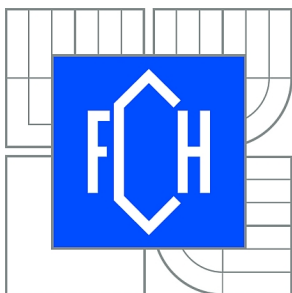


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

OPTIMALIZACE POVRCHOVÝCH ÚPRAV POLYMERŮ PRO MIKROSKOPICKÁ POZOROVÁNÍ

OPTIMIZING OF POLYMER SURFACE TREATMENT FOR MICROSCOPIC EXAMINATION

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. PAVLÍNA HORSKÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. RADKA BÁLKOVÁ, Ph.D.

BRNO 2011



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

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0476/2010	Akademický rok: 2010/2011
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Bc. Pavlína Horská	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí práce	Ing. Radka Bálková, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Optimalizace povrchových úprav polymerů pro mikroskopická pozorování

Zadání diplomové práce:

Úpravy povrchů polymerních vzorků představují stěžejní krok v procesu mikroskopických pozorování. Tyto úpravy slouží k odkrytí povrchové struktury a vytvoření nebo zvýšení kontrastu při samotném mikroskopickém pozorování. Pro úpravy povrchů polymerů budou použity rekrystalizační, rozpouštěcí a leptací techniky. K pozorování budou použity metody konfokální laserové mikroskopie, rastrovací elektronové mikroskopie, popřípadě transmisní elektronové mikroskopie.

Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2011

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Pavlína Horská
Student(ka)

Ing. Radka Bálková, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 6.5.2010

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

V této práci byla odkryta a pozorována nadmolekulární struktura osmi typů komerčně dostupných iPP, jeho směsí (iPP-PLLA) a kopolymerů (cPP-EPR) spolu se čtyřmi typy PE (HDPE, LDPE). Sfěrolitická struktura byla u homopolymerů PP a PE a kopolymerů PP odkrývána oxidačním leptáním šesti typy směsí minerálních kyselin s KMnO_4 a rozpouštěním ve čtyřech vybraných rozpouštědlech; u směsí PP-PLLA byla struktura odkrytá rekrytalizací (rozumí se změna struktury teplotou ohřevu a rychlostí chlazení). Odkrytá struktura byla přímo pozorována pomocí konfokálního laserového rastrovacího mikroskopu (CLSM) a SEM. Míra krystalického podílu byla spolu s odhadem velikosti krystalických oblastí stanovená pomocí DSC. Ukázalo se, že nadmolekulární strukturu je snadné okrýt u povrchů lisovaných vzorků a lomových ploch vstřikovaných těles metodou leptání. Nadmolekulární strukturu povrchu vstřikovaných těles se podařilo odkrýt teprve po rekrytalizaci; metoda rozpouštění se ukázala být více méně neúčinnou. Účinnost leptacích směsí se lišila, ale všeobecně lze říci, že materiály s vysokým stupněm krystalinity byly odleptány dříve. Ukázalo se, že směsi s kyselinou dusičnou a nadbytkem kyseliny sírové odkrývají povrch sférolitů „jemněji“ s ohledem na detaily lamelárních svazků v porovnání se směsmi obsahujícími kyselinu orthofosforečnou. Důležitým poznatkem je fakt, že účinná nebyla pouze leptací směs, ale také její páry, které dle složení leptací směsi (především s kyselinou dusičnou), odkryly povrch později a tento navíc vypadal plasticky (3D) s jemně odkrytými detaily struktury. Morfologie vzorků iPP-PLLA se lišila dle poměru obou složek; u kopolymerů cPP-EPR s dobou leptání do popředí vystupovala ethylenová/kaučuková fáze a struktura PP mizela. CLSM se ukázal být velmi vhodným prostředkem pro pozorování nadmolekulární struktury studovaných vzorků na rozdíl od SEM, která se pro olefiny ukázala být naprosto nevhodná. DSC analýzu lze doporučit jako základ pro získání povědomí o podílu amorfni a krystalické fáze a velikosti upořádaných domén před volbu metody odrytí sférolitické struktury.

ABSTRACT

Supramolecular structure of eight commercial types of iPP, its blends with poly(L-lactide) (PP-PLLA) and copolymers with ethylene-propylene rubber (PP-EPR) together with four types of polyethylene (LDPE, HDPE) was uncovered and observed in this work. The spherulitic structure of iPP and PE homopolymers and PP copolymers was uncovered by etching of six different solutions of mineral acids with KMnO_4 and by dissolution in four selected solvents. The latter was found to be ineffective. The structure of PP-PLLA blends was uncovered only after recrystallization (the change of structure by annealing and cooling rate). The uncovered crystalline structure was observed directly by confocal laser scanning microscope (CLSM) and SEM. Crystallinity together with a size distribution of crystallites was determined by DSC. It was proved that spherulitic supramolecular structure was easy to uncover by chemical etching only for molded samples and for fracture surfaces of injected samples. The efficiency of etchants varied but, generally, the samples with high degree of crystallinity were etched earlier. The etchants containing nitric acid and high content of sulphuric acid uncovered fine details of spherulites with respect to mixtures containing orthophosphoric acid. It was also observed that not only the etchant (especially with nitric acid) itself but also its vapors were effective. The structure was revealed later but the appearance was plastic (3D) and the structure was very fine. The supramolecular structure of PP-PLLA

blends differed with amount of each component. The ethylene-rubber phase came forth with increasing time of etching while PP spherulites disappeared in PP-EPR samples. CLSM was shown to be very good tool for observing supramolecular structure of studied samples with respect to SEM, which was proved to be entirely unsuitable for polyolefines. DSC is recommended to be performed before uncovering supramolecular structure for basic information about proportion of amorphous/crystalline phase and size of crystallites.

KLÍČOVÁ SLOVA

Morfologie, polypropylén, polyetylén, kopolymer, směs, leptání, rekrystalizace, rozpouštění, konfokální laserová mikroskopie, diferenční kompenzační kalorimetrie.

KEYWORDS

Morphology, polypropylene, polyethylene, copolymer, mixture, etching, recrystallization, dissolution, confocal laser microscopy, differential scanning calorimetry.

HORSKÁ, P. *Optimalizace povrchových úprav polymerů pro mikroskopická pozorování*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 96 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Radka Bálková, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. 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

Poděkování:

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucí diplomové práce Ing. Radka Bálková, Ph.D. za odborné vedení práce a čas strávený konzultacemi této práce.

Také bych chtěla poděkovat rodičům a svým blízkým za poskytnuté zázemí, jejich podpora mi umožnila, aby tato práce mohla vzniknout.

OBSAH

1	ÚVOD.....	7
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	9
2.1	Morfologie polymerů	9
2.1.1	Amorfní polymery.....	10
2.1.2	Semikrystalické polymery	11
2.1.3	Nadmolekulární struktura vybraných semikrystalických polymerů.....	16
2.2	Techniky k odhalení nadmolekulární struktury	19
2.3	Metody studia a pozorování struktury látek	22
2.3.1	Metody přímého pozorování	22
2.3.2	Metody nepřímého pozorování	26
	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	28
2.1	Materiál.....	28
2.2	Příprava vzorků	28
2.2.1	Lisování.....	28
2.2.2	Vstřikování.....	30
2.2.3	Lomové plochy.....	31
2.2.4	Rekrystalizace	31
2.2.5	Leptání	32
2.2.6	Rozpouštění.....	35
2.3	Metody pro studium a pozorování nadmolekulární struktury	37
2.3.1	Konfokální laserová rastrovací mikroskopie (CLSM)	37
2.3.2	Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)	38
2.3.3	Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC).....	39
3	VÝSLEDKY A DISKUZE	40
3.1	Zhodnocení odhalené nadmolekulární struktury pomocí CSLM	40
3.1.1	Leptání	40
3.1.2	Rozpouštění.....	63
3.1.3	Rekrystalizace	67
3.2	Zhodnocení nadmolekulární struktury pomocí DSC analýzy	75
3.2.1	DSC analýza polypropylenu a polyethylenu	75
3.2.2	DSC analýza kopolymerů polypropylenu	78
3.2.3	DSC analýza směsí vzorků PP-PLLA-K.....	80
3.3	SEM.....	89
4	ZÁVĚR.....	92
5	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	94
	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	97

1 ÚVOD

Při studiu historie jsme si zvykli označovat velké epochy rozvoje lidstva podle nejcharakterističtějšího materiálu, který člověku sloužil. Tak mluvíme o době kamenné, bronzové, železné – dobu, ve které žijeme, můžeme z tohoto hlediska právem označit za dobu polymerní. Syntetické polymery v současnosti už celkovým objemem výroby na světě převyšují výrobu kovových materiálů. Mezi nejvýznamnější skupinu vyráběných syntetických polymerů patří polyolefiny zastoupené polyetylénem, polypropylénem a jejich kopolymery. Rychlý rozvoj a široké aplikační využití plastů byl podpořen nárůstkem poznatků z oboru fyziky, fyzikální chemie a chemie polymerních materiálů.

Je zřejmé, že každý materiál musí pro určitou aplikaci splňovat určitá kritéria, která jsou zahrnutá pod pojmem vlastnosti. **Vlastnosti materiálů jsou dány jejich strukturou.** Změnila se struktura, ať fyzikální, např. změna skupenství z pevné na kapalné, nebo chemická, kdy dochází ke štěpení nebo naopak tvorbě kovalentních vazeb, změní se vlastnosti. Řečeno naopak, změna vlastností odráží změnu struktury. Znalost a studium vzniku a proměny struktury je tedy nezbytné pro postihnutí vlastností a jejich řízení.

Studium struktury či tvaru nebo struktura, tvar a forma je zaštitěný termínem morfologie a užívá se v řadě oborů. V oboru polymerní vědy zavedl tento termín A. Keller kolem roku 1961 [1]. Předmětem morfologie polymerů je studium struktur či struktury, pro které se ustálil termín nadmolekulární. Nadmolekulární struktura popisuje uspořádání molekul a makromolekul v prostoru. Toto je buď pravidelné, náhodné nebo pravidelné částečně, takže rozlišujeme strukturu krystalickou, amorfni a semikrystalickou. U polymerních semikrystalických látek dále rozlišujeme několik typů strukturních útvarů. Jedná se o polymerní klubko, lamelu, vlákno a skládané útvary – shish-kebab a sférolit.

Snad nejlepším způsobem jak porozumět struktuře je její zobrazení a to pomocí mikroskopů. Velmi dobře je možné **zobrazit a pozorovat strukturu povrchu** nebo **průřezu materiálů** včetně orientačních efektů a rozložení fází ve vícesložkových vícefázových polymerních materiálech. I když dnes existuje velké množství typů mikroskopů, stále je jedním z největších pomocníků při studiu morfologie **světelný mikroskop (OM)**, který od doby svého objevení doznal velkých vylepšení. Zobrazení je zprostředkováno přes fotoaparát nebo kameru na obrazovku počítače; pomocí vyhřívaného nebo naopak chlazeného stolku je možné v čase a teplotě sledovat změnu struktury a tuto zaznamenávat; také nejrůznější filtry napomáhají ke zvýraznění některých strukturních jevů a to díky různému indexu lomu materiálů, různé schopnosti světlo odrážet, pohlcovat nebo stáčet jeho rovinu.

Velmi výrazným typem optického mikroskopu je **konfokální laserový rastrovací mikroskop (CLSM)**, který umožňuje **3D zobrazení povrchu** a profilovou analýzu bez potřeby speciální přípravy vzorku nebo prostředí. Další velmi užívaný typ mikroskopu při studiu morfologie je **transmisní elektronový mikroskop (TEM)** popřípadě **elektronový rastrovací mikroskop (SEM)**.

Dobrá pozorovací technika tvoří ale pouze polovinu úspěchu při studiu struktury. Tou druhou je odkrytí nadmolekulární struktury a vytvoření nebo zvýšení kontrastu při samotném mikroskopickém pozorování. Pro každý typ materiálu je tedy nutné nalézt vhodnou techniku vedoucí k odkrytí nadmolekulární struktury. Tato potřeba je velmi silná pro polymerní materiály, protože mikroskopické techniky se výrazně profilovaly v oborech pojednávajících o živé přírodě, dost zkušeností je už ale také v oblasti kovů a anorganických materiálů. Je třeba poznamenat, že morfologie polymerů je dnes nedílnou součástí polymerních věd a její rozvoj je na vzestupu.

Tato práce má být střípkem příspěvku do oblasti studia morfologie semikrystalických polymerních materiálů, kdy k odhalení nadmolekulární struktury je použitý proces leptání, rozpouštění a rekrystalizace. K pozorování odhalené struktury je výhradně použita CLSM, která je ke studiu morfologie polymerů používaná velmi sporadicky, lépe řečeno, velmi sporadicky je tato technika uváděna v odborné literatuře. Kvalita CLSM snímků je srovnána se snímky ze SEM.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Morfologie polymerů

Morfologie polymerů je dnes již samostatné odvětví polymerní vědy, které má dva základní proudy, proud analytický a syntetický [1]. Analytický proud hodnotí vzorky s novou strukturou případně neobvyklými vlastnostmi a syntetický objasňuje neznámé strukturní efekty, vytváří modely a formuluje hypotézy, které by objasnily chování polymerů na mikroskopické nebo submikroskopické úrovni, např. molekulární teorie krystalizace, deformační chování v mikrooblastech, dloužení, orientace aj.

Morfologie polymerů se nezaměřuje pouze na studium polymerů schopných krystalizace, ale zabývá se také orientačními efekty, rozložením fází ve vícesložkových vícefázových polymerních materiálech a mechanismy vzniku těchto materiálů. Účelem je zviditelní a pozorování těchto strukturních prvků mikroskopickými metodami.

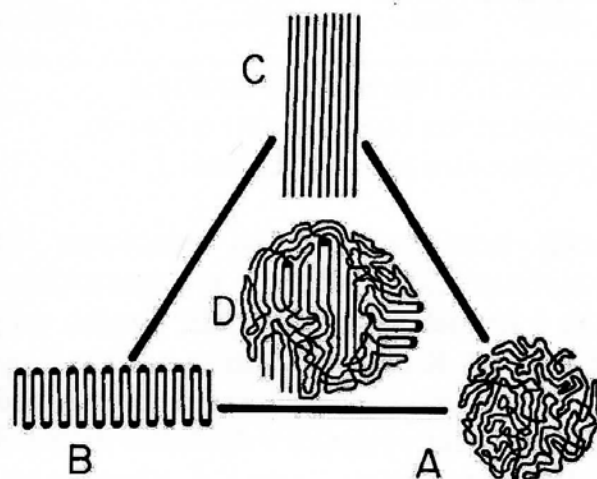
Modely strukturního nadmolekulárního uspořádání a její přeměny jsou důležité pro interpretaci mechanického chování, ale také pro popsání fyzikálních a chemických procesů při syntéze a zpracování polymerů. To vše za předpokladu, že představy o strukturách zobrazených mikroskopickými metodami budou v souladu s výsledky ostatních relevantních metod studujících morfologii polymerů jako difrakce záření X (WAXS, SAXS) a diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC).

Synonymem morfologie polymerů je *nadmolekulární struktura*, která studuje prostorové uspořádání makromolekul a zahrnuje faktory jako stupeň krystalizace, tvar krystalitů, jejich velikost, orientaci apod. Je ale zřejmé, že tato struktura bude ovlivněna způsobem strukturního uspořádání na nižší úrovni, tedy na úrovni molekulární a ta zase na úrovni chemické [2, 3, 4].

Molekulární struktura zahrnuje tvar, délku a distribuci makromolekul včetně druhu a délky větví, chemická struktura potom druh atomů a jejich prostorové uspořádání v molekule. Nižší strukturní úroveň ovlivňuje tu vyšší, čímž se staví výsledné vlastnosti plastů.

Uspořádání makromolekul v prostoru je buď náhodné, částečně pravidelné ale v některých případech je možné docílit téměř pravidelného uspořádání, takže rozlišujeme strukturu **amorfní**, **semikrystalickou** a **krystalickou**. U polymerních semikrystalických látek dále rozlišujeme několik typů strukturních útvarů. Jedná se o polymerní klubko, lamelu, vlákno a skládané útvary – shish-kebab a sférolit.

Základní možnosti uspořádání polymerních řetězců jsou schématicky znázorněné na Wunderlichově trojúhelníkovém diagramu, který je zobrazen na obr. 1. Bez uspořádání na dlouhou vzdálenost je amorfní struktura (A); uspořádání makromolekul do krystalitu mívá teoreticky dvě základní podoby: krystalit s napřímenými řetězci (C) nebo krystalit tvořený skládanými řetězci (B). Struktura většiny semikrystalických polymerů má podobu znázorněnou pod písmenem D. Za specifických podmínek je v laboratorních podmínkách možné připravit polymery vysoce krystalické a to krystalizací ze zředěných roztoků, které se nazývají monokrystaly [2, 4, 5].

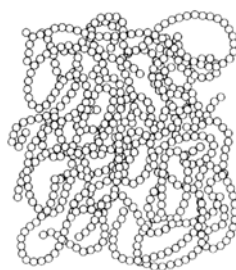


Obr. 1: Schématické modely uspořádání polymerních řetězců [5]

2.1.1 Amorfní polymery

V amorfním stavu se nachází všechny polymery v tavenině (nebudeme zde uvažovat tekuté krystaly) a pod teplotou skelného přechodu (T_g) v pevném stavu ty, které nejsou schopny krystalizovat, tedy uspořádávat se. Patří sem amorfní termoplasty, reaktoplasty a elastomery (PS, PMMA, PVC). Amorfní polymery tedy obsahují makromolekuly na dlouhou vzdálenost statisticky neuspořádané nebo bez zjevné orientace.

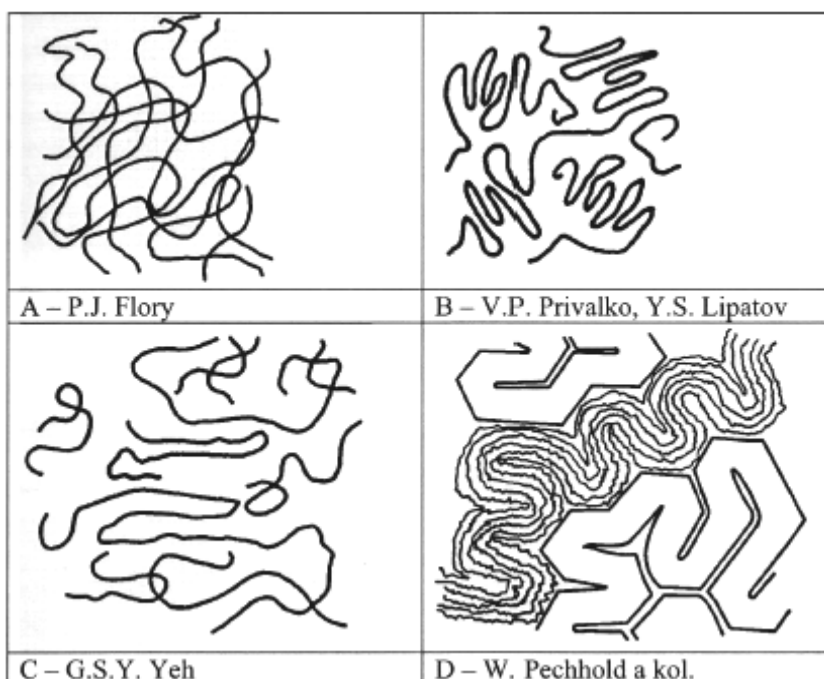
V tavenině je základním strukturním útvarem polymerní klubko tzv. globula (obr. 2) velikosti asi 10–30 nm vytvořené z chaoticky stočených makromolekul. Mohou se sice uspořádat vůči sobě navzájem do pravidelných útvarů, avšak každá globula si zachovává individuální charakter. Energeticky se jedná o nejvýhodnější makromolekulární útvar. Schéma polymerního klubka je znázorněné na obr. 1 a 2.



Obr. 2: Schéma polymerního klubka [6]

Na obr. 3 jsou zobrazeny modely částečného uspořádání řetězců v amorfním stavu. Jedná se o model neuspořádaných a zapletených řetězců (obr. 3A), model náhodně seskládané konformace řetězců (obr. 3B), model skládané třásnité micely (obr. 3C) a model meandrový (obr. 3D).

Amorfní polymery jsou charakteristické tím, že nevykazuje difrakci záření X příslušející krystalické struktuře a nevykazují termodynamický přechod prvního řádu, tání. Amorfní polymer má na rentgenogramu pouze nevýrazné difúzní pásy, které jsou způsobeny jistou pravidelností ve vzdálenosti nejbližších sousedů daného atomu. Protože polymery v amorfním stavu neobsahují oblasti, které se vzájemně liší indexem lomu a jsou transparentní [2, 5].



Obr. 3: Modely částečného uspořádání řetězců v amorfním stavu [5]

2.1.2 Semikrystalické polymery

Semikrystalické plasty obsahují dlouhé řetězce uspořádané do pravidelných struktur a části amorfní. Tyto zahrnují konce řetězců, ohyby, zapleteniny, smyčky a spojovací molekuly, díky nimž se polymery nevyskytují v čistě krystalické struktuře. Uspořádávat se mohou pouze řetězce bez dlouhých postraních větví a objemných bočních skupin jakými jsou vysokohustotní polyetylen (HDPE), nízkohustotní polyetylen (LDPE), izotaktický polypropylen (iPP), polyethyltereftalát (PET), polyamid 6 (PA6), polyamid 66 (PA66) aj. Ovšem i semikrystalický materiál se může nacházet v amorfním stavu. Kromě taveniny lze amorfního stavu semikrystalických materiálů dosáhnout rychlým podchlazením taveniny do skelného stavu (uspořádávání nestačí proběhnout). Je však třeba mít na paměti, že takového velmi rychlého zchlazení se z důvodu nízké tepelné vodivosti polymerů nedosahuje jednoduše, například v tenké vrstvě.

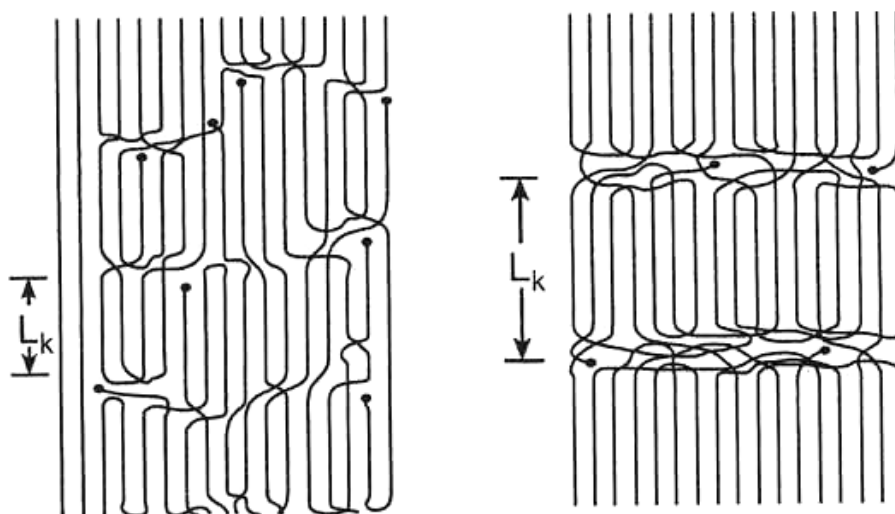
Nadmolekulární strukturu semikrystalických polymerů lze posuzovat z hlediska jejího celkového vzhledu, tvaru, velikosti a typu strukturního útvaru, což je nejlépe možné pomocí polarizačního mikroskopu. Dále je posuzována krystalová mřížka a následně samotná lamelární struktura [2, 5, 7, 8, 9].

Řetězce semikrystalických polymerů je možné uspořádat do útvaru lamely, vlákna nebo seskládat do sférolitů nebo „ražničí“ (shish-kebab) [2].

VLÁKNO

Ani lineární makromolekula se nikdy nemůže vyskytovat zcela napřímená už kvůli vazebnému úhlu mezi uhlíky tvořícími páteř řetězců. Lineární makromolekuly lze ovšem v oblasti měknutí, ale i při nižších teplotách, napřímít a paralelně orientovat. Děje se tak při procesu *zvláknování* (dloužení, většinou z taveniny). Paralelní uspořádání řetězců není dokonalé a je nutné ho stabilizovat (většinou tepelně), jelikož vzniklá entropicko-elastická

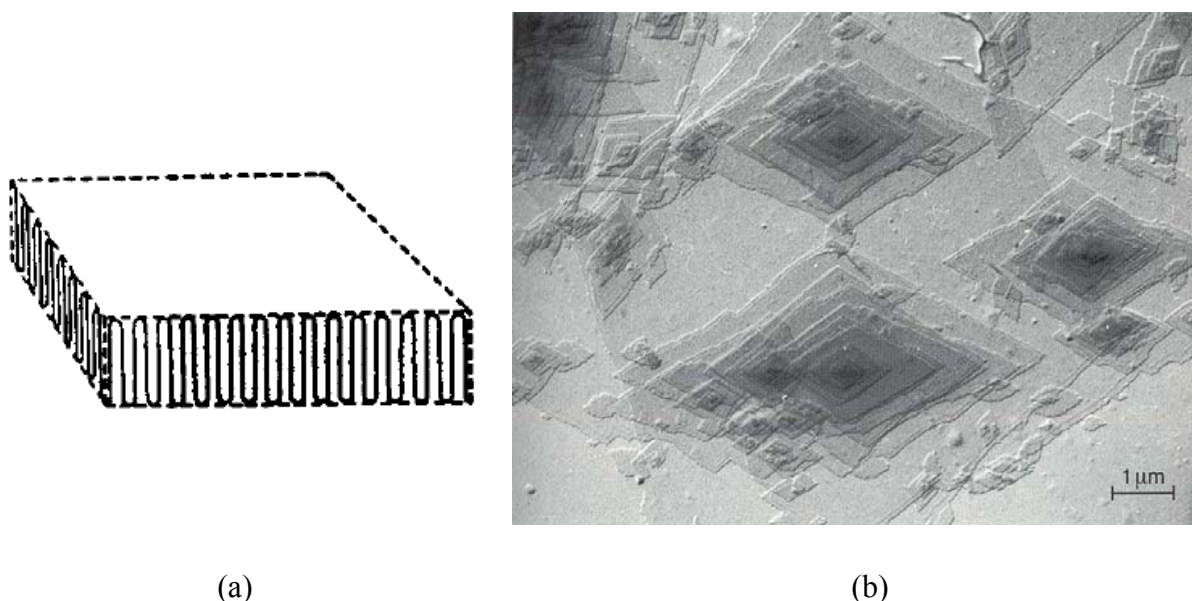
deformace bude způsobovat, že molekuly mají tendenci obnovit své původní smotání, což se projeví smrštěním vlákna. Stabilizované vlákno má větší délku krystalitů (L_k), jak naznačuje schéma na obr. 4 [2, 5].



