje pak analyzovat sérii HDPE materiálů připravených na provozním zařízení Unipetrolu Litvínov s vyhovující hodnotou času do lomu FNCT a také sérii materiálů HDPE připravených pomocí laboratorního reaktoru při podmínkách simulující výrobní podmínky, avšak s nižší hodnotou času do lomu FNCT, než je požadovaná hodnota. Na základě těchto výsledků by bylo možno stanovit určité kritérium pro vyhovující materiál.

## 5 LITERATURA

- [1] NEZBEDOVÁ, E., P. HUTAŘ, M. ZOUHAR, Z. KNĚSL, J. SADÍLEK a L. NÁHLÍK. The applicability of the Pennsylvania Notch Test for a new generation of PE pipe grades. *Polymer Testing*. 2013, vol. 32, issue 1, s. 106-114. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2012.09.009. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142941812001882>
- [2] PAS 1075. *Pipes made from Polyethylene for alternative installation techniques*. 2009
- [3] MLEZIVA, Josef. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000, 537 s. ISBN 80-859-2072-7.
- [4] 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: [www.essentialchemicalindustry.org](http://www.essentialchemicalindustry.org)
- [5] MALPASS, Dennis B. *Introduction to industrial polyethylene: properties, catalysts, processes*. Hoboken, N.J.: Wiley, 2010, xvii, 133 p. ISBN 04-706-2598-8.
- [6] SHAMIRI, Ahmad, Mohammed CHAKRABARTI, Shah JAHAN, Mohd HUSSAIN, Walter KAMINSKY, Purushothaman ARAVIND a Wageeh YEHYE. The Influence of Ziegler-Natta and Metallocene Catalysts on Polyolefin Structure, Properties, and Processing Ability. *Materials*. 2014, vol. 7, issue 7, s. 5069-5108. DOI: 10.3390/ma7075069. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1996-1944/7/7/5069/>
- [7] NOWLIN, Thomas E. *Business and technology of the global polyethylene industry: an in-depth look at the history, technology, catalysts, and modern commercial manufacture of polyethylene and its products*. USA: Scrivener Publishing, 2014, pages cm. ISBN 978-111-8945-988.
- [8] BRESLOW, David S. a Norman R. NEWBURG. BIS-(CYCLOPENTADIENYL)-TITANIUM DICHLORIDE —ALKYLALUMINUM COMPLEXLS AS CATALYSTS FOR THE POLYMERIZATION OF ETHYLENE. *Journal of the American Chemical Society*. 1957, vol. 79, issue 18, s. 5072-5073. DOI: 10.1021/ja01575a066. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01575a066>
- [9] LONG, Wendell P. a David S. BRESLOW. Der Einfluß von Wasser auf die katalytische Aktivität von Bis( $\pi$ -cyclopentadienyl)titandichlorid-Dimethylaluminiumchlorid zur Polymerisation von Äthylen. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. 1975, vol. 1975, issue 3, s. 463-469. DOI: 10.1002/jlac.197519750310. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jlac.197519750310>
- [10] SINN, Hansjörg, Walter KAMINSKY, Hans-Jürgen VOLLMER a Rüdiger WOLDT. "Living Polymers" on Polymerization with Extremely Productive Ziegler Catalysts. *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1980, vol. 19, issue 5, s. 390-392. DOI: 10.1002/anie.198003901. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.198003901>
- [11] PHILLIPS PETROLEUM. *Polymers and production thereof* [patent]. Patent, US 2825721 A. Uděleno 4. březem 1958.

- [12] GROppo, E., C. LAMBERTI, S. BORDIGA, G. SPOTO a A. ZECCHINA. The Structure of Active Centers and the Ethylene Polymerization Mechanism on the Cr/SiO<sub>2</sub> Catalyst: A Frontier for the Characterization Methods. *Chemical Reviews*. 2005, vol. 105, issue 1, s. 115-184. DOI: 10.1021/cr040083s.
- [13] MCDANIEL, Max P. Review of Phillips Chromium Catalyst for Ethylene Polymerization. *Handbook of Transition Metal Polymerization Catalysts* [online]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley, 2010, s. 291 [cit. 2015-03-12]. DOI: 10.1002/9780470504437.ch10.
- [14] UNION CARBIDE CORPORATION. *Contract for High-Density polyethylen plant: Technology manual, Volume I - Catalyst*. Czechoslovakia, 1971
- [15] CANN, Kevin. Silica-Supported Silyl Chromate-Based Ethylene Polymerization Catalysts. *Handbook of transition metal polymerization catalysts*. Hoboken, N.J.: Wiley, 2010, s. 447. DOI: 10.1002/9780470504437.ch11. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/9780470504437.ch11>
- [16] CHENG, Joy. *Mechanical and Chemical Properties of High Density Polyethylene: Effects of Microstructure on Creep Characteristics*. Ontario, Canada, 2008. Disertační práce. University of Waterloo.
- [17] ZHANG, Jingyu. *Experimental Study of Stress Cracking in High Density Polyethylene Pipes*. Philadelphia, 2005. Disertační práce. Drexel University.
- [18] JANČÁŘ, Josef. *Základy lomové mechaniky plastů*. Vyd. 1. Brno: VUT FCH, 2007, 1 elektronický optický disk (CD-ROM). ISBN 978-80-214-3453-0.
- [19] MÜLLER, Werner W. *HDPE geomembranes in geotechnics*. New York: Springer, 2007, xviii, 485 p. ISBN 978-354-0372-868.
- [20] BROWN, Norman. Intrinsic lifetime of polyethylene pipelines. *Polymer Engineering*. 2007, vol. 47, issue 4, s. 477-480. DOI: 10.1002/pen.20696. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pen.20696>
- [21] LU, Xici a Norman BROWN. The ductile-brittle transition in a polyethylene copolymer. *Journal of Materials Science*. 1990, vol. 25, issue 1, s. 29-34. DOI: 10.1007/BF00544180. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF00544180>
- [22] LUSTIGER, A. a R.L. MARKHAM. Importance of tie molecules in preventing polyethylene fracture under long-term loading conditions. *Polymer*. 1983, vol. 24, issue 12, s. 1647-1654. DOI: 10.1016/0032-3861(83)90187-8. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0032386183901878>
- [23] HUANG, Yan -Ling a Norman BROWN. The effect of molecular weight on slow crack growth in linear polyethylene homopolymers. *Journal of Materials Science*. 1988, vol. 23, issue 10, s. 3648-3655. DOI: 10.1007/BF00540508. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF00540508>
- [24] LU, Xici, Zhiqiang ZHOU a Norman BROWN. A sensitive mechanical test for slow crack growth in polyethylene. *Polymer Engineering*. 1997, vol. 37, issue 11, s. 1896-1900. DOI: 10.1002/pen.11839.