Obr. 4: Schéma struktury vlákna dlouženého za studena a téhož vlákna po tepelné stabilizaci (zleva doprava) [2]

LAMELA

Lamela vzniká tak, že při paralelním uspořádávání se dlouhé řetězce vždy po určité délce ohýbají (skládají). Jedná se o trojrozměrný destičkovitý útvar s tloušťkou 10 až 15 nm a šířkou kolem 1 μm . Počet monomerních jednotek na jeden sklad se značně liší dle složení základního řetězce a teplotě krystalizace. Lamely o vysokém stupni krystalinity lze připravit pomalou krystalizací z roztoku. Schéma lamely spolu s lamelami PE vzniklé krystalizací z roztoku je na obr. 5 [10, 11].



Obr. 5: Schéma struktury lamely (a) a lamely polyethylenu vzniklé krystalizací z roztoku (b); SEM [10, 11]

KRYSTALINITA

Vlastnosti semikrystalického polymeru, jakými jsou teplotní stabilita, pevnost nebo rázové a deformační chování, závisí na podílu krystalické a amorfni fáze, který se vyjadřuje jako stupeň krystalinity nebo krystalinita (α , rovnice 1). Tato je někdy definována pouze na základě hmotnostního zastoupení obou složek.

Podíl krystalické fáze je možné stanovit pomocí DSC, difrakce rentgenova záření (XRD), na základě měření hustot jednotlivých fází, infračervenou spektroskopií (IR) a také pomocí Ramanovy spektroskopie. Mezi nejpřesnější a velmi užívanou metodu patří DSC, která stanovuje stupeň krystalinity, značený w_c , dle rovnice 2 [2, 12, 13].

$$\alpha = \frac{V_c}{V} = \frac{V_c}{V_c + V_a}, \quad (1)$$

kde V_c je objem krystalické fáze, V je celkový objem vzorku a V_a je objem amorfni fáze.

$$w_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100, \quad (2)$$

kde ΔH_m je entalpie tání polymeru a ΔH_m^0 je entalpie tání 100% čistého polymeru.

V tabulce 1 jsou uvedeny typické hodnoty krystalinity vybraných polymerů.

Tabulka 1: Typické hodnoty krystalinity vybraných polymerů [5].

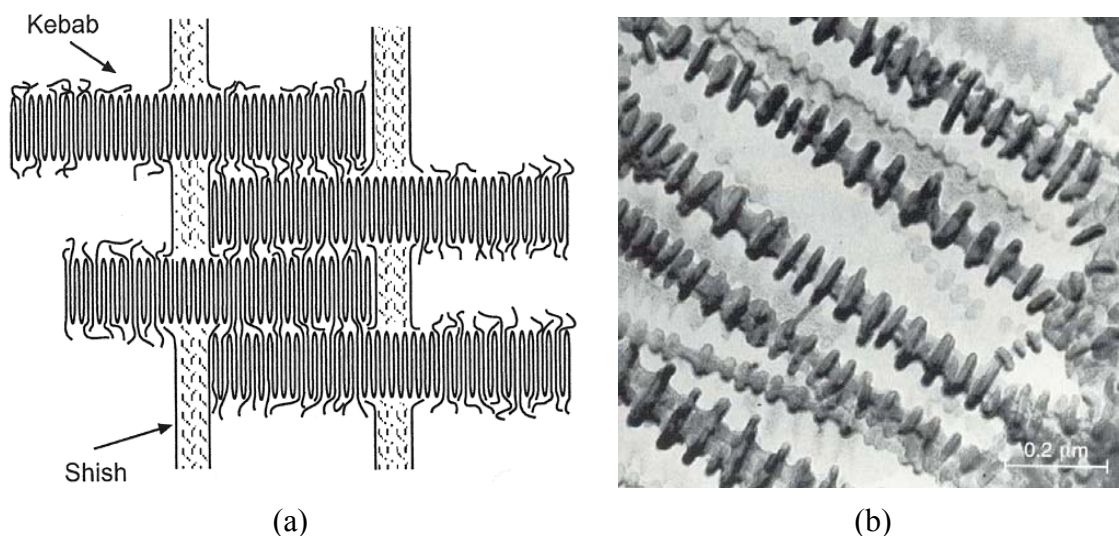
Polymer	w_c [%]
Polystyren ataktický (aPS)	0
Polystyren syndiotaktický (sPS)	50
Polymethylmethakrylát ataktický (aPMMA)	0
Polyethylen vysokohustotní (HDPE)	70–80
Polyethylen nízkohustotní (LDPE)	45–55
Polypropylen isotaktický (iPP)	50–80
Polyoxymethylen (POM)	65–80
Polyethylentereftalát (PET)	0–50
Polyamid 6.6 (PA 66)	10–60
Polyvinylchlorid (PVC)	10
Polytetrafluorethylen (PTFE)	60–90

SKLÁDANÉ ÚTVARY

Vzájemné uspořádávání řetězců vyžaduje čas a vhodné podmínky. Při běžném chlazení výrobků tvarovaných z taveniny, ve které se polymerní řetězce vyskytují ve formě klubek, nejsou vhodné podmínky pro vznik destičkovitých lamel. Řetězce se přednostně skládají do lamelárních útvarů, kterými je sférolit, dendritický sférolit a shish-kebab. Při prudkém ochlazení pod T_g nemají řetězce čas se uspořádat a vzniká podchlazená tavenina v amorfni stavu [2].

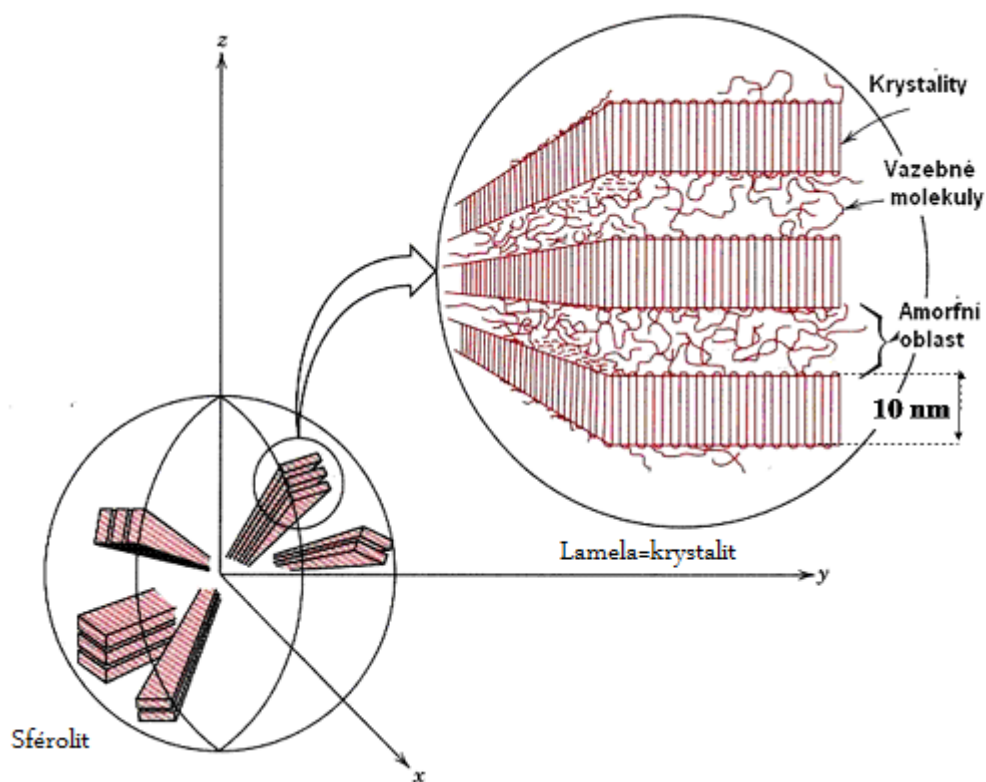
Shish-kebab, krystal typu ražničí, je specifický strukturní krystalický útvar, který vzniká při toku lineárních řetězců s krátkými bočními větvemi, tedy PP a PE. Mohou také vznikat při krystalizaci z roztoku se současným působením smykového pole. Jak je vidět na obr. 6, jádro

(shish) struktury je vláknité a obsahuje značný podíl napřímených řetězců a na jádru jsou epitaxiálně narostlé lamely (kebab) tvořené skládanými řetězci [5, 14].



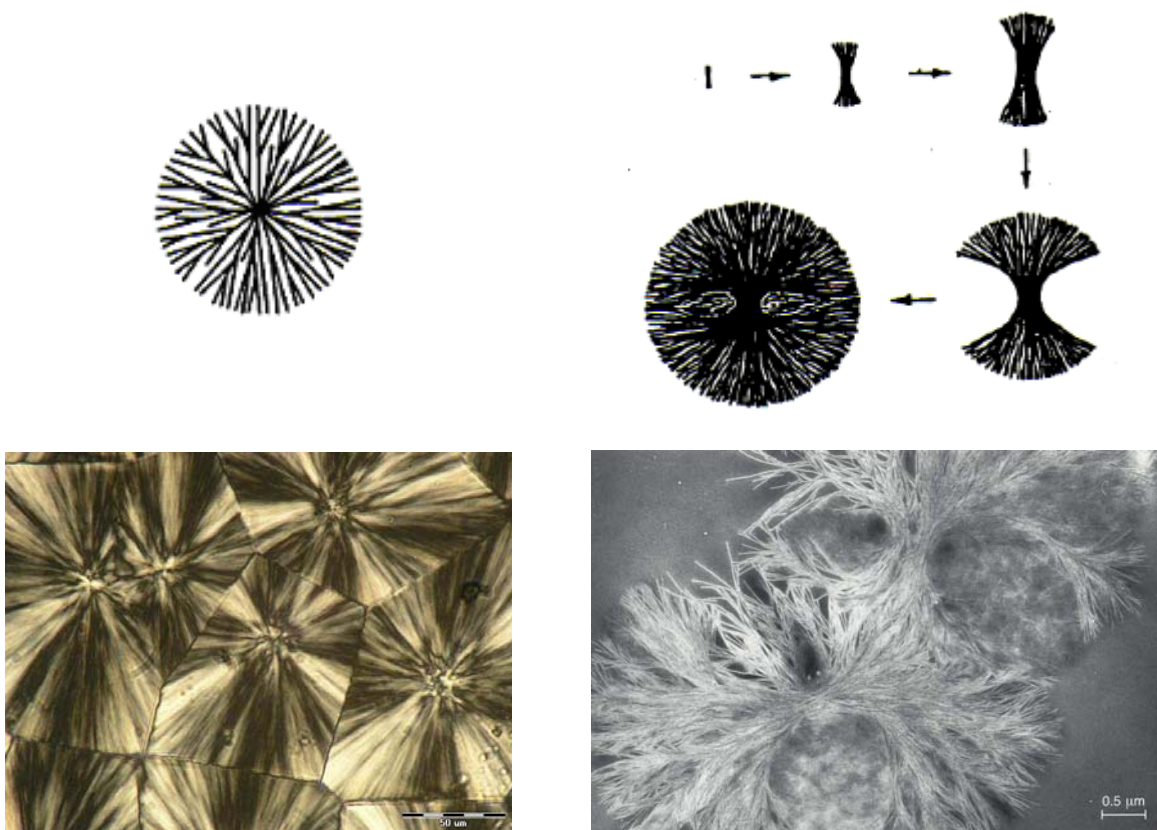
Obr. 6: Schéma struktury shish-kebab a shish-kebab PE vzniklé z roztoku; TEM [2, 10]

Sférolity jsou lamelární komplexy mající kulovitě symetrickou superstrukturu (obr. 7). Jde o centrálně symetrický strukturní útvar o průměru cca 0,1–1 μm, jednotlivé lamely rostou ze středu, tedy zárodku sférolitu [2, 15].



Obr. 7: Schéma sférolitu [6]

Vznikají při krystalizaci chlazením z taveniny, ve které se polymerní řetězce vyskytují ve formě klubek, ale nejsou zde vhodné podmínky pro vznik lamel. Řetězce se přednostně skládají do lamelárních útvarů – sférolitů nebo dendritů. Tyto útvary jsou zobrazeny na obrázku 8 a 9. Jak je zřejmé z obr. 8, je na snímku sférolitu PE jasně rozeznatelný Maltézský kříž, který je důsledkem optické anizotropie a faktu, že sférolit je dvojlomný materiál [2, 5].



Obr. 8: Schéma růstu (nahore) [9] a radiální sférolit PP; OM

Obr. 9: Schéma růstu (nahore) [10] a dendritický sférolit cis-1,4-polyizoprenu; TEM [16]

Dokud se sférolity nedotknou, jedná se o kulovité útvary. Po doteku se začínají tvořit hranice a sférolity pak mají tvar mnohostěnů. Hranice srůstu sférolitů jsou často slabá místa materiálu, protože při sférolitické krystalizaci jsou cizí materiály vytlačovány na tyto hranice a také v těchto místech je krystalizace ovlivněna zhoršenou možností přístupu krystalizující taveniny [led2]. Sférolity jsou útvary prostorové, necháme-li však polymer krystalizovat v tenké vrstvě, vznikají útvary, které jsou prakticky dvojrozměrné a mají kruhovou symetrii. Obraz dvourozměrného sférolitu v polarizačním světelném mikroskopu je charakteristický tím, že Maltézský kříž je zřetelný u každého sférolitu.

Krystalizace může probíhat za stálé, izotermní teploty nebo během chlazení. Rychlost chlazení také velmi ovlivňuje strukturu. Zárodek vzniklý za izotermní teploty má srovnatelné rozměry ve všech směrech a hned od počátku roste ve všech směrech rovnoměrně. Vzniká radiální kulový sférolit (obr. 8). Zárodek vzniklý za neizotermní teploty preferuje růst lamel ve směru jeho délky, větví se a vytváří snopec, který dále roste, rozšiřuje se, až dojde k jeho uzavření (obr. 9). Růst dále pokračuje rovnoměrně ve všech směrech. Vzniká sférolit s chomáčkovitou strukturou nazývanou dendritický sférolit nebo dendrit [5, 17].

2.1.3 Nadmolekulární struktura vybraných semikrystalických polymerů

Obecně lze říci, že sférolitická struktura závisí na molekulární struktuře polymeru a na podmínkách krystalizace. Sférolitickou strukturu tvoří velké množství semikrystalických polymerů, např. HDPE, iPP, PTFE, LDPE, PET, PA6, PA66 [5, 10, 17].

POPYPROPYLEN

Pozorováním pod optickým polarizačním mikroskopem byly rozlišeny čtyři typy sférolitů označené čísly I–IV, které vykazují Maltézský kříž, jak je patrné z obr. 10 a, b a 11 a, b. Jejich vztah ke krystalografické modifikaci a teplotní podmínky vzniku jsou uvedené v tabulce 2 a 3. Teplotní podmínky se však mohou mírně měnit s typem PP (molekulová hmotnost, způsob zpracování, aditiva ...) a tloušťkou vzorků.

Rychlé chlazení a nízké krystalizační teploty způsobují vznik málo se vyskytujících sférolitů typu III a IV. Vznik zárodků těchto struktur je velmi pomalý, ale vzniklé zárodky rostou rychle. Opticky jsou jasně rozlišitelné díky vysokému jasů s tmavším pozadím (11 a, b). Většina běžně vyrobeného PP nevykazuje čistou nadmolekulární strukturu jednoho typu, ale sestává ze smíšeného typu sférolitů I a II bez Maltézského kříže s paprskovitě se vyskytujícími a střídajícími oblastmi pozitivního/nulového/negativního dvojlomu (obr. 10 c). Elementární buňka těchto sférolitů tvoří monoklinickou krystalovou strukturu – hovoříme o sférolitech α .

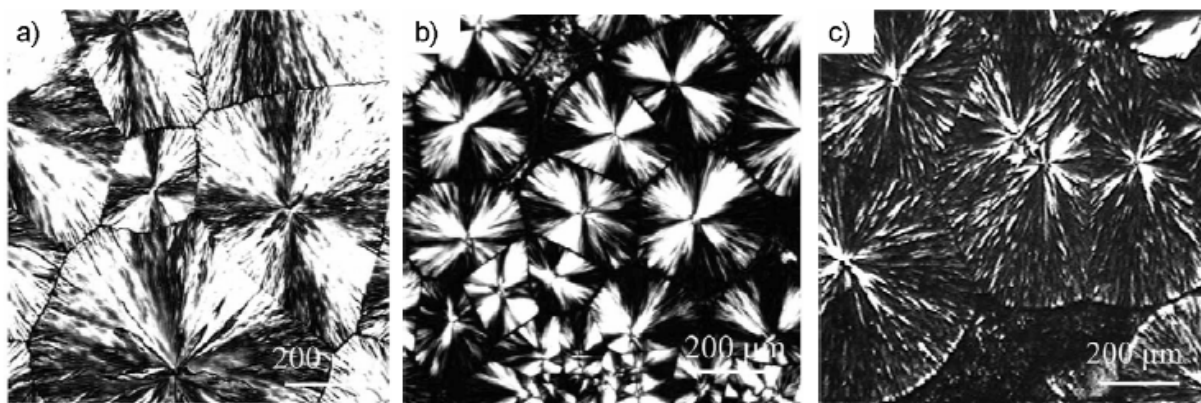
Konformace PP řetězce je ve všech krystalových modifikacích stejná a to trojnásobná šroubovice značená 3_1 . Liší se pouze její uspořádání v prostoru [9, 18–24].

Tabulka 2: Krystalografické modifikace PP [9]

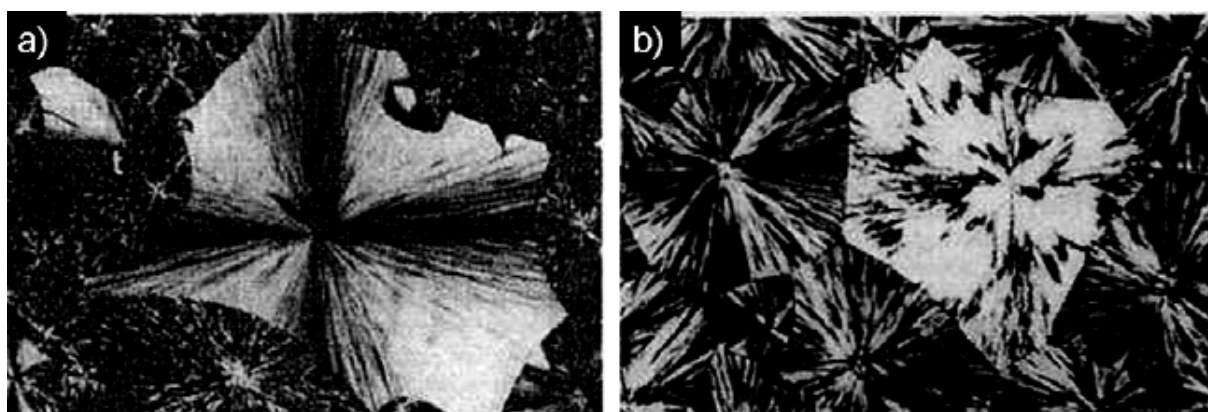
Krystalografická struktura PP	Název	Poznámka
Monoklinická	„ α “ struktura	Nejčastěji se vyskytující
Hexagonální	„ β “ struktura	Příležitostně v malém množství; vznik většinou v teplotním rozsahu 100–125 °C
Triklinická	„ γ “ struktura	Vznik za vysokého tlaku
	„ δ “ struktura	V PP s velkým podílem amorfni fáze

Tabulka 3: Charakterizace různých typů sférolitů PP [9]

Typ sférolitu PP	Struktura	Dvojlom	Isotermní teplota krystalizace [°C]	Soustředné kruhy (šroubovice)	Obr.
I	„ α “	Pozitivní	< 137	Ne	10 a
Smíšený	„ α “	Pozitivní/Negativní	134–138	Ne	10 b
II	„ α “	Negativní	> 136	Ne	10 c
III	„ β “	Negativní	< 140	Ne	11 a
IV	„ β “	Negativní	128–132	Ano	11 b



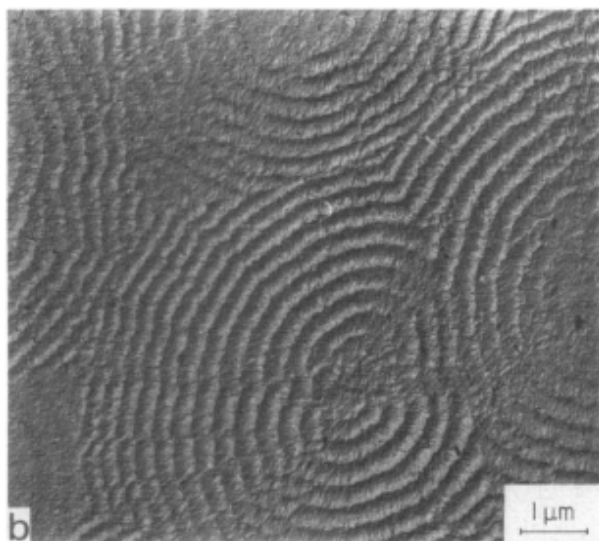
Obr. 10: Typy sférolitů iPP v modifikaci α : a) typ I vykrystalizovaný po 6 h při 130 °C, b) typ II vzniklý po 6 h při 145 °C, c) smíšený typ vzniklý po 6 h při 135 °C; OM [18]



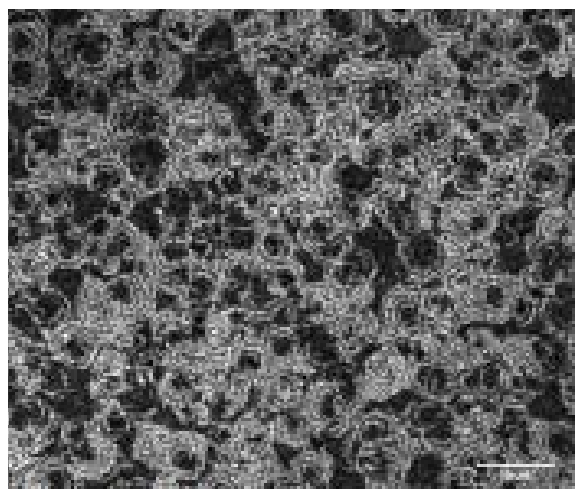
Obr. 11: Typy sférolitů iPP v modifikaci β : a) typ III vzniklý při teplotě krystalizace 125 °C, b) typ IV vzniklý při 130 °C; OM [9]

POLYETYLEN

Pro lineární HDPE je typická nadmolekulární „banded“ (z anglického názvu) sférolitická, struktura. Tato struktura se jeví jako soustředěné prstence rostoucí směrem k pozorovateli (obr. 12); snímek této struktury zachycený pomocí CLSM je zobrazen na obr. 13.



Obr. 12: Detail sférolitické prstencové struktury PE; TEM [25]

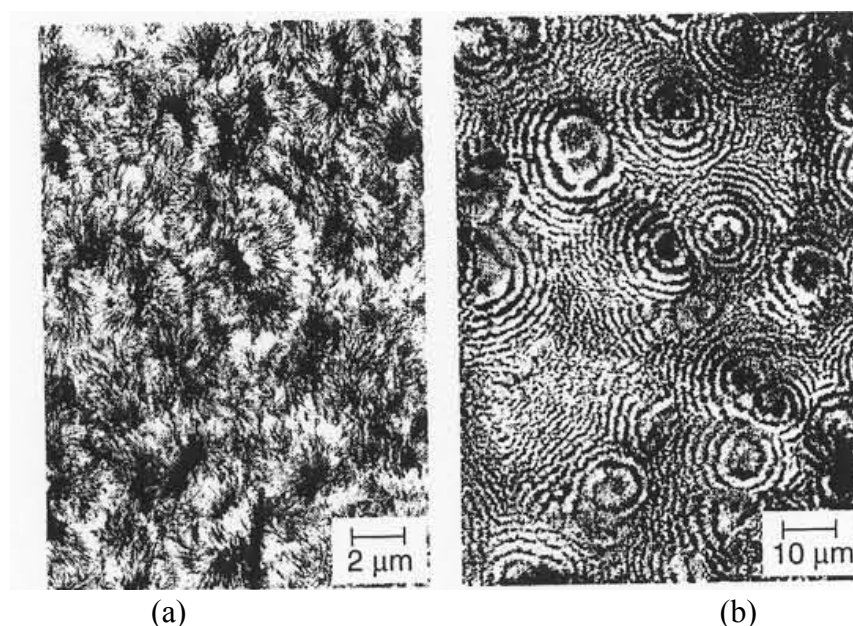


Obr. 13: Sférolitická prstencová struktura PE; CLSM

Prstencová struktura je typická po řadu dalších polymerů jako PA, polyether ether keton PEEK, PS, polykaprolakton (PCL), směsi polyetylen glykolu (PEG) s PLLA atd.

Rozvětvený LDPE banded strukturu netvoří pro odlišnou délku a tloušťku lamel [13, 26, 27]. Pro srovnání je na obr. 14 zobrazena nadmolekulární struktura rozvětveného LDPE a lineárního HDPE [2].

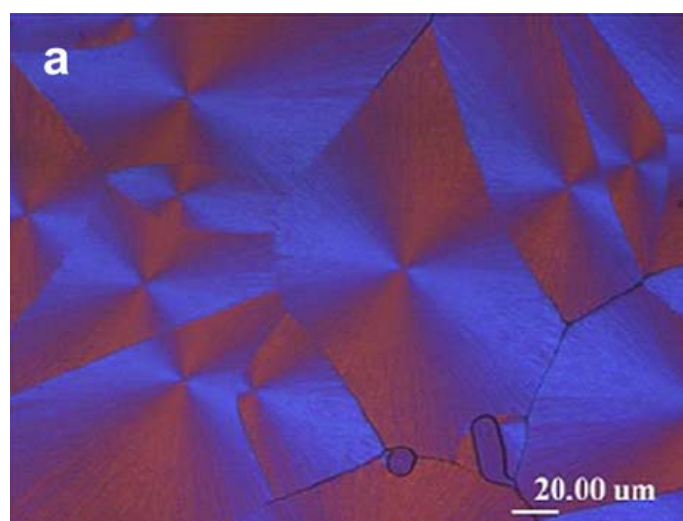
Pozorováním pomocí SEM bylo prokázáno pravidelné stáčení lamel podél směru růstu, tato pravidelnost se zvětšuje se zvyšující teplotou krystalizace a při malém podchlazení při krystalizaci může zcela vymizet [5].



Obr. 14: Nadmolekulární struktura rozvětveného LDPE (a) a lineárního HDPE (b); OM [2]

POLY-L-LAKTID

Sférolity PLLA existují v α (kosočtverečná krystalografická struktura), β a χ modifikacích v závislosti na podmínkách krystalizace a molekulové hmotnosti. Nejběžnější je α modifikace, kdy krystaly rostou za normálních podmínek z roztoku; tato nadmolekulární struktura je vidět na obr. 15. [28–31]



Obr. 15: Sféroilit PLLA v α modifikaci krystalizující při 130 °C; OM [32]]

2.2 Techniky k odkrytí nadmolekulární struktury

Nadmolekulární struktura polymerů není na povrchu viditelná, pokud nedošlo ke krystalizaci z roztoku nebo volnému chlazení taveniny. Každé jiné zpracování polymerů představuje reakční směs nebo taveninu, která se lisuje, vstříkuje, táhne nebo jinak tvaruje do konečné podoby výrobku, takže je struktura povrchu daná nějakou vnější formou. Do polymerních směsí se často zapracovává výztuž nebo plnivo a je nežádoucí, aby vystupovalo na povrch vzorků. Odkrytí nadmolekulární struktury polymerů, jejich směsí a kompozitů tedy představuje oblast precizní a správné přípravy vzorku k pozorování. S tímto cílem byla vyvinuta celá řada technik, z nichž každá je specifická pro určitou formu vzorku (velikost, tvar), vlastnosti materiálu (mechanické, chemické, optické ...) a zobrazovací techniku [1]. Podle formy lze vzorky rozdělit na *malé částice*, *tenké filmy*, *vlákna* a *bloky* (rozdělení není striktní). Před přípravou vzorku si je nutné uvědomit, jestli se má odkrýt nadmolekulární struktura povrchová nebo vnitřní, protože s tím souvisí výběr správné preparační techniky.

Částice nejružnějšího tvaru se musí obvykle dispergovat, aby se rozlišilo, zda jde o shluky více částic nebo o částice pevně spojené (srostlé). Vlákná představují konečný výrobek nebo výztuž polymerů. Pro hodnocení mikroskopickými technikami je obvykle stačí nanést na vhodnou podložku bez další úpravy. Vzhledem k jejich tvaru je ovšem nutné zvolit správnou pozorovací techniku. Ovšem spíše než vlastní studium struktury částic a vláken je zjišťováno, jak jsou tyto rozloženy v polymerní směsi a kompozitu, tedy ve formě bloku, desky, výřezu, části výrobku apod. Schéma přípravy vzorků z bloku představuje obr. 16. U tenkých filmů, které svou tloušťkou obvykle vyhovují optické mikroskopii (OM), se nejčastěji sleduje krystalická struktura a orientace, u homogenních filmů defekty a u heterogenních filmů dispergace inkluzí.

Nový povrch lze z původního vzorku připravit odříznutím materiálu, lomem materiálu nebo odleptáním a odbroušením vrstvy z povrchu, řezné či lomové plochy. Hrubé uříznutí vzorku pilkou je vhodné pouze pro zmenšení vzorku k pozorování. Také řez provedený žiletkou zanechává výrazné stopy po deformaci, proto jsou řezné plochy včetně tenkých řezů určené pro další preparaci vedoucí k odhalení nadmolekulární struktury, tedy k temperaci, rozpouštění či leptu [1, 3, 33].



Obr. 16: Schéma preparačních technik pro zviditelnění vnitřní a povrchové struktury vzorku bloku [1]

Nadmolekulární strukturu semikrystalických polymerů je možno odkrýt procesem **rozpouštění** [1, 33]. Nejčastěji je používáno pro rozpouštění minoritní složky polymerního systému, z čehož plyne, že je možné ho využít jen tehdy, je-li tato selektivně rozpustná v určitém organickém rozpouštědle, zatímco matrice popřípadě jiné složky v tomto rozpouštědle rozpustné nejsou. Při procesu rozpouštění nejdříve dochází k nabotnění a posléze uvolňování až odplavení rozpustné složky. Důležitou podmínkou pro rozpouštění je

nadbytek rozpouštědla; po procesu leptání pak opláchnutí povrchu čistým rozpouštědlem a jeho odsátí, aby povrch vzorku nezůstal pokrytý rozpuštěným materiálem. Při procesu rozpouštění botnací fronta zřetelně předbíhá frontu, kdy je materiál odstraňován.

Ukazuje se, že rozpouštěcí technika není dostatečně účinná pro odkrývání nadmolekulární struktury, proto se přechází k účinnějším metodám, jako je **leptání**. Leptací techniky slouží k postupnému a selektivnímu odbourávání povrchové vrstvy vzorku, přičemž povrchem se myslí skutečný povrch výrobku, řezná či lomová plocha, ale i výbrus. Pro odhalení vnitřní struktury polymerních směsí po lomu nebo řezu, např. pilkou, se osvědčila technika **seškrabávání**, kdy se hrubá plocha povrchu opracovává ostrou pravoúhlou hranou zlomeného skla v kapalném dusíku. Leptací techniky lze pro mikroskopické účely rozdělit na chemický lept a bombardování nabitými částicemi (plasmatický a iontový lept). Je třeba předeslat, že na leptané plochy se nesmí šahat ani je brát pinzetou, jinak by došlo k nevratnému poškození odkryté nadmolekulární struktury [1, 33].

Plasmatický a iontový lept způsobují rozklad makromolekulárních řetězců a jejich zplynění účinkem vysokofrekvenčního nebo vysokonapětového výboje ve zředěném plynu, který je účinkem výboje ionizovaný. Plynné látky o nízké molekulové hmotnosti jsou ze systému vývěvou odčerpány. Při nízkotlakém výboji dochází k poměrně rovnoměrnému odstraňování polymerní matrice. Ve vysokofrekvenční plasmě probíhá leptání povrchu menší rychlostí, takže je menší nebezpečí vzniku artefaktů. U leptu ve výboji stejnosměrným vysokým napětím je vznik artefaktů častý snad také pro jeho směrový účinek. Obecně je ale proces odbourávání povrchových složek polymerních vzorků v plasmě nevýrazný a struktura získaných povrchů se špatně interpretuje. S výhodou se tímto způsobem ale odkrývá polymerní výztuž nebo plnivo.

Nejrozšířenějším způsobem pro odkrytí nadmolekulární struktury semikrystalických polymerů je *chemický degradativní lept*, který je charakterizován tím, že bobtnání a degradace postupují téměř stejnou rychlostí do hloubky materiálu. Jako leptací média se používají velmi agresivní kapaliny se selektivním účinkem na různé složky směsi, amorfni fázi téhož polymeru apod. Produktem leptu jsou nízkomolekulární složky, které musí být na závěr odstraněné opláchnutím vhodným rozpouštědlem stejně jako nezreagované komponenty leptací směsi. I když byla publikována celá řada postupů chemického leptání, bylo zjištěno, že nejen pro každý druh materiálu (např. PE, PP), ale i pro tentýž druh, ale s jinými parametry jako je molární hmotnost, způsob zpracování, příměsi z výroby atd., je třeba znovu vyzkoušet doporučené složení směsi i celý leptací postup [1, 3, 25]. Pro chemické leptání polyolefinů se používá jak kyselá, tak alkalická leptací směs. **Kyselá leptací směs** obsahuje vodu, kyselinu sírovou, kyselinu fosforečnou, kyselinu dusičnou a manganistan draselný; **alkalická směs** obsahuje hydroxid draselný a vyšší alkoholy [9, 34]. Pro směsi PP s jinými polymery je možno k leptání využít alkalickou směs horkého NaOH, jak to bylo použito např. pro směs PP a PLLA [35]. Nejvíce účinné jsou ale kyselé leptací směsi. PP a PE je možno leptat jak směsí více minerálních kyselin s KMnO_4 , tak směsí KMnO_4 pouze s jednou minerální kyselinou, např. s H_3PO_4 [36] nebo s H_2SO_4 [13]. Zvýšený podíl H_2O v leptací směsi vede k detailnímu odkrytí lamelární struktury LDPE, zatímco pro PP nejsou takové směsi vhodné, jak bylo pozorováno v [Shahin_99]. Pro zvýšení účinnosti a rychlosti leptání je často využívána ultrazvuková lázeň nebo zvýšená teplota leptací směsi [9, 13].

Přehled některých vybraných leptacích směsí a rozpouštěcích činidel nalezených v literatuře jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4: Přehled některých vybraných leptacích směsí a rozpouštěcích činidel nalezených v literatuře

Zdroj	Chemikálie	Poměr chemikálii	KMnO ₄ [hm. %]	Podmínky během leptání/rozpouštění	Leptaný/rozpouštěný materiál
[9]	H ₃ PO ₄ : H ₂ SO ₄	3 : 2	0,5	Ultrazvuková vana; 15 min – 5 h	PP
[13]	H ₂ SO ₄	1	0,7	Pokojová teplota; 30 min	PE
[26]	H ₃ PO ₄ : H ₂ SO ₄	1 : 2	1	Pokojová teplota; 2 h	PE
[26, 37]	H ₃ PO ₄ : H ₂ SO ₄ : H ₂ O	4 : 10 : 1	1	Pokojová teplota; 2 h	PE
[26]	H ₃ PO ₄ : H ₂ SO ₄ : H ₂ O	4 : 10 : 2	1	Pokojová teplota; 2 h	PE
[34]	H ₃ PO ₄ : H ₂ SO ₄	1 : 2	0,7	Pokojová teplota; různé doby leptání	PE
[35]	H ₂ O : Metanol	1 : 2	0,025 mol/l NaOH	Teplota 60 °C; 6 h	PLLA
[25, 37]	H ₂ SO ₄	1	0,2-7	Pokojová teplota, 60 °C; různé doby leptání	PE
[33]	CCl ₄	1	-	Horký roztok	PE
[33]	Benzen	1	-	Horký roztok	PE
[33]	Toluen	1	-	Horký roztok	PE
[33]	Xylen	1	-	Horký roztok	PP a PE
[33]	HNO ₃	1	-	Teplota 80 °C	PE
[33]	HNO ₃	1	-	Teplota 60 °C	Nylon 6.6
[33]	H ₂ SO ₄ : H ₂ O	4 : 1	2	Pokojová teplota; 50 min	PEEK

Další metodou pro zvýraznění nadmolekulární struktury je **rekrytalizace**. Z mineralogického hlediska je rekrytalizace proces, při němž se krystaly a krystalické agregáty vytvořené za určitých termodynamických podmínek (tlak, teplota) přizpůsobují novým, odlišným termodynamickým podmínkám za vzniku jiné krystalografické struktury. Při rekrytalizaci probíhá přemísťování stavebních částic v krystalech a krystalických agregátech, avšak při zachování původního nerostného druhu [38]. V čase může dojít k procesu *post-krystalizace*, což je následné douspořádávání krystalů. U semikrystalických polymerů může v závislosti na skladovacích nebo aplikačních podmínkách (především teplota) také s časem dojít k post-krystalizaci. Zvláštním případem rekrytalizace je u polymerů *studená krystalizace*, kdy dochází k tvorbě krystalické struktury během ohřevu [39]. Zajímavé je, že např. PP lze snadno převést rekrytalizací z α na β fázi, zpět je to už ale obtížnější [40, 41]. Změna krystalické struktury u polymerů je možná a dost snadná řízenými podmínkami ohřevu a chlazení.

Pomocí rekrytalizace lze převést amorfní polymer na krystalický. V této práci pod pojmem rekrytalizace rozumíme řízený ohřev a chlazení vzorku za normálního tlaku s cílem „vyloučení“ uspořádané struktury směsi PP-PLLA, protože oba polymery jsou semikrystalické. Dle této definice je rekrytalizaci a změnu krystalické struktury snadné provádět v kalorimetrech (DSC analýza).

2.3 Metody studia a pozorování struktury látek

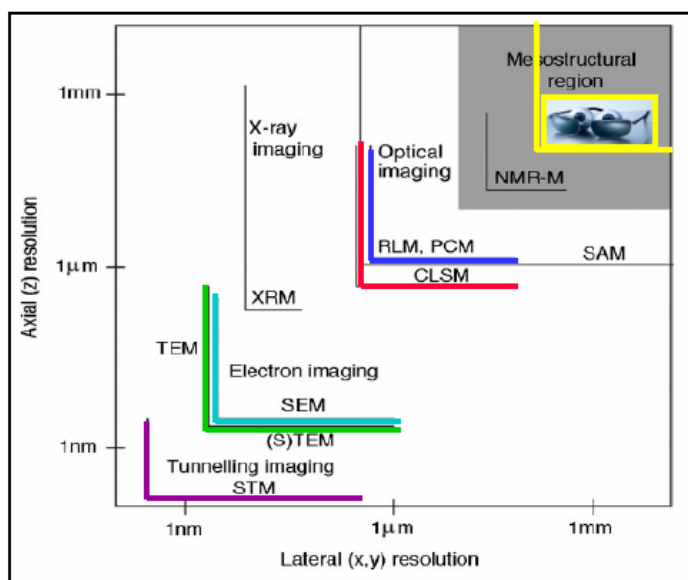
Pro studování struktury existuje celá řada metod, které lze rozdělit na metody přímé a nepřímé. *Přímé metody* slouží k určení elektronové a molekulové struktury; zařadit sem ale musíme také přímé pozorovací techniky umožňující pozorovat strukturu nadmolekulární až atomovou. *Nepřímé metody* slouží k určení krystalové struktury a identifikaci látek.

Typy sférolitů se nejčastěji pozorují pomocí polarizačního optického mikroskopu (POM) se zkříženými polarizátory, studium krystalografické struktury je prováděno pomocí metod jako širokoúhlový rozptyl paprsků X (WAXS), maloúhlový rozptyl paprsků X (SAXS) a Ramanovy infračervené spektroskopie. Studium až na úrovni lamelární struktury je možné prostřednictvím TEM z replik [42, 27]. Kinetika krystalizace je nejběžněji studována nepřímými metodami jako SAXS, DSC, mikroskopie atomárních sil (AFM). Metoda AFM je prozatím v začátcích svého používání a není ještě zcela zavedena, bývá využívána pro zjišťování tloušťky lamel [23]. SEM se pro pozorování nadmolekulární struktury polymerů nevyužívá moc často, protože často dochází k degradaci povrchu materiálu po interakci s elektronovým svazkem a nanesením vodivé vrstvy na povrch polymeru dochází ke ztrátě morfoligických detailů. SEM je vhodné pro pozorování struktury směsí a lomových ploch podobně jako TEM [3, 13, 18, 39, 43, 44].

2.3.1 Metody přímého pozorování

Mikroskopickými metodami je nejčastěji pozorován povrch vzorku (topografie, textura, morfologie) nebo jeho průřez. Topografie povrchu vzorku se zabývá celkovým vzhledem povrchu včetně jeho nerovností a povrchových útvarů. Morfologie v oblasti materiálových věd se zaměřuje na relativní uspořádání fází v prostoru. Vzhled povrchu je výsledkem interakce tohoto objektu s použitým zařízením nebo jiným činitelem zprostředkujícím makroskopické zobrazení výsledku [1].

Kromě optické mikroskopie jsou v současné době velmi užívané i následující typy mikroskopii: konfokální laserová rastrovací mikroskopie (CLSM), rastrovací elektronová mikroskopie (SEM), transmisní elektronová mikroskopie (TEM), mikroskopie atomárních sil (AFM) a rastrovací tunelovací mikroskopie (STM). Jedním z nejdůležitějších parametrů pro mikroskop je jeho rozlišovací schopnost. Přehled limit prostorového rozlišení různých pozorovacích technik a přehled rozlišovacích schopností nejužívanějších mikroskopických metod udává obr. 17 [1, 3, 33].



Lidské oko	0,10 mm
OM	0,24 μm
CLSM	0,12 μm
SEM	2,3 nm
TEM	0,2 nm
STM	atomární úroveň

(a)

(b)

Obr. 17: Limity prostorového rozlišení různých pozorovacích technik; NMR-M – mikroskopie nukleární magnetické rezonance (Nuclear Magnetic Resonance Microscopy), RLM – reflexní světelná mikroskopie (Reflective Light Microscopy), PCM – fázová kontrastní mikroskopie (Phase Contrast Microscopy), SAM – rastrovací akustická mikroskopie (Scanning Acoustic Microscopy), XRM – rentgenová mikroskopie (X-ray Microscopy) (a); Rozlišovací schopnost základních mikroskopických metod (b) [3]

Každá z mikroskopických metod má své možnosti a zvláštnosti, ale každá také vyžaduje určitý způsob přípravy vzorku, který se musí pro pozorování přizpůsobit jak mikroskopické technice, tak i problému, který je třeba ozřejmit. Důležitá je především velikost studovaných útvarů; příprava vzorku hraje důležitou roli pro zvýšení kontrastu. Při výběru mikroskopické techniky je základním vodítkem zvětšení mikroskopu, rozlišovací schopnost a hloubka ostrosti. Kvalita snímku je dána také vhodným nastavením *kontrastu*, který je dán poměrem rozdílu jasu objektu k jasů jeho pozadí. Primárním zdrojem kontrastu je interakce pozorovaného objektu se zářením, která vede k odrazu, rozptylu, lomu, dvojlomu, difrakci, absorpci, fluorescenci, atd.

Rozlišovací schopnost charakterizuje užitečné zvětšení mikroskopu; je to nejmenší vzdálenost dvou bodů na pozorovaném objektu, které jsou od sebe ještě zřetelně rozlišitelné a je také omezena množstvím světla, které může do objektivu vstoupit. *Hloubka ostrosti* je rozsah vzdáleností, uvnitř kterých jsou pozorované objekty při zobrazení v určité konkrétní velikosti ostré. Dokonale ostrý je pouze obraz ležící v rovině zaostření [1, 33, 45].

OM

Optická (světelná) mikroskopie je nejstarší a nejjednodušší metoda pro přímé pozorování mikrosvěta. Běžně umožňuje pozorovat objekty a struktury do 1000 násobného zvětšení bez speciálních úprav mikroskopu. K pozorování využívá viditelné světlo a soustavu čoček. Konkrétní vzhled zobrazených objektů závisí na použité technice, dnes běžně spojené s digitalizací a počítačovým zpracováním. Pozorovat lze vzorky suché i objekty v roztoku, technicky dobře proveditelné je pozorování za zvýšené a snížené teploty.

Pozorování ve světlém poli patří k základní mikroskopické technice. Objekty vidíme díky tomu, že absorpcí zeslabují intenzitu procházejícího světla, které detekujeme (vyžaduje tenké vzorky propustné pro dané světlo). Při *pozorování v tmavém poli* do objektivu vstupuje pouze světlo, které interakcí se vzorkem pozměnilo směr šíření (zorné pole je tmavé a objekty září na tmavém pozadí) [1, 3, 33, 45, 46].

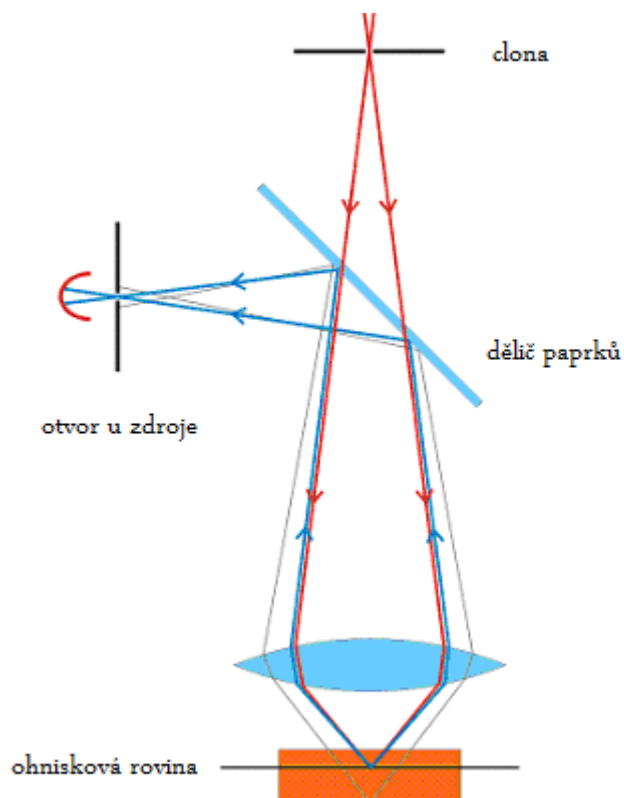
CLSM

Konfokální laserová rastrovací mikroskopie „přemostňuje“ optickou a elektronovou rastrovací mikroskopii pro vynikající rozlišení, výborný kontrast a velký rozsah zvětšení bez nutnosti speciální úpravy vzorku. Díky bodovému rastrování v ose X-Y a konfokálnímu principu je dosaženo 3D (trojrozměrné) zobrazení. Pozorování je prováděno za pokojové teploty a atmosférického tlaku. Na vzorek dopadá viditelné světlo. Jedná se o tzv. kombinovanou techniku, neboť se k zobrazení využívá optické soustavy čoček a bodového rastrování laserového paprsku. Rastrování je možné v ose X, X-Y nebo X-Y-Z. Rastrování může být zajištěno také pohybem stolku.

U konfokální optiky je v místě, které je opticky sdružené s polohou zaostření (v konfokální rovině) umístěna clona se štěrbinou, která odstraňuje světlo přicházející z míst mimo polohu zaostření. Díky tomu se část, kde bylo světlo odstraněno, na vzorku zcela zatemní a prostorový vzorek je možné rozdělit na optické řezy. Složením optických řezů získaných ve směru optické osy (osa Z) pak vznikají výškové obrazy. Naproti tomu v běžném optickém mikroskopu se světlo přicházející z jiných částí překrývá se světlem tvořícím obraz v rovině zaostření a celý obraz se tím rozmazává. Schéma CLSM je na obr. 18.

Kontrast může být tvořen buď *světlem odraženým* popřípadě *rozptýleným* (**reflexní mód**) nebo *fluorescencí* (**fluorescenční mód**). První princip je využíván pro materiálové vědy pro 3D rekonstrukci povrchu polymerů, keramiky, dřeva, vláken, kostí, zubů, ale využívá se také při zkoumání strukturních změn materiálu při působení vnějšího napětí. Druhý princip se využívá pro vědy a vzorky biologické pro pozorování vnitřní struktury semi-transparentních vzorků. Kromě autofluorescence se zde s výhodou využívá fluorescenčních barviv (bílkoviny, části buněk, tkáně ...).