- [25] KRISHNASWAMY, Rajendra K., Qing YANG, Lucia FERNANDEZ-BALLESTER a Julia A. KORNFIELD. Effect of the Distribution of Short-Chain Branches on Crystallization Kinetics and Mechanical Properties of High-Density Polyethylene. *Macromolecules*. 2008, vol. 41, issue 5, s. 1693-1704. DOI: 10.1021/ma070454h. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma070454h>
- [26] DESLAURIERS, Paul J. a David C. ROHLFING. Estimating Slow Crack Growth Performance of Polyethylene Resins from Primary Structures such as Molecular Weight and Short Chain Branching. *Macromolecular Symposia*. 2009, vol. 282, issue 1, s. 136-149. DOI: 10.1002/masy.200950814. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/masy.200950814>
- [27] *System and method for estimating density of a polymer* [patent]. US Patent, 20110035193. Uděleno Aug. 7, 2009.
- [28] ARNOLD, J. C. The effects of diffusion on environmental stress crack initiation in PMMA. *Journal of Materials Science*. 1998, vol. 33, issue 21, s. 5193-5204. DOI: 10.1023/A:1004431920449. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1004431920449>
- [29] *Environmental Stress Cracking of Plastics*. United Kingdom: Rapra Technology Limited, 1996. ISBN 1-85957-064-X.
- [30] SCHEIRS, John. *Compositional and failure analysis of polymers: a practical approach*. New York: Wiley, 2000, xl, 766 p. ISBN 04-716-2572-8.
- [31] LU, X. a N. BROWN. A test for slow crack growth failure in polyethylene under a constant load. *Polymer Testing*. 1992, vol. 11, issue 4, s. 309-319. DOI: 10.1016/0142-9418(92)90025-7.
- [32] ISO 16241. *Notch Tensile Test to Measure the Resistance to Slow Crack Growth of Polyethylene Materials for Pipe and Fitting Products (PENT)*. 2005.
- [33] ISO 16770. *Plastic - Determination of environmental stress cracking of polyethylene - Full-notch creep test (FNCT)*. 2004.
- [34] KURELEC, L., M. TEEUWEN, H. SCHOFFELEERS a R. DEBLIECK. Strain hardening modulus as a measure of environmental stress crack resistance of high density polyethylene. *Polymer*. 2005, vol. 46, issue 17, s. 6369-6379. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.05.061. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386105006555>
- [35] ADIB, Ali, Carlos DOMÍNGUEZ, Jesús RODRÍGUEZ, Carlos MARTÍN a Rafael A. GARCÍA. The effect of microstructure on the slow crack growth resistance in polyethylene resins. *Polymer Engineering*. 2014, DOI: 10.1002/pen.23970. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pen.23970>
- [36] CHENG, Joy J., Maria A. POLAK a Alexander PENLIDIS. Influence of micromolecular structure on environmental stress cracking resistance of high density polyethylene. *Tunnelling and Underground Space Technology*. 2011, vol. 26, issue 4, s.

582-593. DOI: 10.1016/j.tust.2011.02.003. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0886779811000198>

- [37] MEN, Y. F., J. RIEGER, H. -F. ENDERLE a D. LILGE. The mobility of the amorphous phase in polyethylene as a determining factor for slow crack growth. *The European Physical Journal E*. 2004, vol. 15, issue 4, s. 421-425. DOI: 10.1140/epje/i2004-10059-3. Dostupné z: <http://www.springerlink.com/index/10.1140/epje/i2004-10059-3>
- [38] ČSN EN ISO 11133. *Plasty - Stanovení hmotnostního (MFR) a objemového (MVF) indexu toku taveniny termoplastů*. 1997.
- [39] CHURÁČEK, Jaroslav. *Analytická separace látek*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1990, 384 s. ISBN 80-030-0569-8.
- [40] KNILL, C. J. a J. F. KENNEDY. *Molecular weight characterisation of synthetic polymers*. Rapra Technology Limited, 1995. ISBN 10.1002/pi.1996.210400415.
- [41] *Polymer analysis/polymer theory*. New York: Springer, 2005, vi, 308 p. ISBN 35-402-5548-6
- [42] ŠTOLFOVÁ, Kristýna. *Vliv detergentů na urychlení testů životnosti u PE trubkových materiálů*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta chemická, 2012. 86 s. Diplomová práce. FCH VUT.
- [43] STUART, Barbara. *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. Hoboken, NJ: J. Wiley, 2004, xv, 224 p. ISBN 04-708-5428-6.
- [44] UNION CARBIDE. *Polymerization process* [patent]. Patent, US 3324095. Uděleno 6. červen 1967.
- [45] *Method of preparation of ethylene copolymers suitable for manufacturing films and pipes* [patent]. patent, US 6569966. Uděleno 27. květen 2003.
- [46] ISO 1183. *Methods for determining the density and relative density of non-cellular plastics*. 1987.
- [47] ASTM D2238 - 92. *Standard Test Methods for Absorbance of Polyethylene Due to Methyl Groups at 1378 cm<sup>-1</sup>*. 1992.