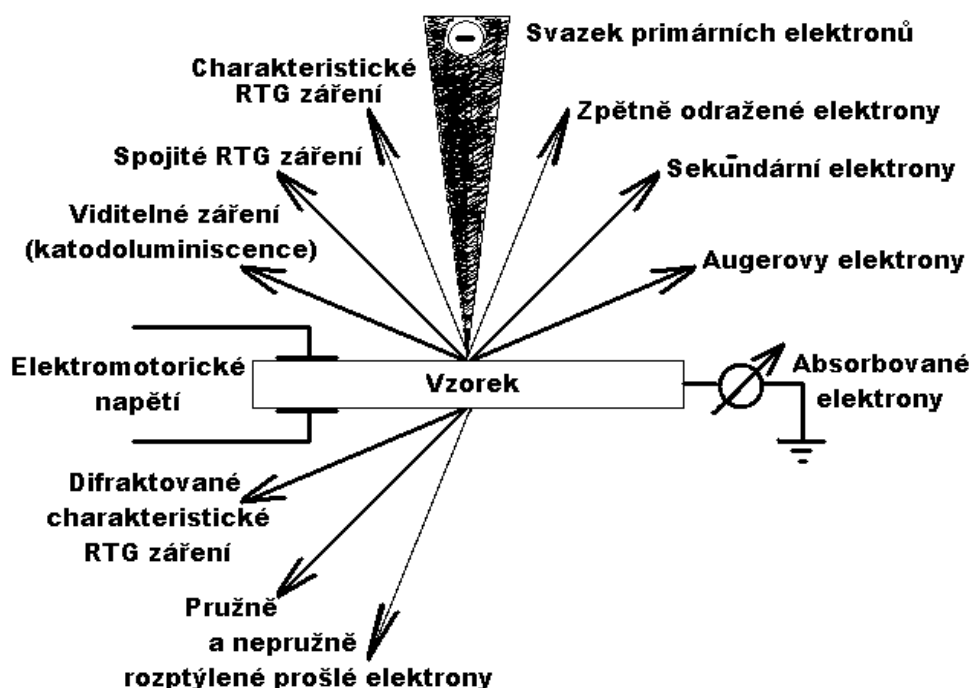
U fluorescenčního módu rozlišujeme jedno a dvoufotonovou fluorescenci. Pro jednofotonovou fluorescenci se používá kontinuální plynový laser, hloubkový kontrast je cca 100 μm . Pro dvoufotonovou fluorescenci se používá pulzní laser. Pro vytvoření optického řezu není nutná optická štěrbina, možné je zobrazení až z hloubky 400 μm a užívá se hlavně pro medicínské aplikace [1, 3, 33, 47]



Obr. 18: Schéma CLSM [48]

SEM

Principem SEM je interakce pozorovaného vzorku ve vakuu se svazkem elektronů o vlnové délce $3,7\text{--}1,6 \cdot 10^{-3}$ nm. Nutnou podmínkou je vodivost vzorku, které se nejčastěji dosahuje pokovením vrstvou uhlíku nebo směsí zlato-paladium (C, Au/Pd). Kvůli nutnosti práce ve vakuu musí být povrch vzorku zbavený vody, rozpouštědel a všech látek, které by se ve vakuu mohly vypařit a musí být dobře připevněný (často uhlíková páska). Maximální velikost vzorku je několik centimetrů, většinou $1\text{--}2 \times 1\text{--}2$ cm. Svazek elektronů emitovaný z elektronového děla (převažuje wolframové vlákno) je přes elektromagnetické čočky a štěrbinu zaměřen na vzorek. Svazek je bodový o průměru 0,4–5 nm. Možné typy interakce vzorku s elektronovým svazkem jsou znázorněny na obr. 19. Největšího rozlišení při pozorování topografie vzorku se dosahuje při detekci sekundárních elektronů. Jedná se o emitované elektrony po neelastické kolizi. Určit se dá také druh atomů na povrchu vzorku z detekce odražených elektronů (elastická kolize, dochází jen k malé změně energie elektronů). Tato mikroskopie vyniká velkou hloubkou ostrosti, rozlišení se pohybuje v rozmezí 1–20 nm. Signály, které vznikají při dopadu elektronového svazku na povrch pevné látky jsou vidět na obr. 19 [1, 3, 33].



Obr. 19: Signály vznikající při dopadu elektronového svazku na povrch pevné látky [49]

TEM

U TEM vzorek také interaguje se svazkem elektronů, ale kontrast je výsledkem rozptylu nebo difrakce elektronů, které vzorkem procházejí. Tloušťka vzorku musí být 10–100 nm, aby nedošlo k přílišné absorpci elektronů. To způsobuje zahřívání vzorku a vícenásobný rozptyl. Velmi důležitá je zde příprava vzorku pro pozorování, protože nesmí dojít k poškození vnitřní struktury. Pro materiálové vědy se s výhodou používá leptání a iontové řezání, v biologické oblasti pak fixace tenkých vzorků při teplotě kapalného dusíku nebo barviv. Na vědomí je třeba vzít také skutečnost, že se pozoruje jen velmi malá plocha vzorku, která ani v nejmenším nezastupuje vzorek objemový.

TEM má i vyšší stupeň. Jedná se o vysoce rozlišovací TEM označované jako HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy). Rozlišovací schopnost dosahuje hodnoty 0,08 nm (zvětšení 50 milionů). Používá se pro oblast nanotechnologií. Při přípravě vzorku se využívá mechanického a iontového řezání, nízkoúhlového, chemického a elektro-leštění nebo se pozorují repliky vzorku [1, 3, 33].

2.3.2 Metody nepřímého pozorování

DSC

Diferenční kompenzační kalorimetrie je metoda termické analýzy, při které se měří fyzikální a chemické vlastnosti látek jako funkce teploty nebo času při řízeném teplotním programu. Kalorimetrie je metoda k určení množství tepla absorbovaného nebo uvolněného vzorkem při fyzikální nebo chemické změně. Za konstantního tlaku se jedná o entalpické změny. Teplo se uvolňuje při tzv. exotermických dějích (entalpie se snižuje) a spotřebovává při endotermických dějích (entalpie se zvyšuje). Entalpická změna (ΔH) vyjadřuje změnu vnitřní energie, ke které dochází se změnou teploty (T), tedy měrnou tepelnou kapacitu

(rovnice 3). Měrná tepelná kapacita je definována jako množství energie potřebné k ohřevu 1 g vzorku o 1 °C za konstantního tlaku.

Množství tepla je detekováno jako tepelný tok (Q ; rovnice 4) mezi vzorkem a referenčním materiálem a je přímo úměrný měrné tepelné kapacitě (c_p), rychlosti ohřevu (v_h) a hmotnosti vzorku (m).

$$\Delta H = \int c_p dT, \quad (3)$$

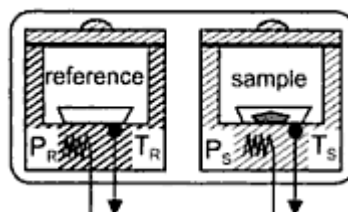
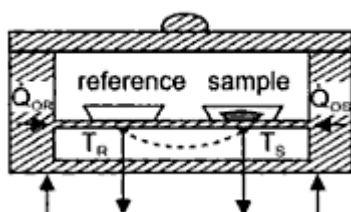
$$Q = mv_h c_p, \quad (4)$$

Měření se provádí většinou pod inertní atmosférou (N_2) v zařízení zvaném kalorimetr. Rozlišujeme dva typy kalorimetrů:

- DSC s tepelným tokem (obr. 20), kde se přímo měří tepelný tok,
- DSC s kompenzací výkonu (obr. 21), kde se měří teplota vzorku a referenčního materiálu a tepelný tok se počítá z rovnice 5.

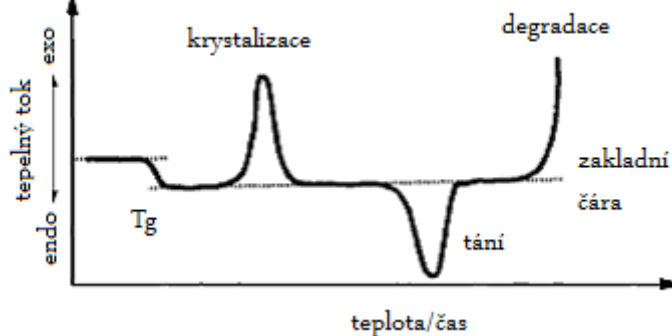
$$\frac{dQ}{dT} = \frac{\Delta T}{R_D}, \quad (5)$$

kde R_D je teplotní odpor konstantanového disku [50, 51].



Obr. 20: Schéma DSC s tepelným tokem [50] Obr. 21: Schéma DSC s kompenzací výkonu [50]

Výstupem z měření je kalorimetrická křivka, tedy závislost tepelného toku na teplotě nebo času. Entalpické změny se projevují jako odchylky od základní čáry (baseliny, obr. 22). Podle typu přechodu (první nebo druhý řád) pozorujeme píky, stupňové přechody nebo křivky rostoucí/klesající [50].



Obr. 22: DSC křivka zobrazující základní entalpické změny při ohřevu a chlazení vzorku [50]

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Materiál

Jako studované materiály byly vybrány různé typy polypropylénu (PP), polyetylénu (PE), kopolymery PP (cPP) s etylén-propylénovým kaučukem (EPR) a směsí polypropylénu s poly-L-laktidem a kompatibilizátorem (PP-PLLA-K). PP a PE byl dodán od výrobce ve formě granulátu, cPP byly dodané ve formě standardních vstřikovaných těles (typ 5B dle ISO 572-2) vyrobených na Polymerním institutu Brno a směsí PP-PLLA-K byly připravené na Fakultě chemické, Ústavu chemie materiálů a zpracované vstřikováním.

Kopolymery PP byly vyrobené třemi různými typy polymerizačních technologií, jednalo se o technologii INNOVENE, vzorky jsou dále označené jako INN, SPHERIPOL, vzorky dále označené jako SPH, a UNIPOL, vzorky dále označené jako UNI. U směsí PP-PLLA-K byl jako kompatibilizátor použit PP roubovaný anhydridem kyseliny itakonové.

Označení studovaných materiálů spolu s typem a indexem toku taveniny, jakožto charakteristické vlastnosti z materiálových listů, jsou uvedené v tabulce 6.

U všech uvedených vzorků byla nadmolekulární struktura odkryta leptáním a charakteristické hodnoty, teplota tání (T_m), teplota skelného přechodu (T_g), teplota krystalizace (T_c) a stupeň krystalinity (w_c), byly změřené metodou diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC). Typy vzorků dle zpracování a způsoby odkrytí nadmolekulární struktury, také jiné než leptací, jsou uvedeny v tabulce 7.

2.2 Příprava vzorků

Nadmolekulární struktura byla odkrytá u polymerních materiálů zpracovaných lisováním a vstřikováním, jak je uvedeno v tabulce 7. Vstřikované vzorky byly podrobené rekrystalizaci a Charpyho rázovou zkouškou byly připravené lomové plochy, které byly dále podrobené leptání a rozpouštění. Lisované vzorky byly leptané, rekrystalizované a rozpouštěné. Jednotlivé postupy odkrývání nadmolekulární struktury jsou popsány níže.

2.2.1 Lisování

Lisované vzorky byly připraveny z granulátu ve formě fólie o tloušťce 1 mm. Z těchto fólií byly k odkrytí nadmolekulární struktury vysekuty kruhové vzorky o průměru cca 20 mm, které byly před leptáním ještě rozpůleny (obr. 23). K lisování vzorků byl použit lis Fontijne Press LabEcon 300. Podmínky lisování jsou uvedeny v tabulce 5.

Tabulka 5: Podmínky lisování

	PP	PE
Teplota lisování [°C]	210	180
Přítlačná síla [kN]	300	300
Doba lisování [min]	1	1
Chlazení na teplotu [°C]	20	20



Obr. 23: Lisovaný vzorek PP TB 003

Tabulka 6: Přehled studovaných materiálů

Vzorek	Typ	MFI [g/10 min]
PP Mosten GB 506	BK	6 [*]
PP Tipplen K499	BK	6,5 [*]
PP Mosten TB 003	HP	3,2 [*]
PP Mosten GB 218	HP	18 [*]
PP Mosten GB 005	HP	5 ^{**}
PP Mosten NB 425	HP	25 [*]
PP Mosten TB 002	HP	2 [*]
PP Mosten NB 112	HP	12 [*]
PE Liten MB 71	LDPE	8,5 ^{**}
PE Bralen RB 03-23	LDPE	0,35 ^{**}
PE Liten VB 33	HDPE	0,33 ^{**}
PE Liten ZB 20	HDPE	0,15 ^{**}
SPH I	cPP s EPR	6,7 [*]
SPH V	cPP s EPR	6,7 [*]
UNI I	cPP s EPR	5,9 [*]
UNI V	cPP s EPR	5,9 [*]
INN I	cPP s EPR	6 [*]
INN V	cPP s EPR	6 [*]
Směsi	Složení [hm. %]	
PP-PLLA-K	0-100-0	Směs
PP-PLLA-K	20-50-30	Směs
PP-PLLA-K	20-75-5	Směs
PP-PLLA-K	25-75-0	Směs
PP-PLLA-K	40-50-10	Směs
PP-PLLA-K	45-50-5	Směs
PP-PLLA-K	50-50-0	Směs
PP-PLLA-K	70-25-5	Směs
PP-PLLA-K	75-25-0	Směs
PP-PLLA-K	100-0-0	Směs

I, V – počet extruzí kopolymerů PP, HP – homopolymer, BK – blokový kopolymer, LDPE – nízko hustotní polyetylén, HDPE – vysoko hustotní polyetylén, MFI – index toku taveniny, * MFI při 230 °C; 2,16 kg, ** MFI při 190 °C; 2,16 kg.

Tabulka 7: Typy vzorků dle zpracování, způsoby odkrytí nadmolekulární struktury

Vzorek		Lisované vzorky	Vstříkované vzorky	Leptání	Rekrystalizace	Rozpouštění	DSC
PP Mosten GB 506		✓	×	✓	×	×	✓
PP Tipplen K499		✓	×	✓	×	×	✓
PP Mosten TB 003		✓	✓	✓	✓	×	✓
PP Mosten GB 218		✓	×	✓	×	×	✓
PP Mosten GB 005		✓	×	✓	×	×	✓
PP Mosten NB 425		✓	×	✓	×	✓	✓
PP Mosten TB 002		✓	×	✓	×	✓	✓
PP Mosten NB 112		✓	×	✓	×	✓	✓
LDPE Liten MB 71		✓	×	✓	×	✓	✓
LDPE Bralen RB 03-23		✓	×	✓	×	✓	✓
HDPE Liten VB 33		✓	×	✓	×	✓	✓
HDPE Liten ZB 20		✓	×	✓	×	✓	✓
SPH I		✓	✓	✓	×	✓	✓
SPH V		✓	✓	✓	×	✓	✓
UNI I		✓	✓	✓	×	✓	✓
UNI V		✓	✓	✓	×	✓	✓
INN I		✓	✓	✓	×	✓	✓
INN V		✓	✓	✓	×	✓	✓
Směsi	Složení [hm. %]						
PP-PLLA-K	0-100-0	×	✓	✓	✓	×	✓
PP-PLLA-K	20-50-30	×	✓	✓	✓	×	✓
PP-PLLA-K	20-75-5	×	✓	✓	✓	×	✓
PP-PLLA-K	25-75-0	×	✓	✓	✓	×	✓
PP-PLLA-K	40-50-10	×	✓	✓	✓	×	✓
PP-PLLA-K	45-50-5	×	✓	✓	✓	×	✓
PP-PLLA-K	50-50-0	×	✓	✓	✓	×	✓
PP-PLLA-K	70-25-5	×	✓	✓	✓	×	✓
PP-PLLA-K	75-25-0	×	✓	✓	✓	×	✓
PP-PLLA-K	100-0-0	×	✓	✓	✓	×	✓

2.2.2 Vstříkování

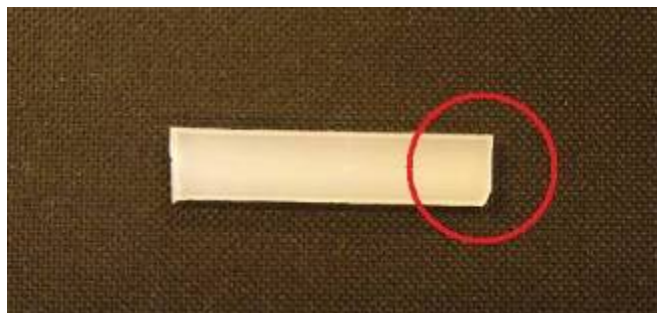
Vstříkované vzorky byly připraveny z granulátu ve formě tělísek typu 5B dle normy ISO 572-2 (tvar dogbone). Snímek vzorku vstříkovaného tělesa PP TB 003 je na obr. 24. K přípravě byl použit hydraulický lis na vstříkování termoplastů CS 88/63. Vzorky byly vstříkovány při teplotě 230 °C a tlaku 15 MPa.



Obr. 24: Vstřikovaný vzorek PP TB 003

2.2.3 Lomové plochy

Lomové plochy byly u vstřikovaných vzorků připraveny na standardních tělesech opatřených vrubem ve tvaru „v“ o hloubce 2 mm na rázovém kladivu Resil Impactor junior CEAST. Polovina přeraženého tělesa s vyznačením lomové plochy je zobrazena na obr. 25. Studovány a leptány byly lomové plochy vzorků PP TB 003, SPH I, SPH V, UNI I, UNI V, INN I, INN V.



Obr. 25: Přeražený vstřikovaný vzorek s vyznačenou lomovou plochou

2.2.4 Rekrystalizace

Rekrystalizované vzorky, uvedené v tabulce 8, byly připraveny jak z lisovaných, tak ze vstřikovaných plastů. Malé množství plastu cca 4 g bylo dáno na mikroskopické sklíčko, vloženo do muflové pece a ponecháno rekrystalizovat za některých ze šesti podmínek označených A–F uvedených níže. Morfologie byla studována přímo u rekrystalizovaných nebo následně leptaných vzorků. Podmínky rekrystalizace:

A) Rekrystalizace při teplotě 140 °C

1. Ohřev na teplotu 140 °C rychlostí 3 °C/min
2. Výdrž na teplotě 140 °C 5 hodin
3. Chlazení na teplotu 20 °C rychlostí 3 °C/min

B) Rekrystalizace při teplotě 170 °C

1. Ohřev na teplotu 170 °C rychlostí 3 °C/min
2. Výdrž na teplotě 170 °C 40 minut
3. Chlazení na teplotu 20 °C rychlostí 3 °C/min

C) Rekrystalizace při teplotě 200 °C

1. Ohřev na teplotu 200 °C rychlostí 3 °C/min
2. Výdrž na teplotě 200 °C 40 minut
3. Chlazení na teplotu 20 °C rychlostí 3 °C/min

D) Rekrystalizace při teplotě 130 °C

1. Ohřev na teplotu 110 °C rychlostí 3 °C/min
2. Výdrž na teplotě 110 °C 20 minut
3. Ohřev na teplotu 130 °C rychlostí 3 °C/min
4. Výdrž na teplotě 130 °C 5 minut
5. Chlazení na teplotu 20 °C rychlostí 3 °C/min

E) Rekrystalizace při teplotě 160 °C

1. Ohřev na teplotu 160 °C rychlostí 3 °C/min
2. Výdrž na teplotě 160 °C 20 minut
3. Chlazení na teplotu 20 °C rychlostí 3 °C/min

F) Rekrystalizace při teplotě 165 °C

1. Ohřev na teplotu 165 °C rychlostí 3 °C/min
2. Výdrž na teplotě 165 °C 20 minut
3. Chlazení na teplotu 20 °C rychlostí 3 °C/min

Tabulka 8: Přehled vzorků, u kterých byla provedena rekrystalizace a její podmínky

Vzorek	Typ rekrystalizace					
	A	B	C	D	E	F
PP Mosten TB 003	✓ ^{*L}	✓ ^{*L}	✓ [*]			
Směsi	Složení [hm. %]					
PP-PLLA-K	0-100-0			✓ ^L	✓	
PP-PLLA-K	20-50-30					✓
PP-PLLA-K	20-75-5					✓
PP-PLLA-K	25-75-0	✓ ^L	✓	✓		✓
PP-PLLA-K	40-50-10					✓
PP-PLLA-K	45-50-5					✓
PP-PLLA-K	50-50-0			✓ ^L	✓	
PP-PLLA-K	70-25-5					✓
PP-PLLA-K	75-25-0	✓ ^L	✓ ^L	✓		✓
PP-PLLA-K	100-0-0	✓ ^L	✓ ^L	✓		✓

A, B, C, D, E, F – označení podmínek rekrystalizace, * – rekrystalizace byla provedena u lisovaných i vstřikovaných vzorků, ^L – po rekrystalizaci následovalo leptání.

2.2.5 Leptání

Vzorky připravené lisováním, vstřikováním, rázem a rekrystalizací byly dále podrobeny procesu leptání. Hlavním záměrem bylo odstranit amorfni fázi polymeru, odkrýt jeho nadmolekulární strukturu a následně ji pozorovat.

Vzorky byly leptány ve směsích koncentrovaných anorganických kyselin s manganistanem draselným (KMnO₄). Přehled leptacích směsí je uveden v tabulce 9. Typ použité leptací směsi je pro jednotlivé vzorky uvedený v tabulce 10. Práce s leptacími směsmi vyžaduje zvýšenou bezpečnost práce, protože jde o výbušné a velmi agresivní směsi zvláště při styku s organickými sloučeninami nízké molekulové hmotnosti. Velkým nebezpečím jsou na vzorcích otisky prstů – kožní maz vede k reakci iniciující vzplanutí. Je důležité používat ochranné pomůcky jako plášť, rukavice a brýle, popřípadě obličejový štít a pracovat ve velmi čistém prostředí.

Tabulka 9: Použité leptací směsi a jejich složení

Číslo směsi	Chemikálie	Poměr chemikálií	KMnO ₄ [hm. %]
0	H ₂ SO ₄ : H ₃ PO ₄	2 : 3	0,5
1	H ₂ SO ₄ : H ₃ PO ₄	3 : 2	0,5
2	H ₂ SO ₄ : H ₃ PO ₄ : H ₂ O	10 : 4 : 1	1
3	H ₂ SO ₄ : H ₃ PO ₄ : H ₂ O	3 : 1 : 1	1
4	HNO ₃ : H ₂ SO ₄	3 : 2	0,5
5	HNO ₃ : H ₂ SO ₄	3 : 1	0,75

Postup leptání:

- Připravené vzorky byly opláchnuty acetonem, aby byly odstraněny nečistoty z jejich povrchů.
- Po oschnutí byly vzorky vloženy do leptací směsi připravené smícháním manganistanu draselného, kyseliny sírové (96% H₂SO₄; rozpouští KMnO₄) popřípadě destilované vody a kyseliny ortofosforečné (85% H₃PO₄) nebo kyseliny dusičné (65% HNO₃).
- Připravená směs byla přelita do Erlenmayerovy baňky se zábrusem a do ní byly vloženy vzorky.
- Lisované a rekrystalizované vzorky byly ponechány volně na hladině směsi (obr. 26), lomové plochy vstříkovaných vzorků byly vkládány do skleněných kroužků (obr. 27), aby byla odleptána právě lomová plocha (všechny vzorky mají hustotu nižší jak hustota leptací směsi, proto plavou na hladině).
- Uzavřená baňka s leptací směsí a vzorky byla vložena do ultrazvukové lázně Transsonic 310H, Elma (obr. 26 a 27) naplněné destilovanou vodou, ve které leptání probíhalo při teplotě cca 50 °C (ohřev vody díky ultrazvuku).
- Vzorky byly v leptací směsi ponechány po dobu 5 minut až do 26,5 hodiny.
- Vzorky odebrané z leptací směsi v požadovaných časových intervalech byly v následujícím pořadí opláchnuty v cca 10% kyselině sírové či fosforečné (dle použité leptací směsi), peroxidu vodíku, destilované vodě a acetonu s cílem odstranit odleptaný materiál a odstranit zbytky nezreagovaného KMnO₄.
- Takto opláchnuté vzorky byly ponechány oschnout na vzduchu a následně byla pozorována jejich nadmolekulární struktura.



Obr. 26: Lisovaný vzorek v leptací směsi



Obr. 27: Skleněný kroužek se vzorkem používaný k zabezpečení ponoru lomových ploch vzorků v leptací směsi

Tabulka 10: Leptací směsi použité pro jednotlivé vzorky

Vzorek	Leptací směs					
	0	1	2	3	4	5
PP Mosten TB 003	✓	×	×	×	✓	✓
PP Mosten GB 506	✓	×	×	✓	✓	×
PP Mosten GB 218	✓	×	×	×	✓	×
PP Tipplen K499	✓	×	×	×	✓	×
PP Mosten GB 005	✓	✓	✓	✓	✓	×
PP Mosten NB 425	✓	×	×	×	✓	×
PP Mosten TB 002	✓	×	×	×	✓	×
PP Mosten NB 112	✓	×	×	×	✓	×
LDPE Liten MB 71	✓	×	×	×	✓	×
LDPE Bralen RB 03-23	✓	×	×	×	✓	×
HDPE Liten VB 33	✓	×	×	×	✓	×
HDPE Liten ZB 20	✓	×	×	×	✓	×
SPH I	✓	×	×	×	✓	✓
SPH V	✓	×	×	×	✓	✓
UNI I	✓	×	×	×	✓	✓
UNI V	✓	×	×	×	✓	✓
INN I	✓	×	×	×	✓	✓
INN V	✓	×	×	×	✓	✓

2.2.6 Rozpouštění

Rozpouštění bylo provedeno u vzorků lisovaných a vstřikovaných a u lomových ploch s cílem rozpustit EPR fázi v cPP (důkaz zesíťování) a amorfní fázi u PP a PE. Použitá rozpouštěcí činidla jsou pro jednotlivé vzorky uvedeny v tabulce 11.

K rozpouštění byly použité tyto chemikálie:

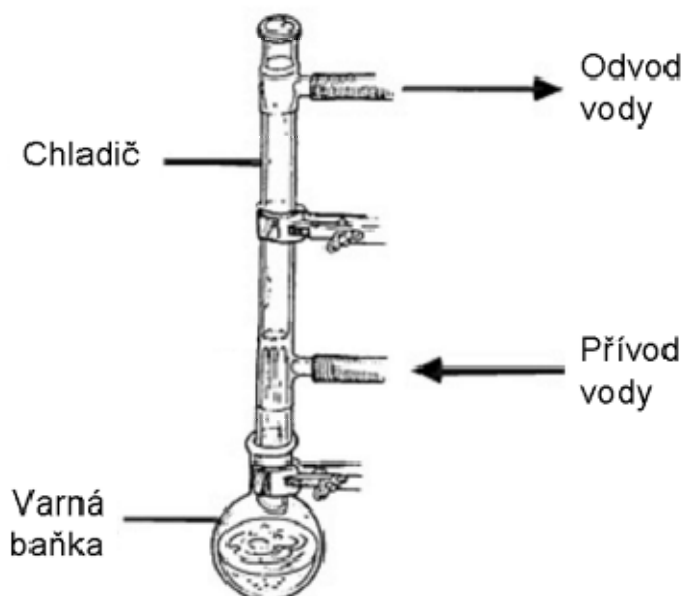
- Toluén
- Xylen
- CH_2Cl_2
- Hexan

Postup při rozpouštění amorfní fáze PP a PE:

- Připravené vzorky byly opláchnuty acetonem, aby byly odstraněny nečistoty z jejich povrchů.
- Po oschnutí byly vzorky vloženy do rozpouštěcího činidla (toluén, xylen, CH_2Cl_2) v Erlenmayerově baňce se zábrusem.
- Ta byla vložena do ultrazvuku a vzorky byly ponechány rozpouštět při teplotě cca 70 °C s cílem podpoření procesu rozpouštění. Ultrazvuková lázeň umožňuje ohřev kapalně náplně; u vody byla maximální dosažená teplota právě 70 °C.
- Po časových intervalech v rozmezí 20 minut až 2 hodiny byly vzorky odebírány z rozpouštěcího činidla.
- Po oschnutí byla pozorována nadmolekulární struktura.

Postup při rozpouštění EPR fáze v cPP:

- Připravené vzorky byly opláchnuty acetonem, aby byly odstraněny nečistoty z jejich povrchů.
- Rozpouštění bylo prováděno ve vroucím hexanu v aparatuře skládající se z topného hnízda, varné baňky a zpětného chladiče, jejíž schéma je na obr. 28.
- Vzorky byly ve vroucím hexanu ponechány po dobu 1–30 minut.
- Po vyjmutí a oschnutí byla pozorována jejich nadmolekulární struktura.



Obr. 28: Schéma aparatury použité pro rozpouštění EPR fáze v cPP

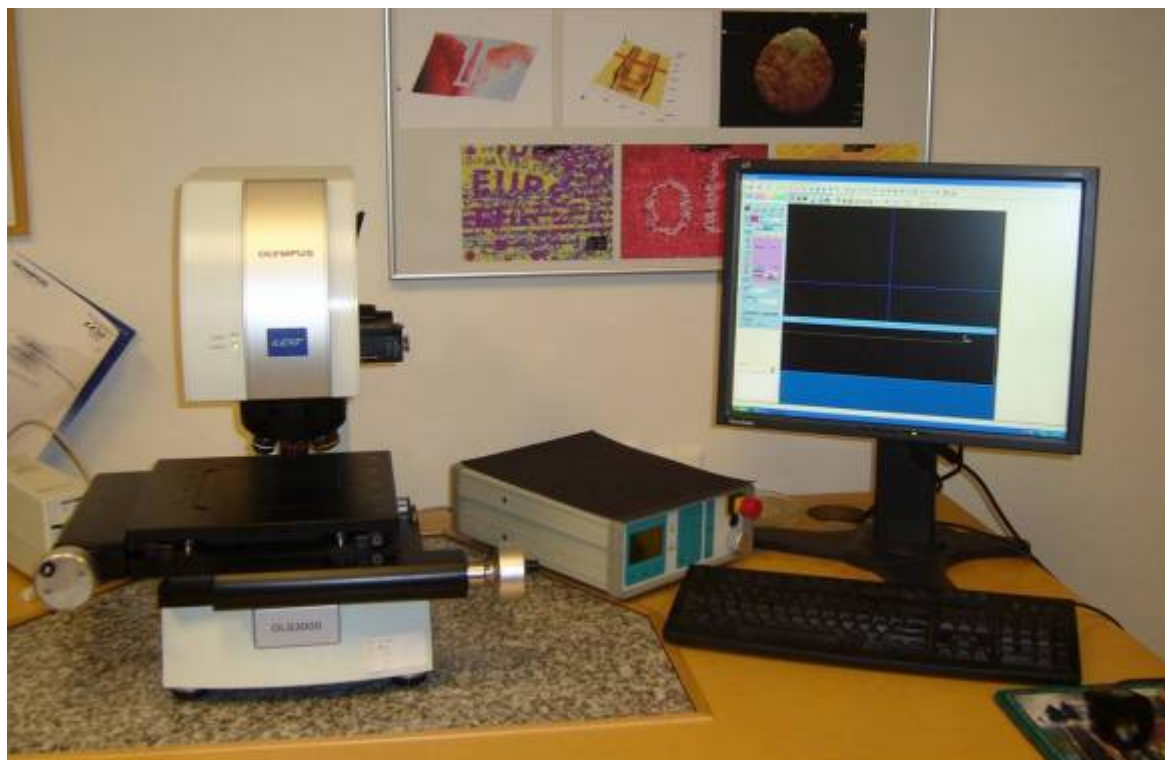
Tabulka 11: Rozpouštěcí činidla pro jednotlivé vzorky

Název	Rozpouštěcí činidlo			
	toluen	xylen	CH ₂ Cl ₂	hexan
SPH I	×	×	×	✓
SPH V	×	×	×	✓
UNI I	×	×	×	✓
UNI V	×	×	×	✓
INN I	×	×	×	✓
INN V	×	×	×	✓
PP Mosten NB 425	✓	✓	✓	×
PP Mosten TB 002	✓	✓	✓	×
PP Mosten NB 112	✓	✓	✓	×
LDPE Liten MB 71	✓	✓	✓	×
LDPE Bralen RB 03-23	✓	✓	✓	×
HDPE Liten VB 33	✓	✓	✓	×
HDPE Liten ZB 20	✓	✓	✓	×

2.3 Metody pro studium a pozorování nadmolekulární struktury

2.3.1 Konfokální laserový rastrovací mikroskop (CLSM)

K pozorování všech vzorků byl použit konfokální laserový rastrovací mikroskop LEXT OLS 3000, Olympus, jehož snímek je na obr. 29 a technické parametry v tabulce 12.



Obr. 29: Konfokální laserový rastrovací mikroskop LEXT OLS 3000, Olympus

Tabulka 12: Technické parametry mikroskopu LEXT OLS 3000, Olympus

Světelný zdroj	Polovodičový laser
Osvětlovací zdroj	Halogenová lampa (s dichroickým zrcadlem)
Objektiv	5×, 10×, 20×, s dlouhou pracovní vzdáleností 50×, 100×
Optický zoom	1× až 6×
Celkové zvětšení	120× až 14400×
Rastrovaná oblast X-Y	2560×2560 μm až 21×21 μm
Rozlišení	0,12 μm
Rozsah pohybu v ose Z	10 mm
Rozlišení v ose Z	0,01 μm
Maximální výška vzorku	100 mm
Plocha stolku	100×100 mm
Nosnost stolku	10 kg

2.3.2 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

K pozorování vybraných vzorků (uvedené níže) byl použit rastrovací elektronový mikroskop TESLA BS 340, jehož snímek je na obr. 30. Cílem bylo porovnat vzhled morfologie SEM a CLSM snímků. Protože jsou všechny vzorky nevodivé, byla na ně nanesena vodivá vrstva Au/Pd v naprašovací aparatuře Polaron SC7640. Snímky byly zhotoveny prostřednictvím digitalizační jednotky Tescan Satellite TS1130.



Obr. 30: Rastrovací elektronový mikroskop TESLA BS 340

Přehled vzorků studovaných SEM:

PP-PLLA-K_0-100-0 rekrystalizovaný za podmínek E

PP-PLLA-K_20-75-5 rekrystalizovaný za podmínek F

PP-PLLA-K_25-75-0 rekrystalizovaný za podmínek F

PP-PLLA-K_75-25-0 rekrystalizovaný za podmínek E

PE Liten VB 33 leptaný ve směsi 0 po dobu 120 minut

PE Liten VB 33 leptaný ve směsi 0 po dobu 10 minut

SPH I

SPH I leptaný ve směsi 5 po dobu 40 minut a následně rozpouštěný v hexanu 10 minut

PP Mosten TB 003 leptaný ve směsi 0 po dobu 30 minut

PP Mosten TB 003 leptaný ve směsi 0 po dobu 60 minut

PP Mosten TB 003 leptaný ve směsi 0 po dobu 90 minut

PP Mosten GB 005 leptaný ve směsi 0 po dobu 30 minut

PP Mosten GB 005 leptaný ve směsi 3 po dobu 60 minut

PP Mosten GB 005 leptaný ve směsi 4 po dobu 120 minut

2.3.3 Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)

Diferenční kompenzační kalorimetrie byla provedena u všech vzorků a u směsí PP-PLLA-K byla provedena také u vzorků po rekrytalizaci. Tato analýza byla provedena na fotokalorimetru DSC 2920, TA Instruments (obr. 31). Vzorky k DSC měly hmotnost 7–11 mg. DSC analýza byla provedena v hliníkových pánvičkách bez víčka ve dvou cyklech ohřevu za následujících podmínek:

Polypropylén a jeho směsi:

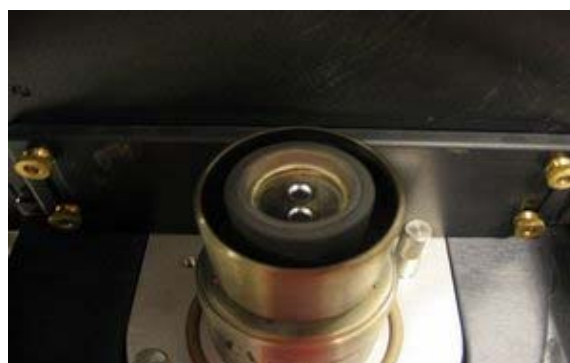
- Temperace na 40 °C
- Ohřev na 200 °C rychlostí 10 °C/min
- Výdrž na teplotě 200°C 10 minut
- Chlazení vzduchem (exponenciální závislost)
- Temperace na 40 °C
- Ohřev na 200 °C rychlostí 10 °C/min
- Chlazení vzduchem

Polyetylén:

- Temperace na 40 °C
- Ohřev na 160 °C rychlostí 10 °C/min
- Výdrž na teplotě 160 °C 10 minut
- Chlazení vzduchem (exponenciální závislost)
- Temperace na 40 °C
- Ohřev na 160 °C rychlostí 10 °C/min
- Chlazení vzduchem



(a)



(b)

Obr. 31: Fotokalorimetr DSC 2920, TA Instruments (a) s detailem cely (b)

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Zhodnocení odkryté nadmolekulární struktury pomocí CSLM

K odkrytí nadmolekulární struktury byly použity metody leptání, rozpouštění a rekrystalizace.

3.1.1 Leptání

Leptány byly jak lisované, tak vstřikované vzorky. K odkrytí nadmolekulární struktury bylo použito celkem 6 leptacích směsí s číselným označením 0–5, které na vzorky působily po dobu 5 min až 26,5 hod. Důvodem volby různých leptacích směsí bylo vyzkoušet jejich účinnost na odkrytí struktury PP a PE, přičemž všechny vzorky PP byly nejdříve podrobeny směsi 0, která je v literatuře všeobecně nejvíce doporučovaná [9, 26]. Polypropylen, který byl touto směsí odleptán nejlépe, byl následně použit pro odzkoušení v leptacích směsích 1, 2 a 3, které představují modifikaci směsi 0. Cílem bylo vyhodnotit účinnost jednotlivých složek směsi 0. Na základě poznatků z literatury [33] byla kyselina fosforečná nahrazena kyselinou dusičnou a tak byla směs 0 modifikovaná na směs 4. Směs 5 byla použita pouze pro leptání lomových ploch, za účelem zvýšení účinnosti směsi 4, kterou byly lomové plochy odleptány částečně.

Povrch vstřikovaných materiálů se ukázal být obtížně leptatelný pro velmi amorfni a dost odlišnou strukturu vzhledem k jádru (středu vstřikovaného profilu) [10], jak ukázaly lomové plochy z rázové zkoušky (byly připravené pouze u vstřikovaných těles). Lomové plochy byly velmi reliéfní, což ztěžovalo interpretaci odkryté nadmolekulární struktury. Vzhledem k určité míře plastické deformace, která vzniká při rázové zkoušce, by bylo vhodnější lomové plochy připravit přelomením v kapalném dusíku. To ale v této práci nebylo provedeno. Pro odkrytí nadmolekulární struktury byly vstřikované vzorky směsí PP-PLLA-K z důvodu obtížného leptání rekrystalizovány při teplotách 130, 140, 160, 165 a 170 °C. Nižší teploty se ukázaly být pro odkrytí povrchu vzorků nedostatečné, z vyšších teplot se jako dostačující ukázala teplota 165 °C, která byla použita u většiny směsí.

Účinnost jednotlivých leptacích směsí je pro jednotlivé testované materiály zhodnocená v tabulkách 13 až 18. Účinnost je označena čísly 1–4, přičemž

- 1 značí dobře vyleptáno,
- 2 značí částečně vyleptáno,
- 3 značí přeleptáno (v případě sférolitické struktury došlo k mizení středů sférolitů a snižování jemnosti lamel, u kopolymerů došlo navíc k úbytku PP matrice a zviditelnění-zvýraznění druhé fáze),
- 4 značí nevyleptáno nebo velmi jemně odleptáno.

Bylo zjištěno, že povrch vzorku je odleptáván přímo roztokem leptací směsi, ale také jejími parami, protože systém byl uzavřený a páry neunikaly. Rychleji leptaný byl vždy povrch, který byl v kontaktu s leptací směsí (vzorky plavaly pro nízkou hustotu na hladině). Páry leptací směsi byly pro odkrytí struktury účinné většinou až po delší době s tím, že po určité době leptání nebylo možné rozeznat, která strana vzorku byla v kontaktu s leptací směsí. Účinek páry při dlouhých leptacích časech také způsobily přeleptání. V tabulkách uvedených níže je zhodnocena účinnost leptání pouze pro povrchy vzorků, které byly v kontaktu s leptací směsí; symbolem β je označena přítomnost β fáze ve vzorku. U

kopolymerů PP (Mosten GB 506, Tipplen K499) byl hodnocen stupeň leptání pro sférolitickou strukturu matrice, tedy PP.

LEPTACÍ SMĚS 0

Složení leptací směsi 0, použité také v [9], bylo následující: H_3PO_4 , H_2SO_4 v poměru 3 : 2 a 0,5 hm. % KMnO_4 . Účinnost leptací směsi 0 je pro různé materiály a různé časové intervaly zhodnocená v tabulce 13. Pro vysvětlení stupnice účinnosti leptání jsou na obr. 32, 33 a 35 uvedeny snímky povrchu vzorku PP TB 003, které byly v kontaktu s leptací směsí 10, 60 a 90 min. Jak je zřejmé z tabulky 13, výsledek leptání byl částečný, dobrý a přeleptaný. Páry směsi velmi jemně odkryly nadmolekulární strukturu již po 10 min, ale povrch byl dobře odkryt až po 120 min leptání (obr. 36). Na snímku jsou patrné dva typy sférolitů, z nichž ty tmavé představují β sférolity (modifikace šesterečná), zbylé jsou α (modifikace monoklinická). Pro srovnání strany vzorku leptané leptací směsí (obr. 34) a parou této směsi po dobu 60 min, je na obr. 34obrazen snímek vzorku, který byl v kontaktu s parami. Tento velmi jemně odleptaný povrch byl vyhodnocen v rámci kategorie jako nevyleptaný.

Kopolymer Tipplen K499 byl dobře odleptaný již po 10 min, jak je patrné z obr. 37. Zřetelná je sférolitická struktura PP a kulové částice druhé fáze. S rostoucí dobou leptání vystupovala druhá fáze, což se projevilo větším počtem a velikostí jejích částic. Na obr. 38 a 39 je snímek tohoto povrchu po 30 a 300 min leptání. Z těchto snímků je zřejmé, že druhá fáze ze vzorku vystupuje díky postupnému odleptání PP; po 300 min leptání není sférolitická struktura PP už dobře viditelná. U vzorků kopolymeru PP GB 506 mělo leptání podobný trend. Vzorek se odlišoval tím, že PP nevykázal sférolitickou strukturu v důsledku vysokého stupně nukleace (výrobce udává přítomnost nukleačního činidla) a také se zdá, že obsahoval více druhé fáze (obr. 40).

U povrchů vstříkovaných vzorků cPP (SPH, UNI, INN) nedošlo ani po 24,5 hod leptání k odkrytí nadmolekulární struktury, což je způsobeno rozdílnou strukturou povrchu a jádra vstříkovaných vzorků.

Pokud byly vzorky leptané směsí 0 přeleptány, docházelo k mizení středů sférolitů a následně se zviditelňovaly okraje sférolitů (platí obecně pro všechny leptací směsi). Tento jev je vidět na obr. 41. Po dlouhých časech leptání byly ve středech sférolitů pozorovány trhliny, jak je viditelné na obr. 42. Tyto vznikají při procesu leptání [26] a důvodem je s největší pravděpodobností uvolnění vnitřního napětí.

Důvodem zrychlení procesu leptání bylo působení ultrazvuku na vzorky umístěné v leptací směsi. Ultrazvuková lázeň měla ale na některé vzorky nežádoucí vliv a to konkrétně na vzorky PP TB 002 a PE RB 03-23, kdy docházelo k deformaci povrchu – tvorbě dolíků. Tyto jsou na snímcích 43 a 45 vidět jako tmavší silné čáry, směřující jedním směrem. To, že se jedná o dolíky, prokázal hloubkový profil těchto defektů, který je zobrazen pro vzorek PP TB 002 na obr. 44. Tento vliv byl pozorován jak u vzorků s odkrytou sférolitickou strukturou, tak i u vzorků, kde odkryta nebyla.

Nadmolekulární struktura PE je značně odlišná od nadmolekulární struktury PP pro jiný typ většinou menších sférolitů. Jak je zřejmé z obr. 46, na kterém je snímek vzorku PE VB 33 leptaný 90 min, jedná se o sférolity vykazující kruhové prstence typické pro HDPE, jak bylo pozorováno také v [2, 13]. Zatímco po 90 min leptání byly kruhové sférolity odhaleny zcela, tedy do hloubky, a byly tak viditelné jednotlivé prstence sférolitů, po 30 min došlo pouze k částečnému odleptání a viditelné byly jen lamelární svazky horního prstence včetně středů sférolitů (obr. 47). Z porovnání obou snímků a výsledků uvedených v tabulce 13 je zřejmé, že

k úplnému odhalení nadmolekulární struktury je nutné použít delší dobu leptání. Dalším pozorovaným faktem je, že páry leptací směsi 0 neměly téměř žádný leptací účinek na PE ve srovnání s parami PP. Leptací účinek par směsi 0 na PE byl zřejmý až po době leptání 120 min, zatímco u PP páry leptaly již po 10 min. PE VB 33 se ukázal být jedním z nejlépe leptatelných PE.

Tabulka 13: Zhodnocení leptací směsi 0

Lisované vzorky	Doba leptání [min]						
	10	30	60	90	120	180	300
PP Mosten GB 506	2	1	1	1	2	2	2
PP Tipplen K499	1	1	2	2	2	2	3
PP Mosten TB 003	β	2	1	1	3	3	3
PP Mosten GB 218		2	1	1	3	3	3
PP Mosten GB 005		1	1	1	3	3	3
PP Mosten NB 425		1	1	3	3	-	-
PP Mosten TB 002	β	1	3	3	3	-	-
PP Mosten NB 112		1	1	1	3	-	-
LDPE Liten MB 71		2	2	2	2	2	1
LDPE Bralen RB 03-23		2	2	2	2	-	-
HDPE Liten VB 33		2	2	2	1	3	-
HDPE Liten ZB 20		2	2	2	2	1	-
Lomová plocha	24,5 hod*						
SPH I, V	4						
UNI I, V	4						
INN I, V	4						

* povrch vstříkovaných vzorků

LEPTACÍ SMĚS 1

Složení leptací směsi 1 bylo následující: H_3PO_4 , H_2SO_4 v poměru 2 : 3 a 0,5 hm. % $KMnO_4$. Účinnost této leptací směsi je pro různé materiály a různé časové intervaly zhodnocená v tabulce 14. Snímky vzorku PP GB 005 po době leptání 120 min leptané směsi jsou na obr. 48. a leptané parami jsou na obr. 49. Po leptání ve směsi jsou lamely jednotlivých sférolitů dobře viditelné, vzorek je ale mírně přeleptán, jelikož chybí středy jeho sférolitů. Po leptání parami je celý struktura povrchu vzorku velmi jemná – středy sférolitů a jednotlivé lamely jsou velmi dobře viditelné a jednotlivé sférolity se jeví plastické. Lze tedy konstatovat, že páry leptají jiným mechanismem. Z tabulky 14 vyplývá, že při leptání tohoto vzorku leptací směsí 1 postačují pro odkrytí nadmolekulární struktury krátké doby leptání a velmi dobrý výsledek poskytuje jak směs, tak i páry.

Tabulka 14: Zhodnocení leptací směsi 1

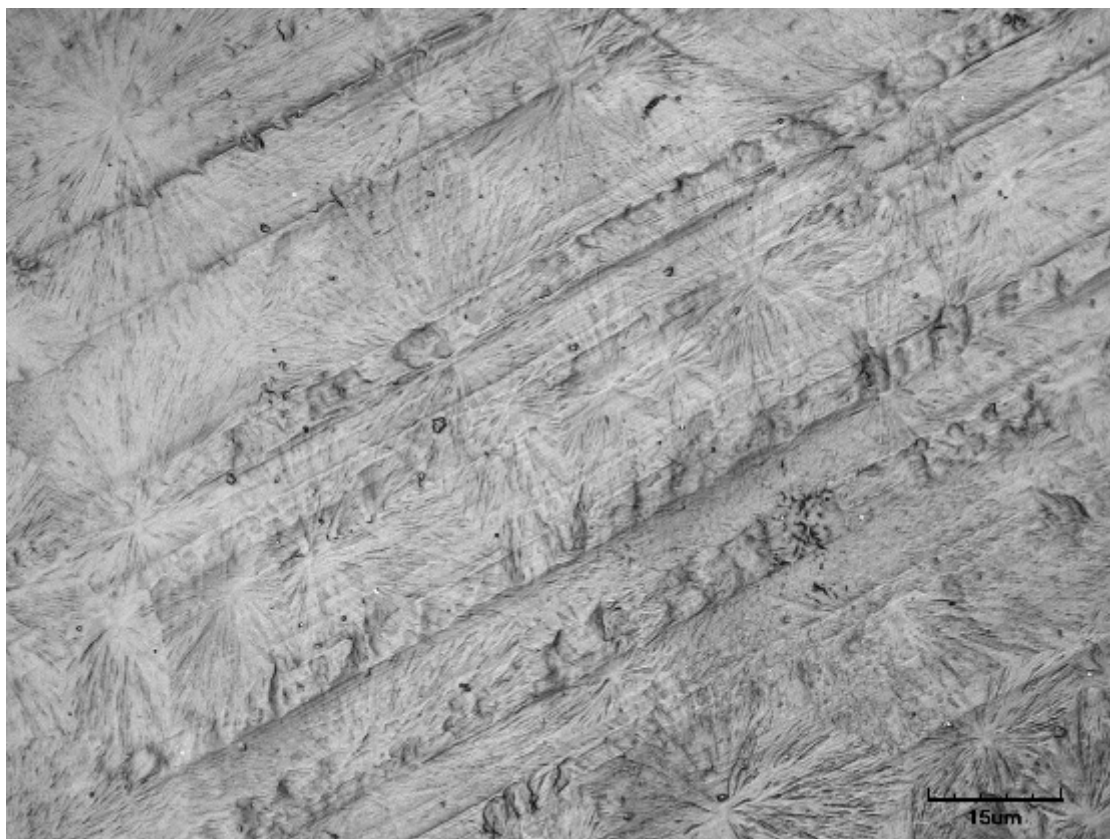
Lisované vzorky	Doba leptání [min]					
	10	30	60	90	120	180
PP Mosten GB 005	1	1	1	3	3	3

LEPTACÍ SMĚS 2

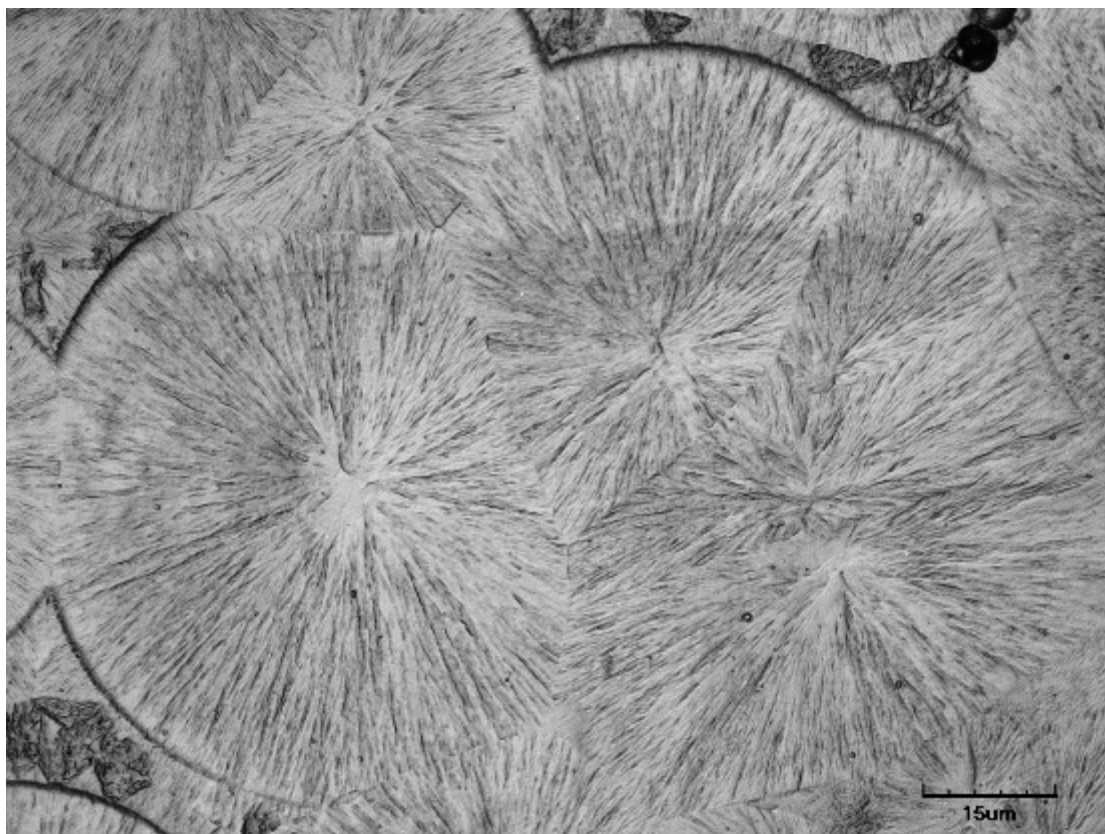
Složení leptací směsi 2, použité také v [26, 33] bylo následující: $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}$ (4 : 10 : 1) + 1 hm. % KMnO_4 . Účinnost této leptací směsi je pro různé materiály a různé časové intervaly zhodnocená v tabulce 15. Směs 2 je vysoce účinná pro vzorek PP GB 005, kde postačují krátké doby leptání. Stejně jako u leptací směsi 1, páry leptací směsi 2 leptají jemně a na odkryté nadmolekulární struktuře lze pozorovat jemné detaily jak lamel, tak středů sférolitů. Roztok i páry leptací směsi 2 jsou dobře účinné již po 10 min leptání.