## Příloha A

Číslo pol.	m <sub>kat.</sub> (mg)	A (g/g/h)	m <sub>HDPE</sub> (g)	t (h)	T (°C)	w <sub>C6</sub> (g/g)	C <sub>6</sub> /C <sub>2</sub> v plyné fázi (g/g)	m <sub>C6</sub> (g)	P <sub>celk.</sub> (bar)	P <sub>C2</sub> (bar)	P <sub>H2</sub> (bar)	P <sub>N2</sub> (bar)	C <sub>6</sub> /C <sub>2</sub> start (g/g)	MI (g/10 min)	FI (g/10 min)	MFR	ρ (kg/m <sup>3</sup> )	I (min)
<b>PQ</b>																		
1422	42,9	<b>1577</b>	273,7	4,05	<b>96</b>	<b>0,032</b>	0,008	8,67	20	16	0,4	4	0,67	<b>0,14</b>	10,99	78,5	943,2	11,8
1423	40,8	<b>1882</b>	264,7	3,45	<b>96</b>	<b>0,037</b>	0,008	9,87	20	16	0,4	4	0,67	<b>0,23</b>	14,68	63,82	940,9	10,4
1428	43,6	<b>2002</b>	268,1	3,07	<b>96</b>	<b>0,030</b>	0,0065	8,04	20	16	0,4	4	0,55	<b>0,17</b>	15,1	88,82	943	10,8
<b>S2</b>																		
1424	79,9	<b>522</b>	166,8	4	<b>96</b>	<b>0,033</b>	0,0095	5,49	20	16	0,4	4	0,89	<b>0,32</b>	27,86	87,06	946,3	2,8
1425	75,4	<b>344</b>	77,8	3	<b>95-98</b>	<b>0,042</b>	0,0095	3,3	20	18	0,4	2	0,89	-	-	-	-	5
1426	75,8	<b>601</b>	136,6	3	<b>96-98</b>	<b>0,032</b>	0,0095	4,39	20	18	0,4	2	0,89	<b>0,48</b>	37,92	79	-	2,8
1427	75,9	<b>539</b>	122,8	3	<b>91-93</b>	<b>0,033</b>	0,011	4,05	20	17	0,4	2	1,05	<b>0,29</b>	27,7	95,52	947,7	2,1
1429	74,6	<b>683</b>	152,9	3	<b>87-89</b>	<b>0,026</b>	0,009	4,05	20	17	0,4	2	0,87	<b>0,15</b>	14,81	98,73	948,3	
1432	74,5	<b>477</b>	124,3	3,5	<b>87-89</b>	<b>0,030</b>	0,0105	3,79	20	17	0,4	2	1,02	<b>0,16</b>	16,17	101,06	946,8	3,2
<b>S2/Mg</b>																		
1430	73	-	-	-	<b>91-93</b>	-	0,008	-	20	16	0,4	4	0,67	-	-	-	-	1,1
1431	69,2	<b>421</b>	74,3	2,55	<b>91-93</b>	<b>0,028</b>	0,008	2,1	20	11	0,4	8	0,67	<b>0,24</b>	23,98	99,92	-	1,1
1433	65,2	<b>497</b>	105,3	3,25	<b>88-90</b>	<b>0,028</b>	0,0082	2,92	18	8,6	0,4	9	0,38	<b>0,09</b>	11,76	127,83	947	1,3
1434	96,2	<b>661</b>	158,9	2,5	<b>88-91</b>	<b>0,026</b>	0,0085	4,11	20	17	0,4	2	0,83	<b>0,16</b>	15,92	99,5	-	0,7
1435	98,4	<b>577</b>	170,4	3	<b>88-90</b>	<b>0,028</b>	0,01	4,84	20	11	0,4	8	0,62	<b>0,21</b>	19,98	95,14	946,2	0,9
1436	99,3	<b>688</b>	229	3,35	<b>86-88</b>	<b>0,029</b>	0,0105	6,73	20	11	0,4	8	0,65	<b>0,16</b>	16,93	105,81	945,5	0,8