Tabulka 15: Zhodnocení leptací směsi 2

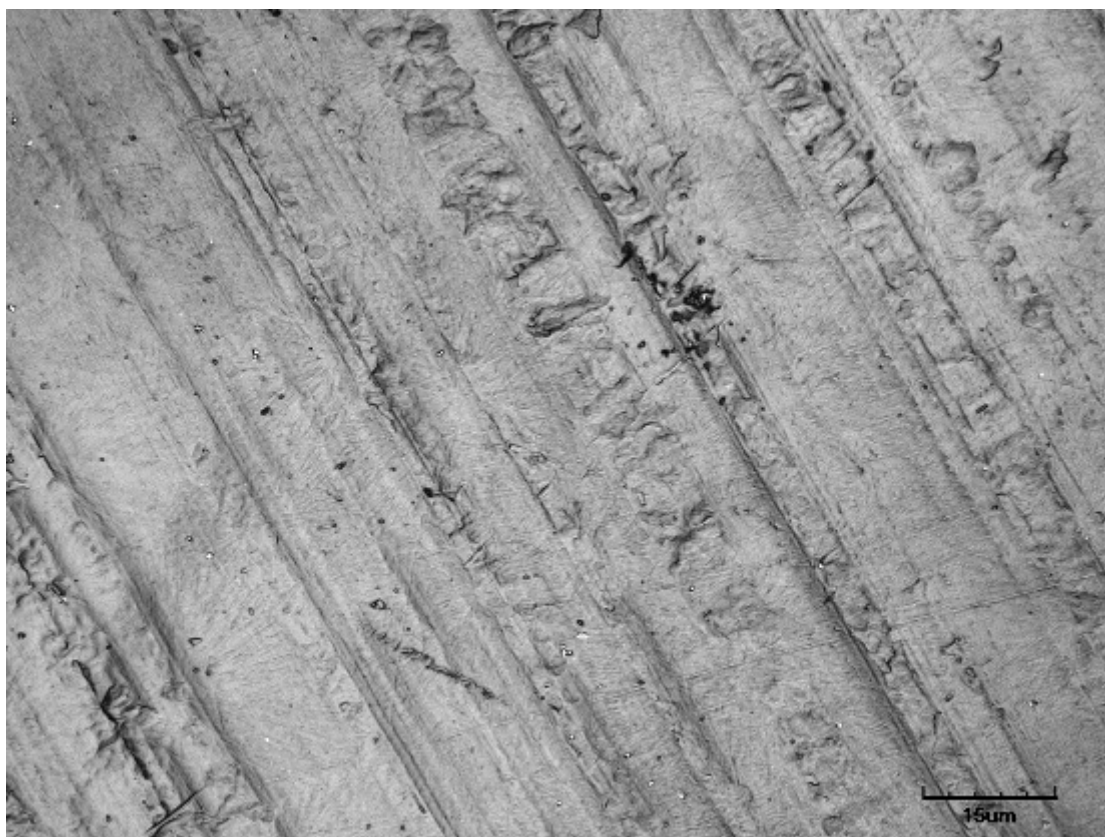
Lisované vzorky		Doba leptání [min]					
		10	30	60	90	120	180
PP Mosten GB 005	β	1	1	1	1	1	3



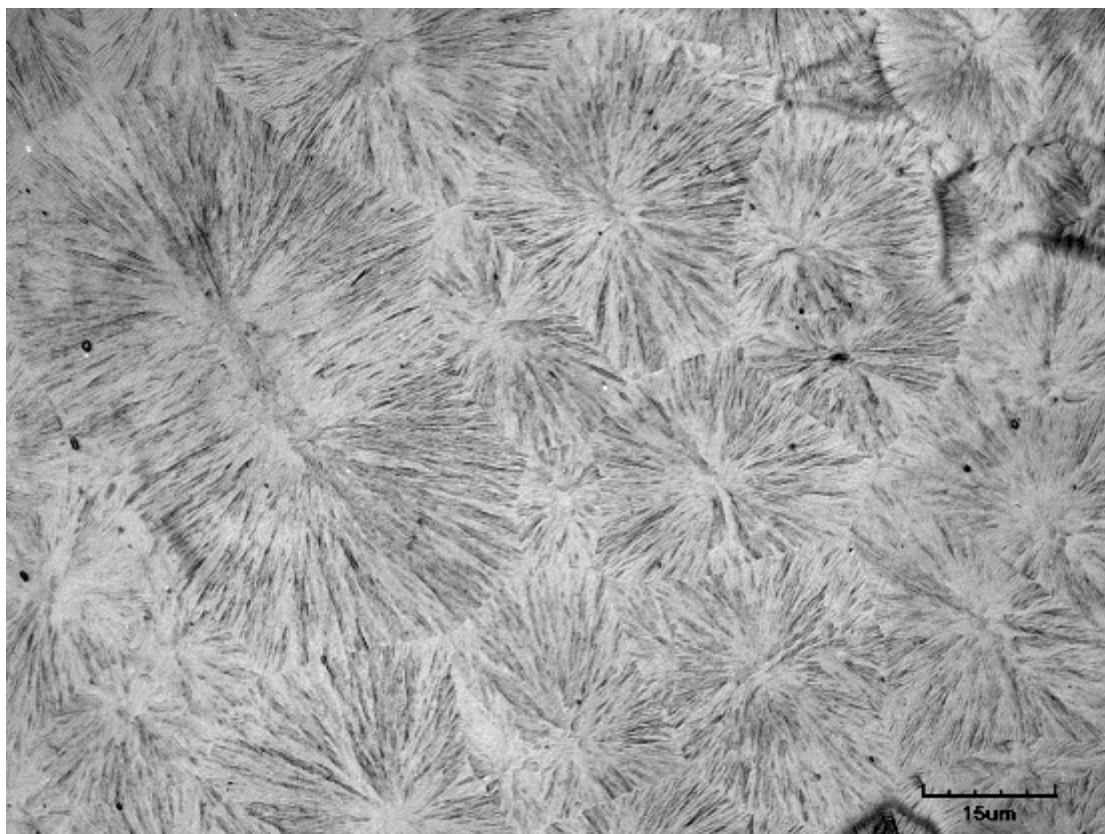
Obr. 32: Struktura PP TB 003 po 10 min v leptací směsi 0; CLSM



Obr. 33: Struktura PP TB 003 po 60 min v leptací směsi 0 (strana vzorku leptaná roztokem leptací směsi); CLSM



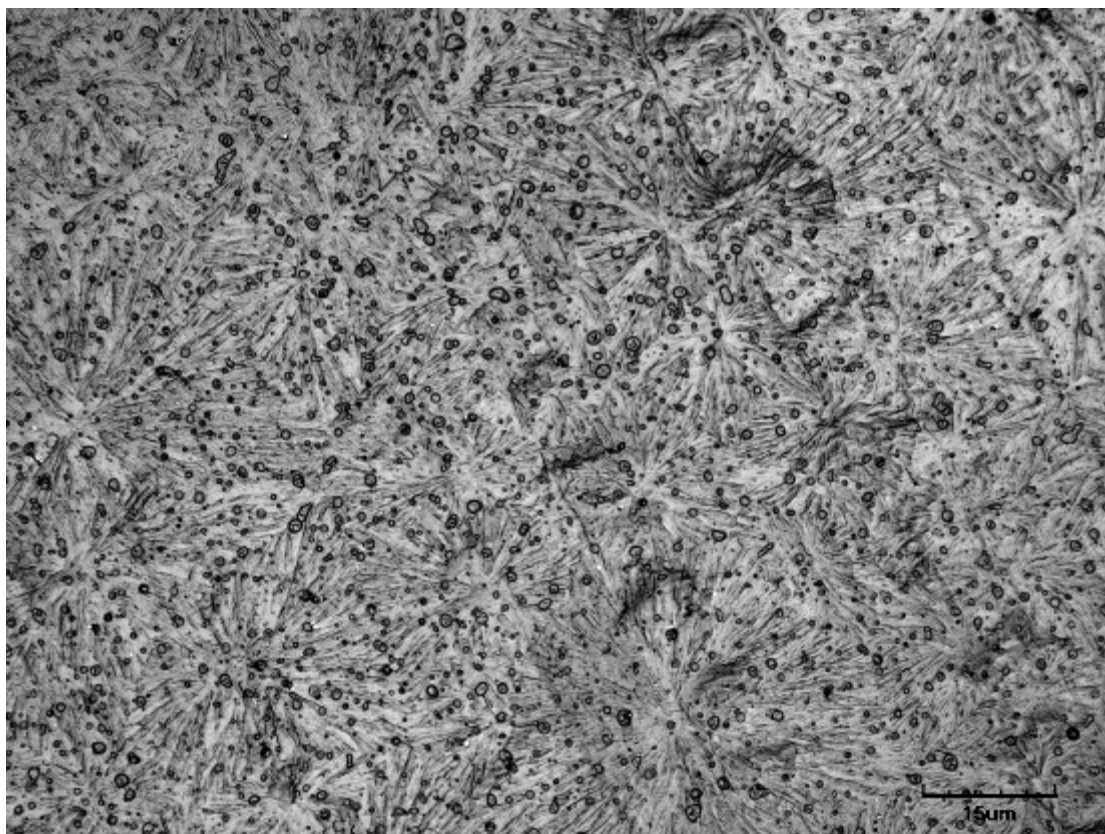
Obr. 34: Povrch PP TB 003 po 60 min v leptací směsi 0 (strana vzorku leptaná parami leptací směsi); CLSM



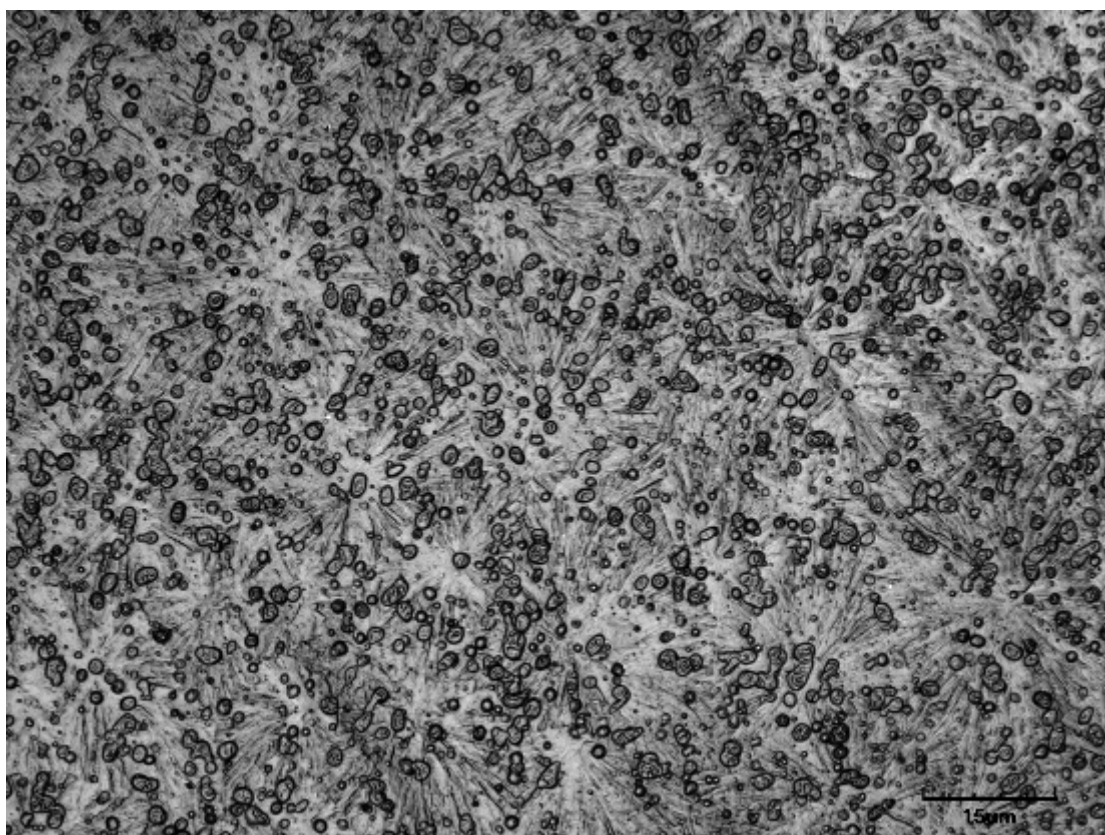
Obr. 35: Struktura PP TB 003 po 90 min v leptací směsi 0; CLSM



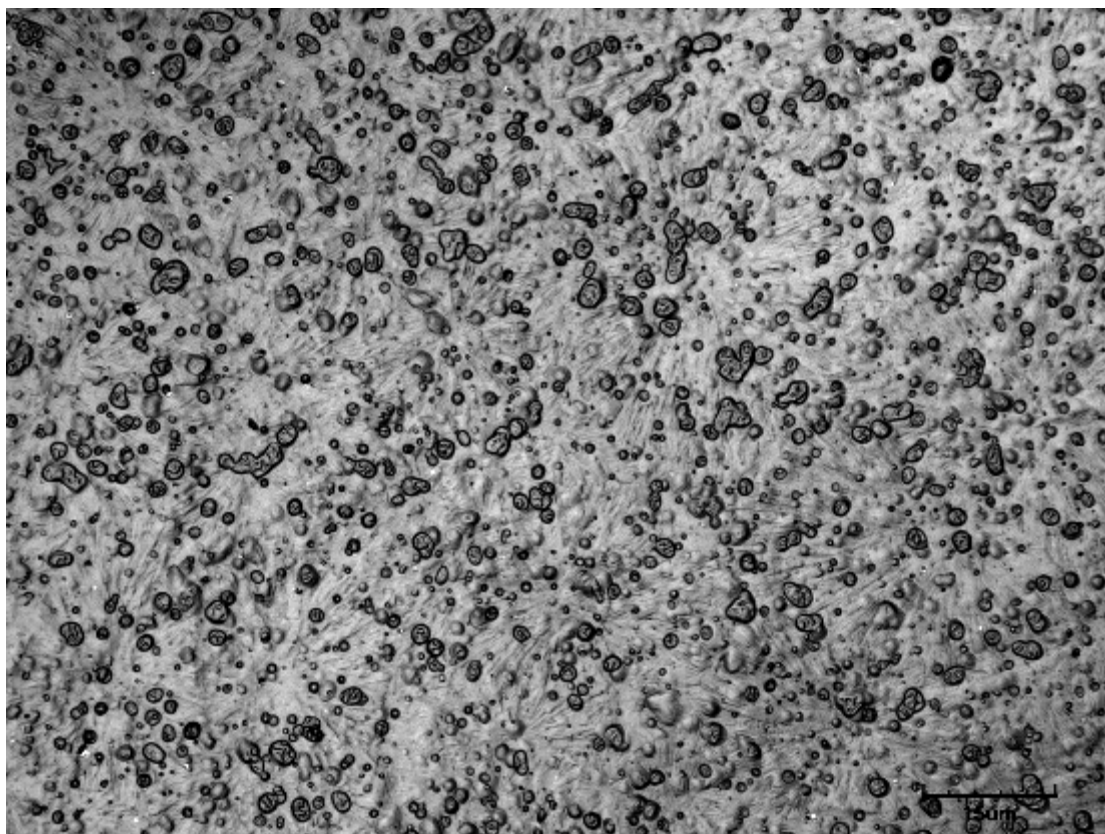
Obr. 36: Struktura PP TB 003 po 120 min v leptací směsi 0 (tmavé útvary jsou β sférolity; CLSM



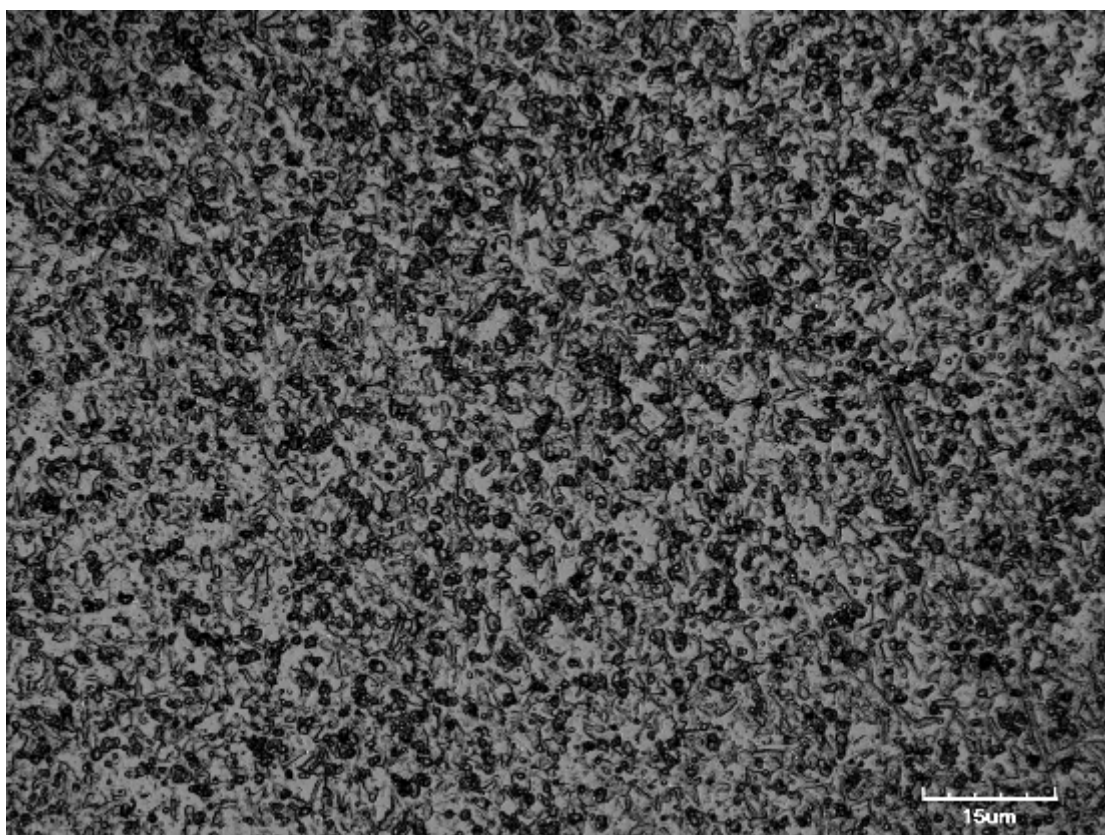
Obr. 37: Struktura kopolymeru PP Tipplen K499 leptaného 10 min v leptací směsi 0; CLSM



Obr. 38: Struktura kopolymeru PP Tipplen K499 leptaného 30 min v leptací směsi 0; CLSM



Obr. 39: Struktura kopolymeru PP Tipplen K499 leptaného 300 min v leptací směsi 0; CLSM



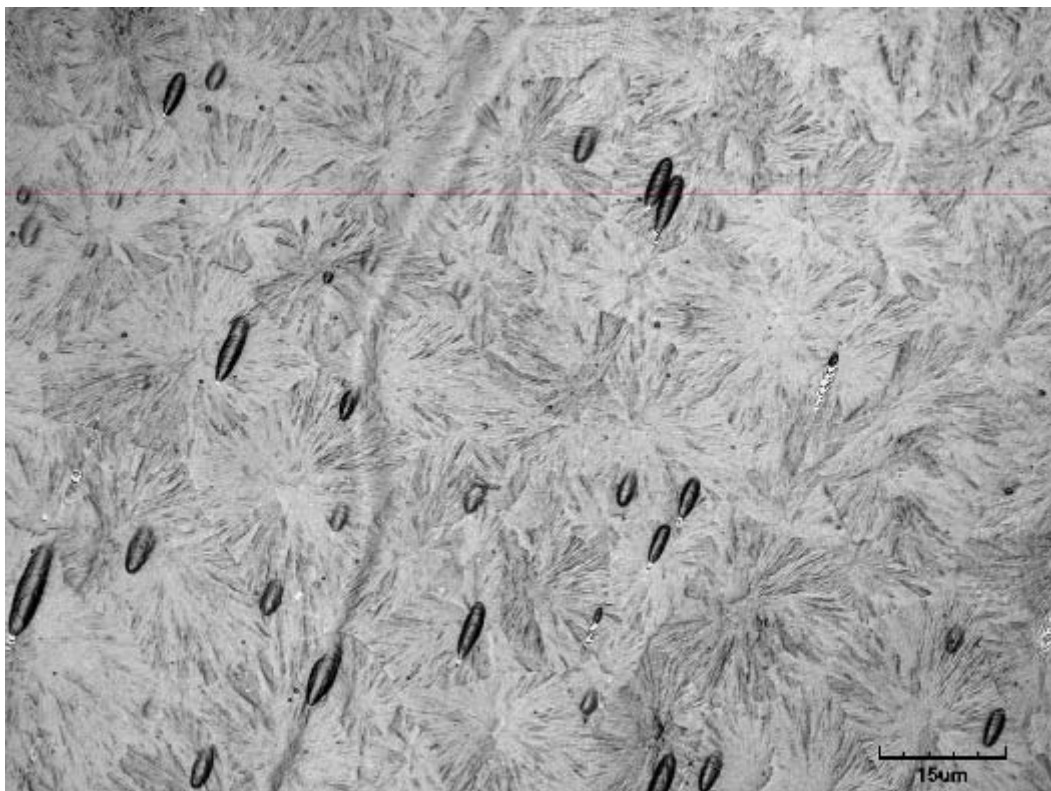
Obr. 40: Struktura kopolymeru PP GB 506 leptaného 30 min v leptací směsi 0; CLSM



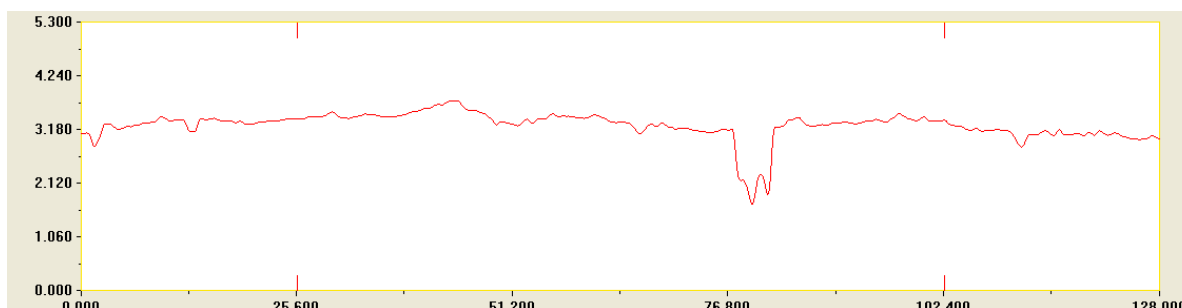
Obr. 41: Struktura PP NB 112 po 10 min v leptací směsi 0; CLSM



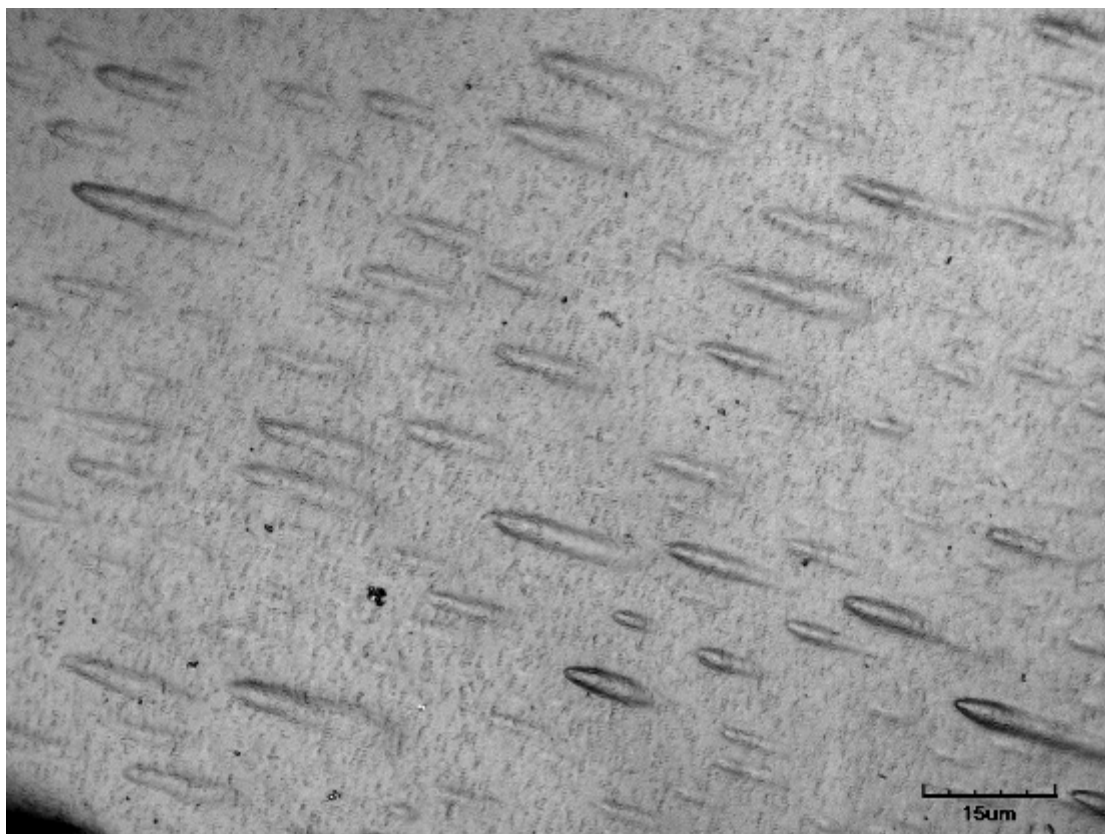
Obr. 42: Struktura PP NB 112 po 30 min v leptací směsi 0; CLSM



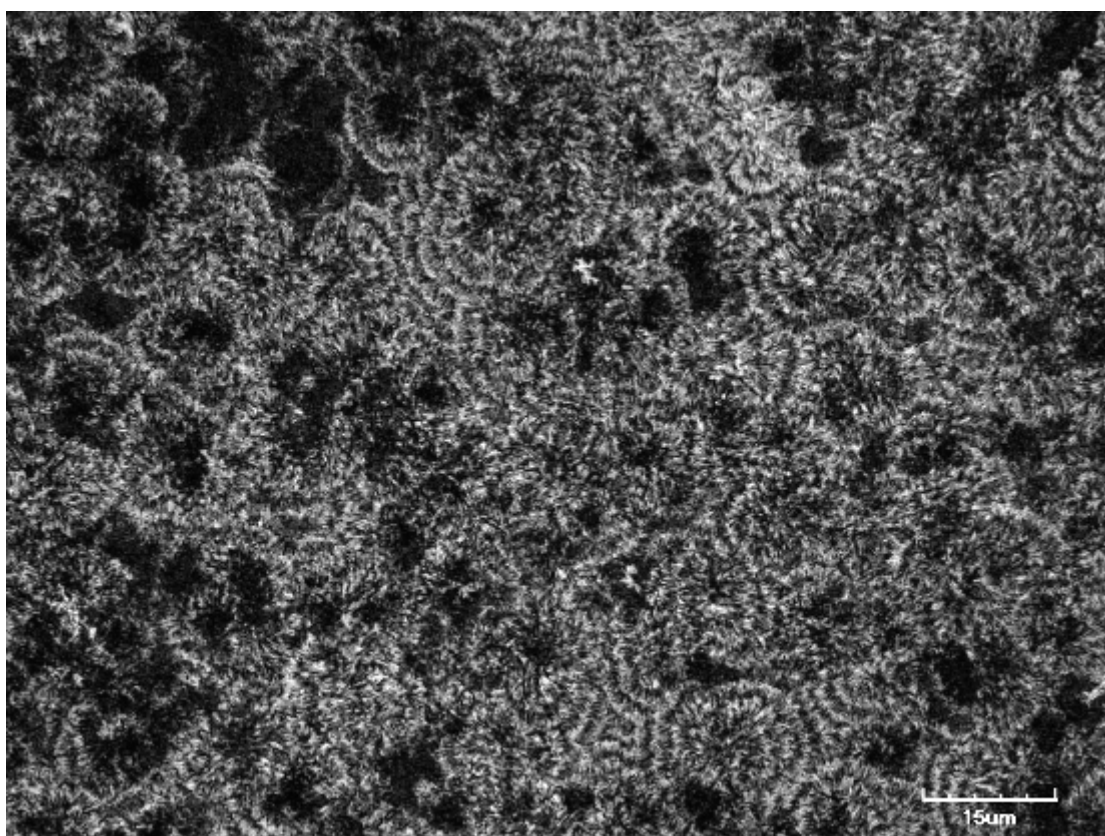
Obr. 43: Struktura PP TB 002 po 120 min v leptací směsi 0; CLSM



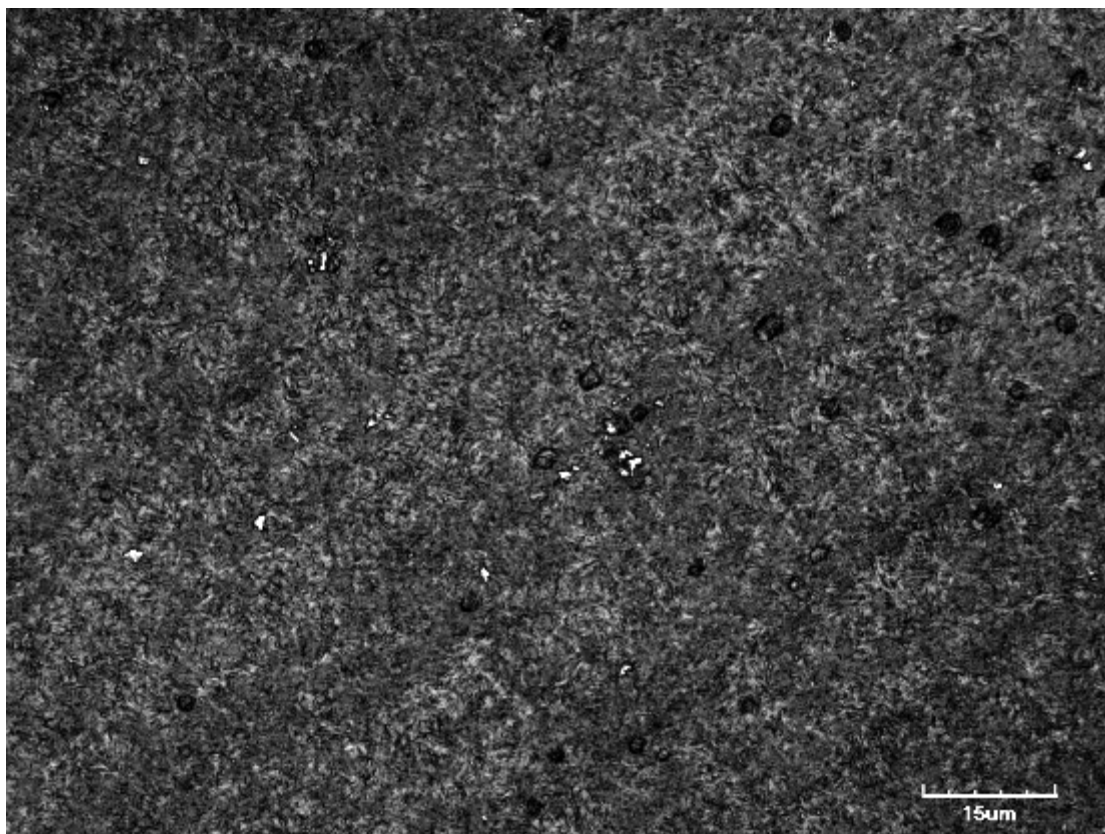
Obr. 44: Hloubkový snímek povrch PP TB 002 leptaného 120 min v leptací směsi 0; CLSM



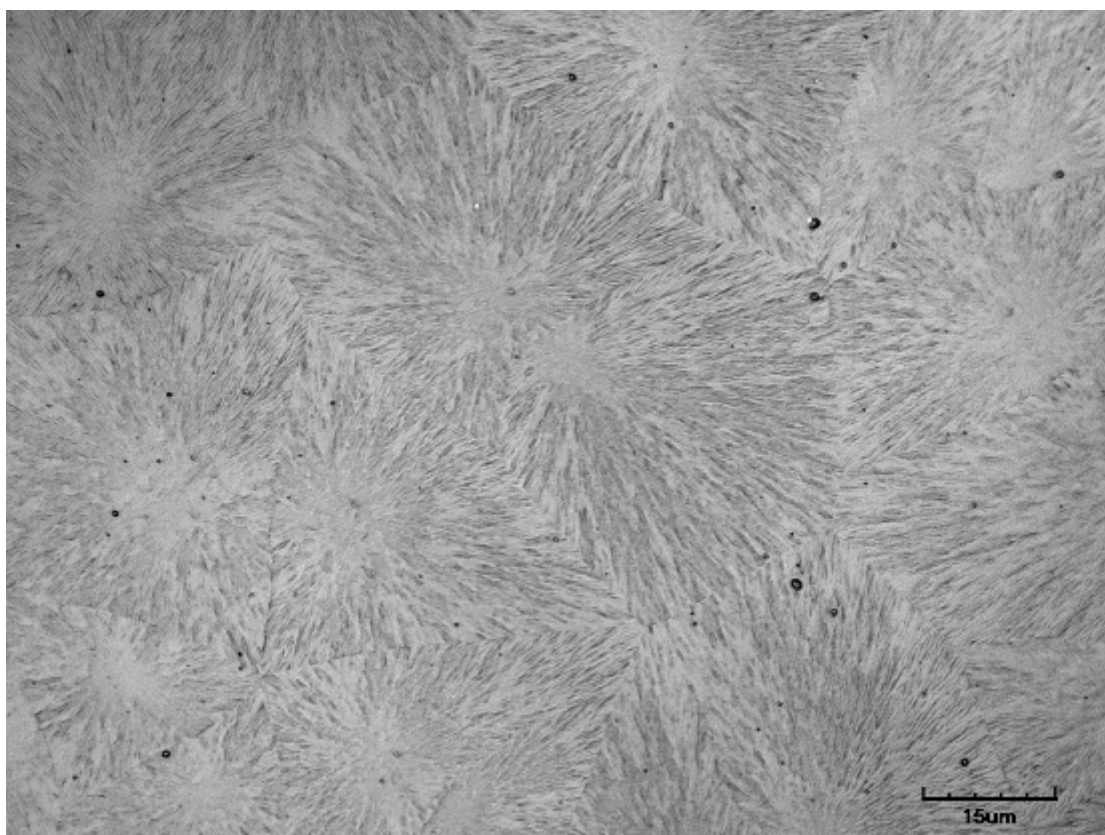
Obr. 45: Povrch PE RB 03-3 leptaného 90 min v leptací směsi 0; CLSM



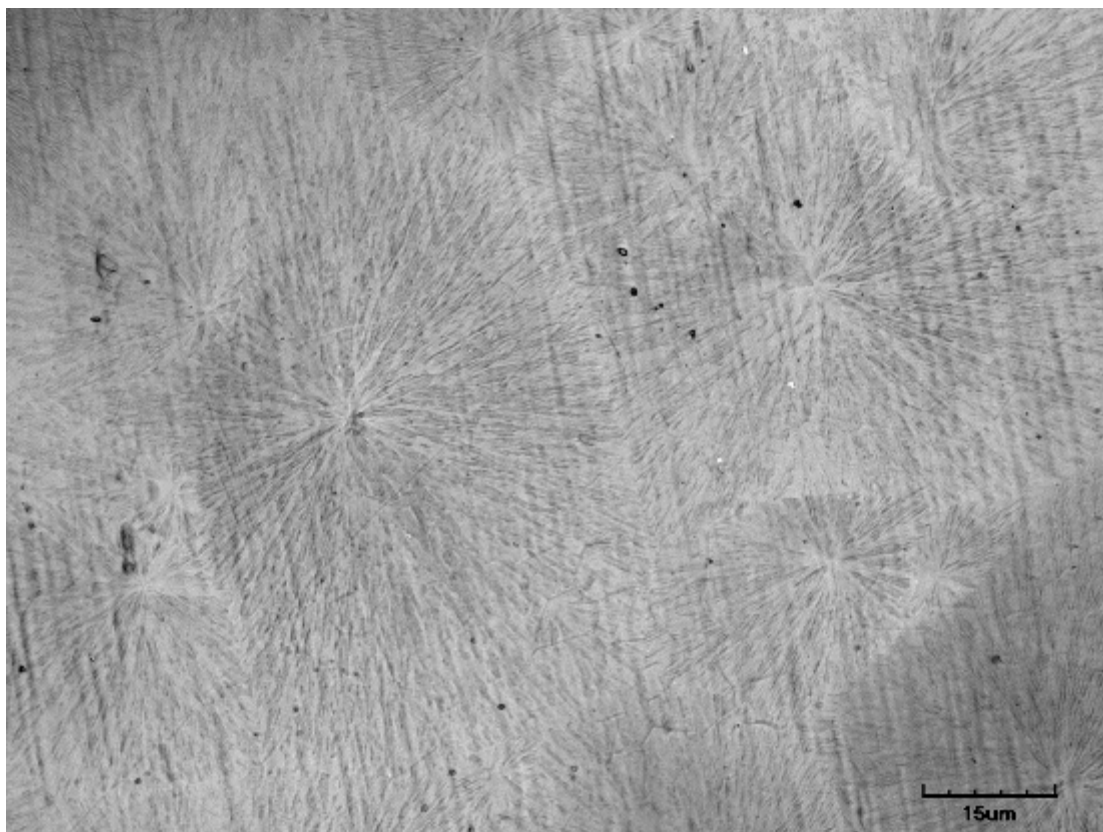
Obr. 46: Struktura PE VB 33 po 90 min v leptací směsi 0; CLSM



Obr. 47: Struktura PE VB 33 po 30 min v leptací směsi 0; CLSM



Obr. 48: Struktura PP GB 005 po 120 min v leptací směsi 1 (strana vzorku leptaná roztokem leptací směsi); CLSM



Obr. 49: Struktura PP GB 005 po 120 min v leptací směsi 1 (strana vzorku leptaná parami leptací směsi); CLSM

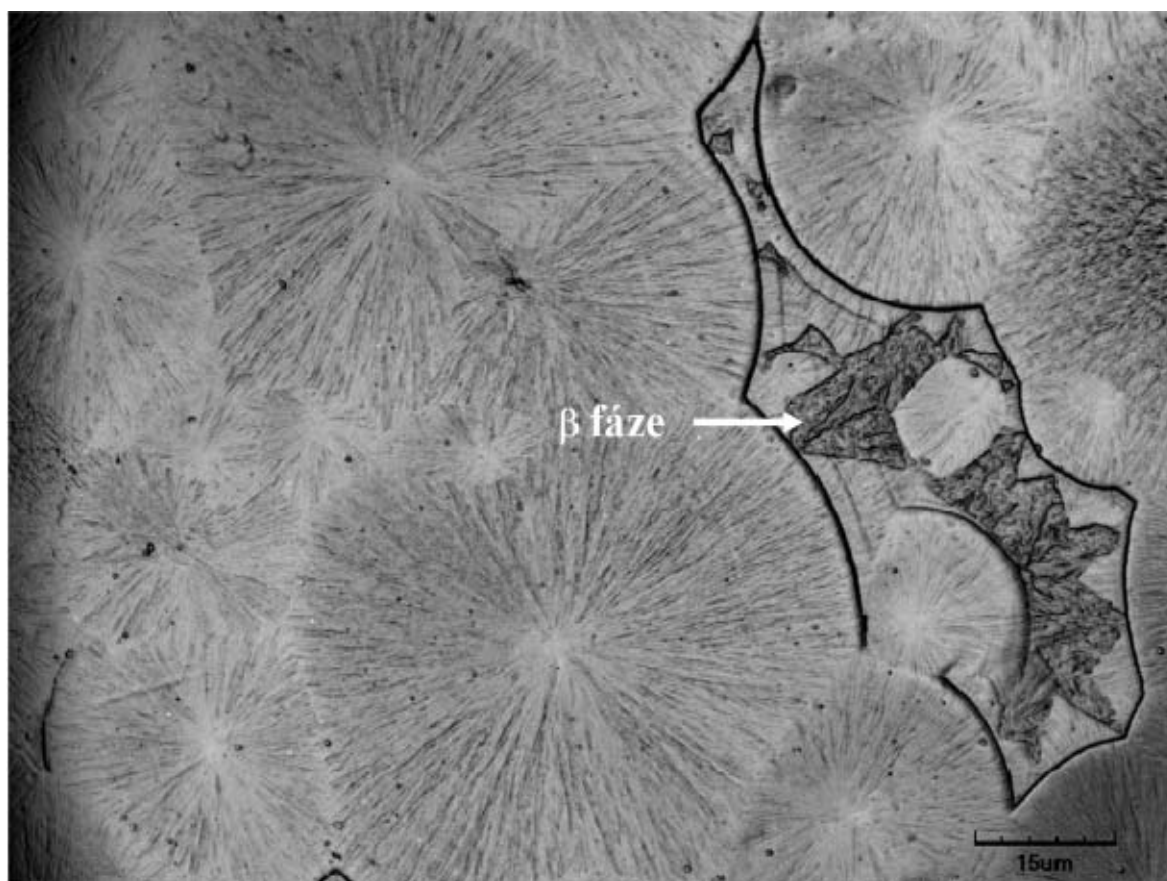
LEPTACÍ SMĚS 3

Složení leptací směsi 3 bylo následující: $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O} (1 : 3 : 1) + 1 \text{ hm. \% KMnO}_4$. Účinnost této leptací směsi je pro různé materiály a různé časové intervaly zhodnocená v tabulce 16 ve směsi 3 byly leptány dva vzorky. Vzorek PP GB 005 byl vybrán, protože v leptací směsi 0 byl jedním z nejlépe leptaných vzorků a vzorek kopolymeru PP GB 506 byl vybrán pro pozorování nadmolekulární struktury modifikované nukleárním činidlem. Snímek po leptání ve směsi 3 po dobu 120 min, na kterém je také vidět β fáze (obr. 50), je vzhledem podobný snímkům vzorků leptaných po dobu 120 min parami leptacích směsí 1 a 2. Odkrytá nadmolekulární struktura je viditelná velmi detailně, lamely mají vysokou jemnost, jádra sférolitů jsou dobře viditelná a sférolity se jeví plastické. Tento výsledek dokazuje šíři účinnosti složení směsí, par a časů leptání. Účinnost leptání parami směsi 3 byla velmi malá; nadmolekulární struktura byla odkryta až po 180 min.

U vzorku kopolymeru PP GB 506 byl postup odrývání nadmolekulární struktury stejný, jako při použití leptací směsi 0. S prodlužující dobou leptání bylo pozorováno prostupování druhé fáze, což bylo způsobeno postupným odleptáváním matrice PP. Pro leptání těchto dvou vzorků je nejlepší ponechat vzorky v leptací směsi v časovém rozsahu 60–120 min.

Tabulka 16: Zhodnocení leptací směsi 3

Lisované vzorky	Doba leptání [min]					
	10	30	60	90	120	180
PP Mosten GB 506	4	2	1	1	1	3
PP Mosten GB 005 β	2	2	1	1	1	3



Obr. 50: Struktura PP GB 005 po 120 min v leptací směsi 3 (strana vzorku leptaná parami leptací směsi); CLSM

LEPTACÍ SMĚS 4

Složení leptací směsi 4 bylo následující: $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4$ (3 : 2) + 0,5 hm. % KMnO_4 . Účinnost této leptací směsi je pro různé materiály a různé časové intervaly zhodnocená v tabulce 17, účinnost směsi na rekrystalizované materiály je uvedena v tabulce 18. Vzorky byly rekrystalizovány za podmínek B a následně všechny leptány 20 min v leptací směsi 4. Tato směs byla vysoce účinná pro lisované vzorky, proto byla použita také na leptání lomových ploch vstřikovaných vzorků.

U vzorků kopolymerů PP GB 506 a Tipplen K499 byl pozorován stejný trend leptání, jako při použití leptacích směsí 1 a 3. Po odleptání matrice PP začala po delší době leptání prostupovat druhá fáze.

U vzorku PP GB 005 bylo pozorováno mechanické porušení vzorku vlivem použití ultrazvukové lázně a to od doby leptání 30 min.

Na obr. 51 je snímek PP TB 003 leptaného 30 min, kde je zobrazen detail β fáze; jsou zde i dobře viditelné jednotlivé lamely a středy sférolitů.

Roztok a páry této leptací směsi působily na jednotlivé vzorky rozdílně. Vysoká účinnost páry byla pozorována při leptání vzorku PP NB 425; extrémně účinná byla již po době leptání 10 min a po 120 min byl vzorek již přeleptán. Dendritická morfologie sférolitů byla pozorována po leptání parami po dobu 60 min (obr. 52). Vzhled tohoto vzorku po stejné době leptaný roztokem je jiný a je zobrazen na obr. 53. Daný vzorek měl po 10 min leptání velmi

jemně a detailně odkrytou nadmolekulární strukturu (obr. 54). Výborně byly viditelné jednotlivé lamely stejně tak jako středy sférolitů. Zatímco např. u vzorku PP TB 002 byla nadmolekulární struktura parami dobře odkryta, povrch nebyl odleptán dostatečně hloubkově, aby zviditelnil detaily lamelárních svazků.

Tabulka 17: Zhodnocení leptací směsi 4

Lisované vzorky		Doba leptání [min]					
		10	30	60	90	120	
PP Mosten GB 506		1	1	1	3	3	
PP Tipplen K499		1	1	1	3	3	
PP Mosten TB 003	β	1	1	1	3	3	
PP Mosten GB 218	β	1	1	1	3	3	
PP Mosten GB 005		1	1	1	1	3	
PP Mosten NB 425		1	1	3	3	3	
PP Mosten TB 002		1	1	3	3	3	
PP Mosten NB 112		1	3	3	3	3	
LDPE Liten MB 71		1	1	1	1	1	
LDPE Bralen RB 03-23		4	2	2	2	2	
HDPE Liten VB 33		2	2	2	2	2	
HDPE Liten ZB 20		2	2	2	2	2	
		5	10	40	70	90	120
SPH I		4	2	1	3	3	3
SPH V		4	1	1	1	1	3
UNI I	β	4	1	1	3	3	3
UNI V	β	4	1	1	3	3	3
INN I		4	1	1	1	3	3
INN V		4	1	1	1	3	3
Lomové plochy		10	40	70	26,5 hod*		
PP TB 003		-	2**	1	-		
SPH I		-	-	2	4		
SPH V		-	-	2	4		
UNI I		-	4	2	4		
UNI V		4	2	-	4		
INN I		-	2	-	4		
INN V		-	-	2	4		

* tuto dobu byl leptán povrch vstřikovaného vzorku, ne jeho lomová plocha

** doba leptání 30 min

U vzorku PP NB 112 (obr. 55) byl pozorován smíšený typ sférolitů [9] a tyto se podobaly snímkům, které běžně poskytuje polarizační mikroskop. Pro tento typ PP byla ideální doba leptání parami 30 min.

Velmi malé, sotva okem pozorovatelné sférolity byly pozorovány u vzorku PE RB 03-23 (obr. 56), kde bylo pozorováno mechanické porušení vlivem působení ultrazvukové lázně stejně jako u vzorku PP TB 002. Podobná účinnost leptání roztokem i parami byla zaznamenána u vzorku PE VB 33. U tohoto vzorku nelze rozeznat, která strana byla leptána roztokem a která parami leptací směsí. Pro tento typ PE se zdá být účinnější leptací směs 0,

která nadmolekulární strukturu odkryla dobře, zatímco leptací směs 4 pouze částečně (obr. 57).

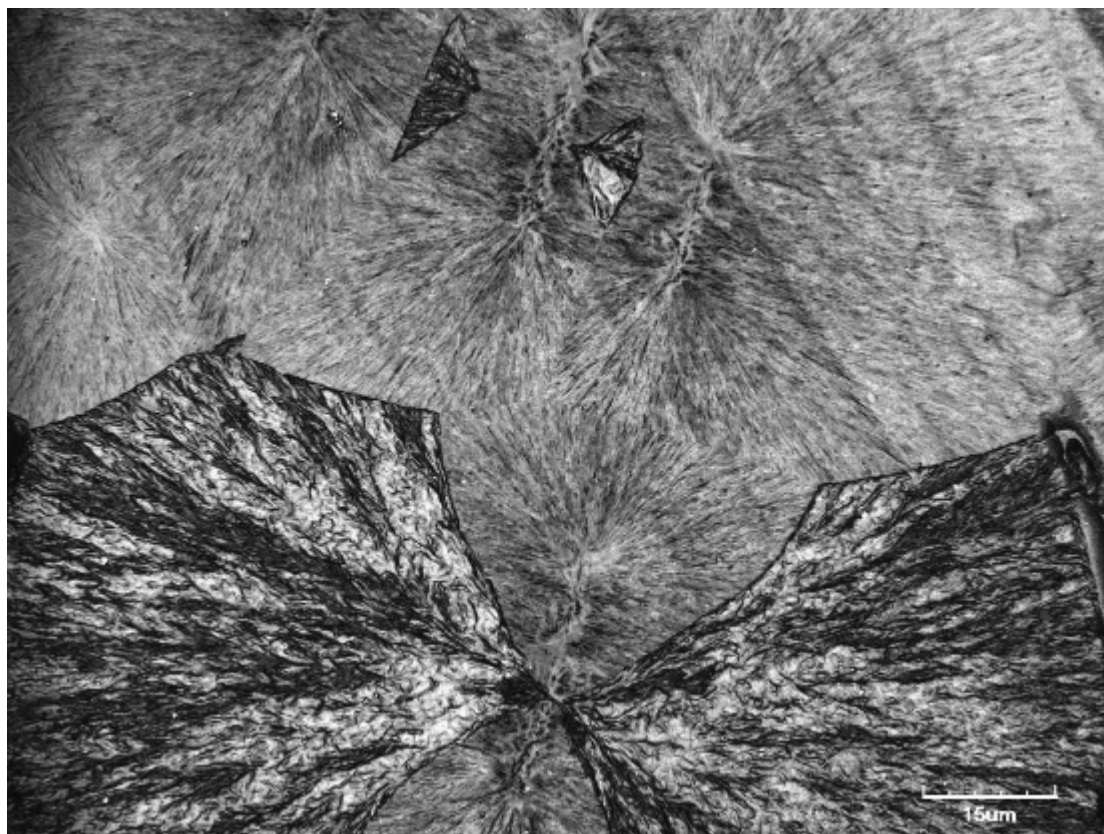
Snímky cPP jsou na obr. 58 a 59, kde je vidět srovnání dobře vyleptaného vzorku UNI I po 40 min (obr. 58) a přepletaného vzorku UNI I po 70 min (obr. 59). Zde už téměř není vidět nadmolekulární struktura PP a do popředí vystupuje EPR fáze. Na těchto snímcích je také vidět β fáze.

Leptací směs 4 byla také použita pro leptání lomových ploch vstřikovaných vzorků. Jejich nadmolekulární struktura byla leptáním odkryta alespoň částečně a to ve středu lomových ploch; na krajích lomových ploch nebyly vzorky odleptány téměř vůbec. Dobře odkryt nadmolekulární strukturu lomové plochy se podařilo u vzorku PP TB 003 a to po době leptání 70 min (obr. 60).

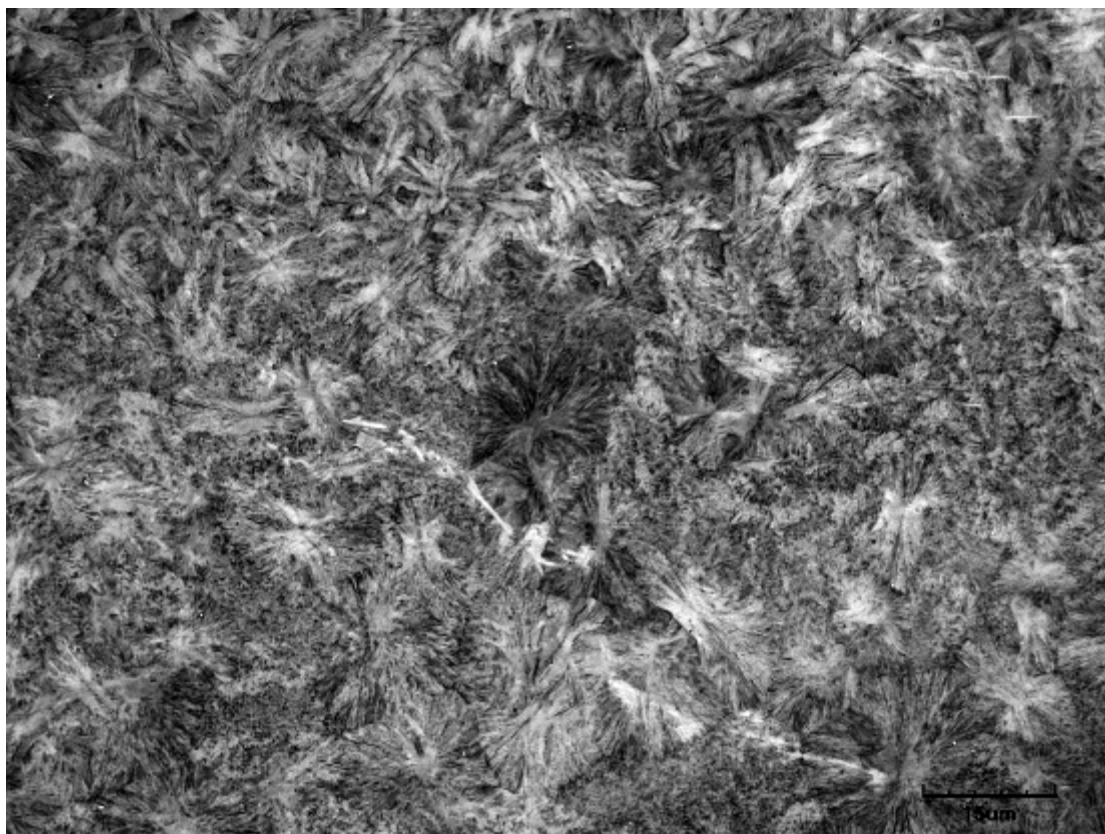
Výsledek leptání rekrystalizovaných vzorků, jak je vidět z tabulky 18, byl dobrý. Výjimkou byl rekrystalizovaný vzorek směsi PP-PLLA-K (75-25-0). Jeho povrch byl nejen mechanicky porušen, ale také pokryt s největší pravděpodobností produkty leptání, což znemožnilo rozlišení jeho struktury.

Tabulka 18: Zodnocení leptací směsi 4 pro rekrystalizované vzorky (rekrystalizační podmínky B)

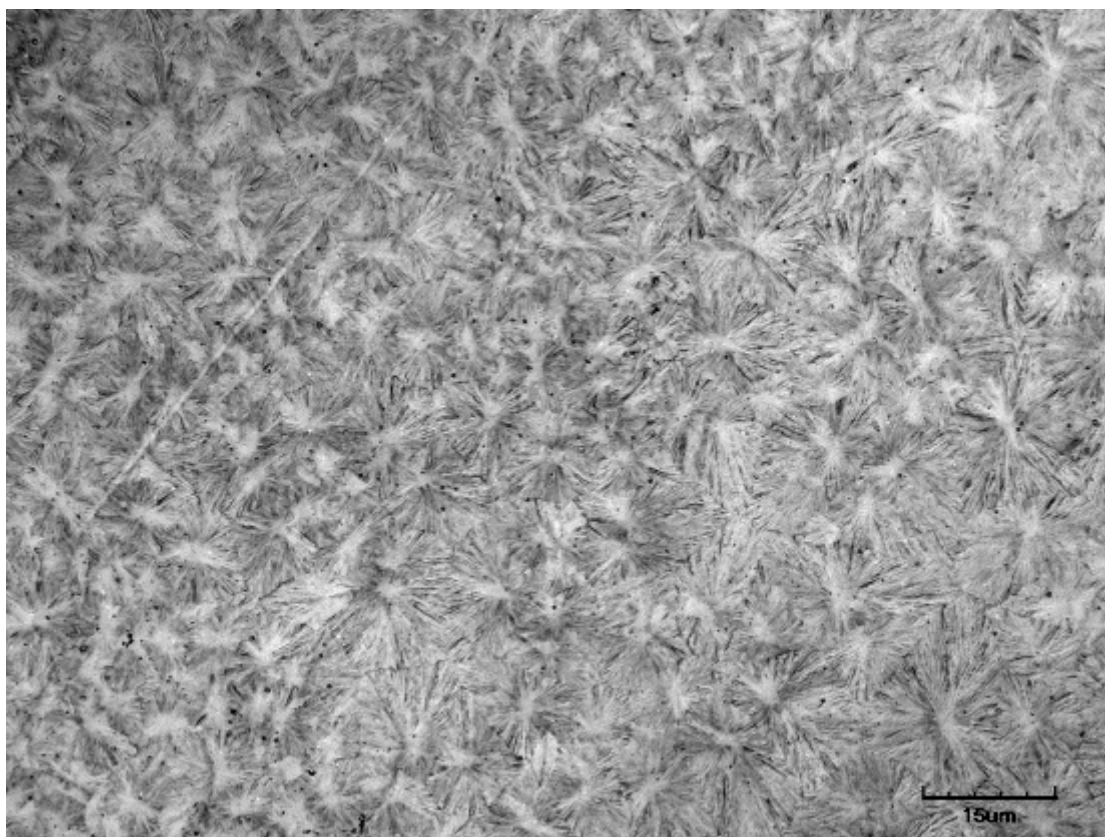
Rekrystalizované vzorky	Výsledek
PP TB 003 lisovaný	1
PP TB 003 vstřikovaný	1
PP-PLLA-K_75-25-0	4
PP-PLLA-K_100-20-0	1



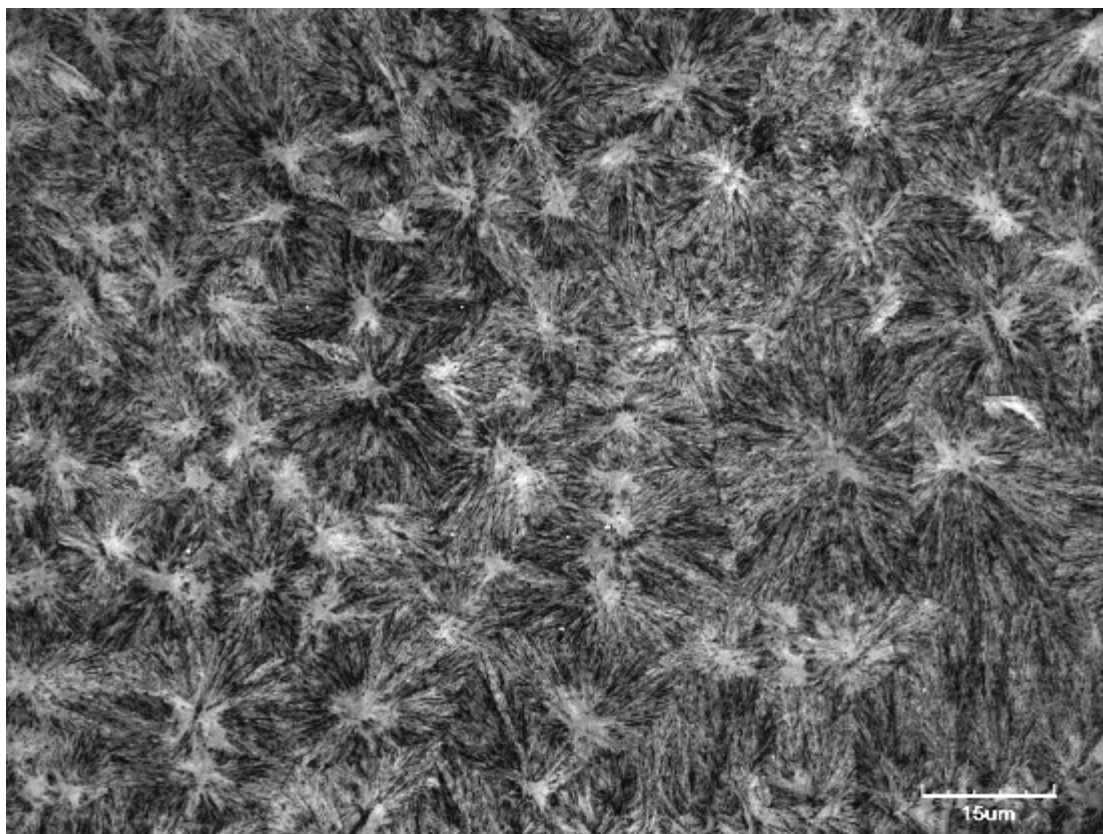
Obr. 51: α a β struktura PP TB 003 po 30 min v leptací směsi 4; CLSM



Obr. 52: Struktura PP NB 425 po 60 min v leptací směsi 4 (strana vzorku v kontaktu s parami leptací směsi); CLSM



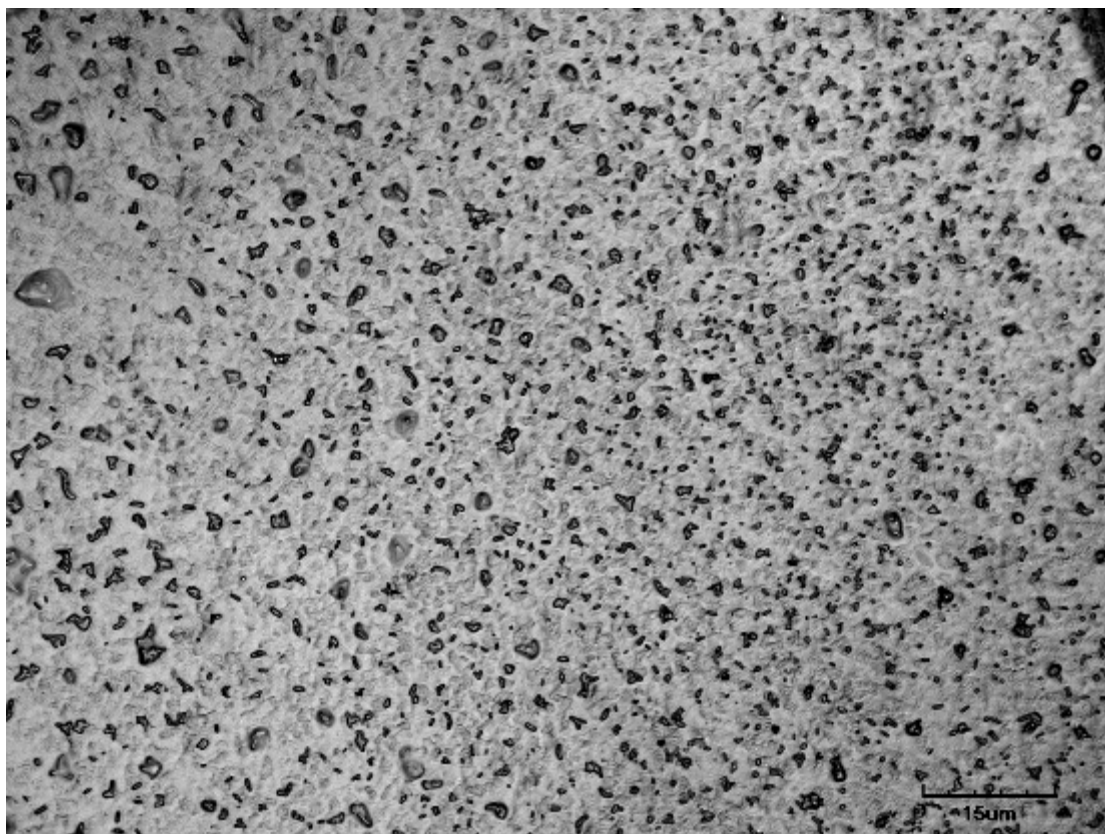
Obr. 53: Struktura PP NB 425 po 60 min v leptací směsi 4 (strana vzorku v kontaktu s parami leptací směsi); CLSM



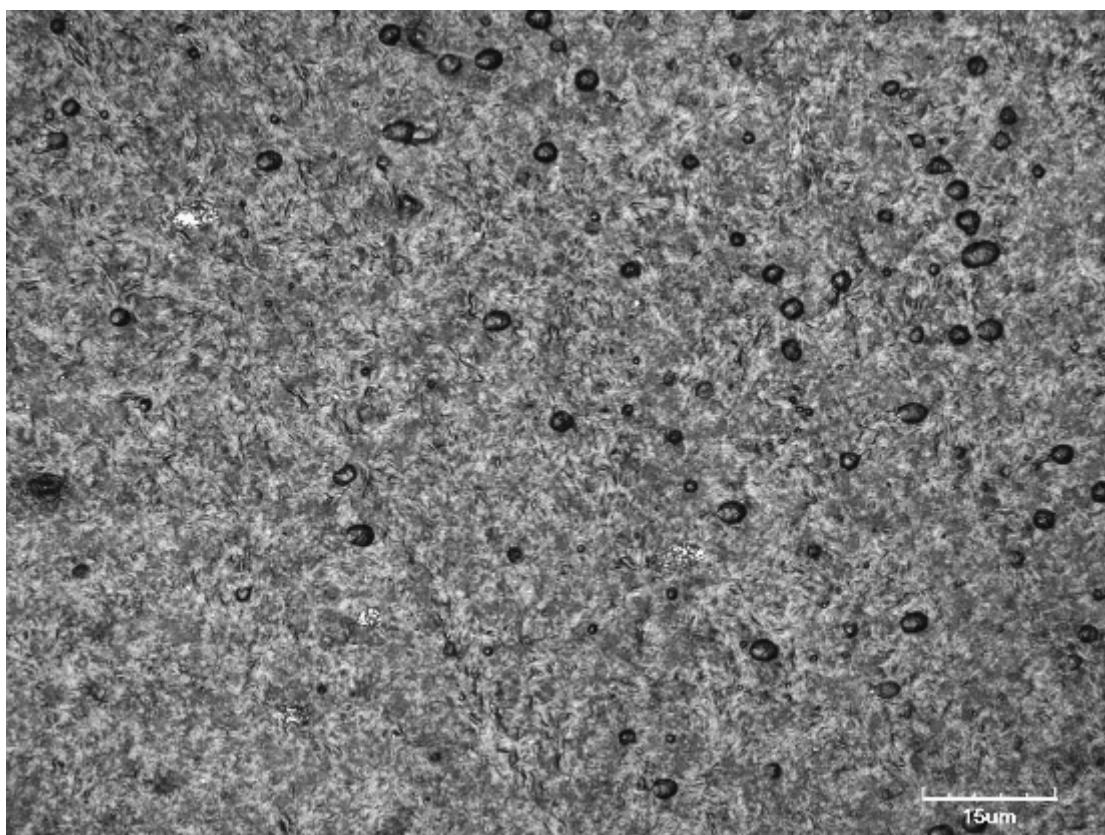
Obr. 54: Struktura PP NB 425 po 10 min v leptací směsi 4; CLSM



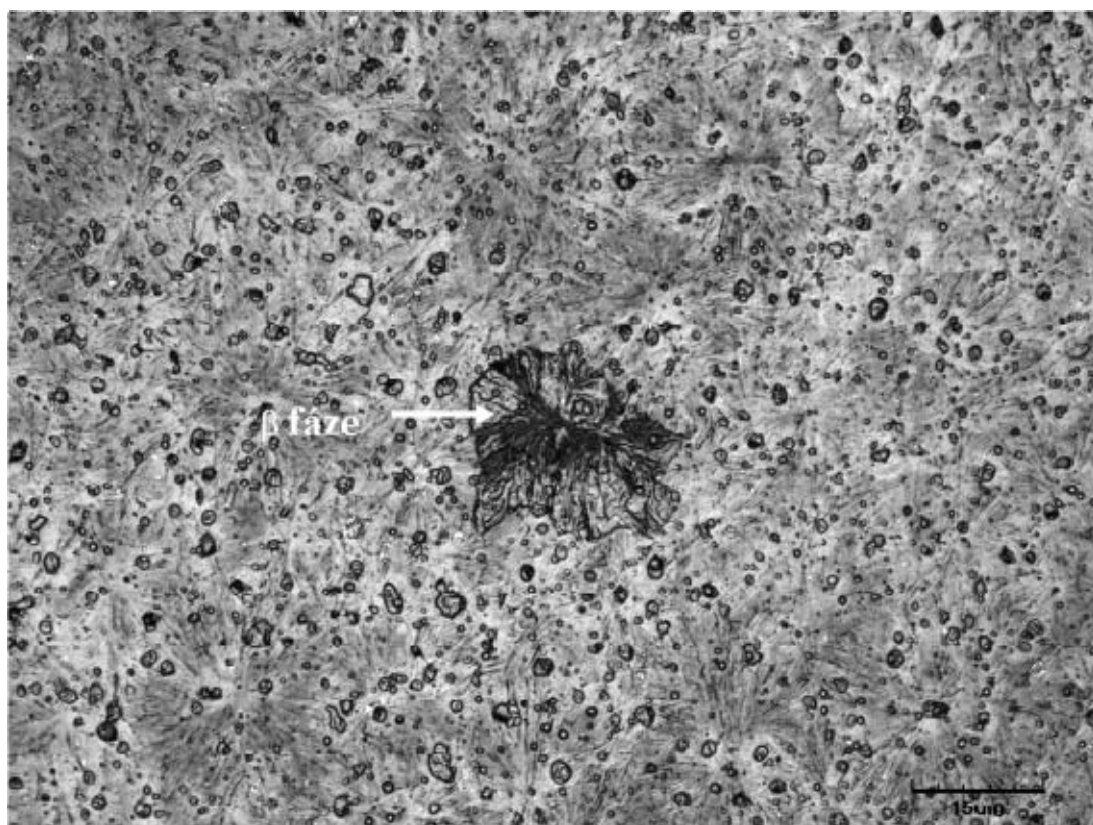
Obr. 55: Struktura PP NB 112 po 30 min v leptací směsi 4; CLSM



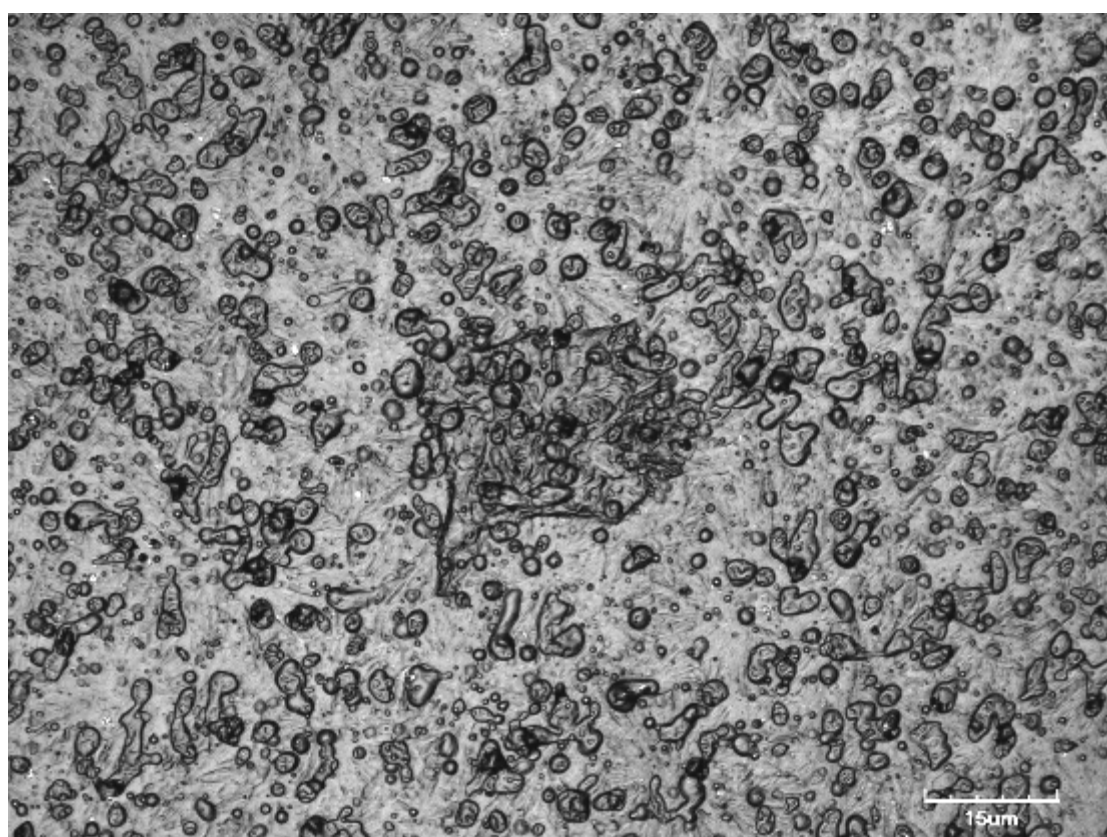
Obr. 56: Povrch PE RB 03-23 po 30 min v leptací směsi 4; CLSM



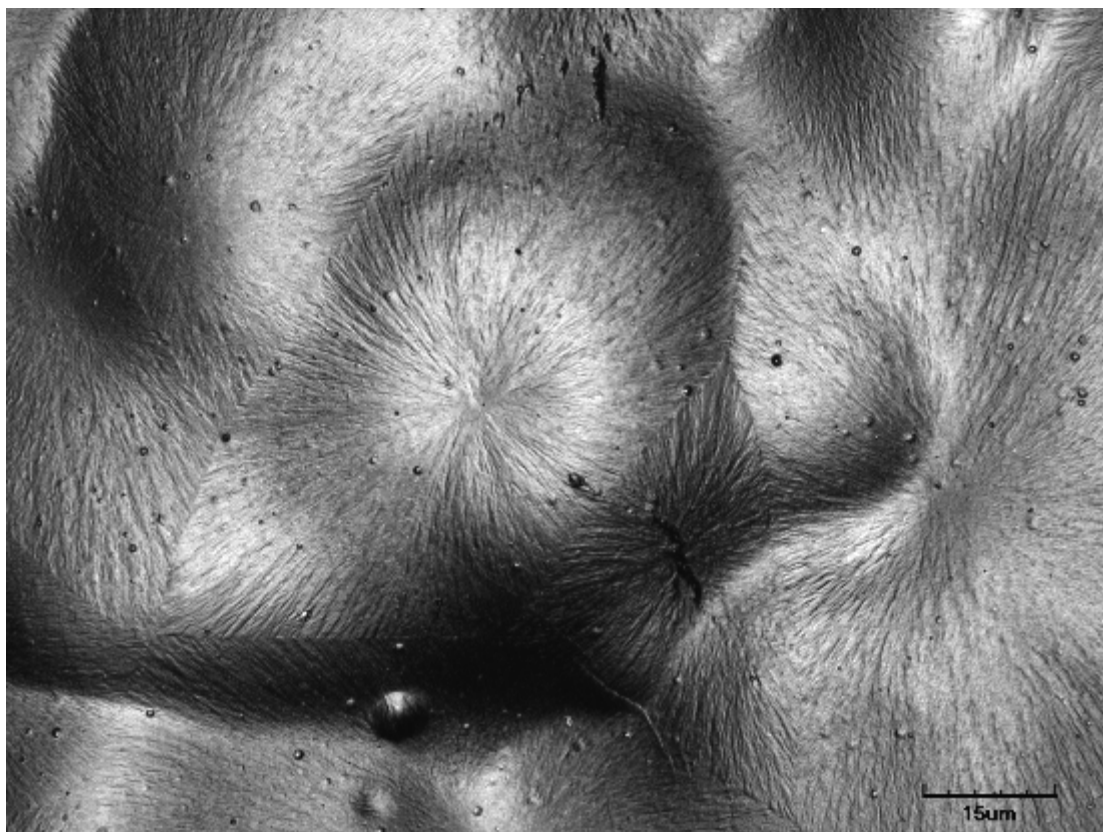
Obr. 57: Povrch PE VB 33 po 90 min v leptací směsi 4; CLSM



Obr. 58: Struktura UNI I po 40 min v leptací směsi 4; CLSM



Obr. 59: Struktura UNI I po 70 min v leptací směsi 4; CLSM



Obr. 60: Struktura lomové plochy PP TB 003 po 70 min v leptací směsi 4; CLSM

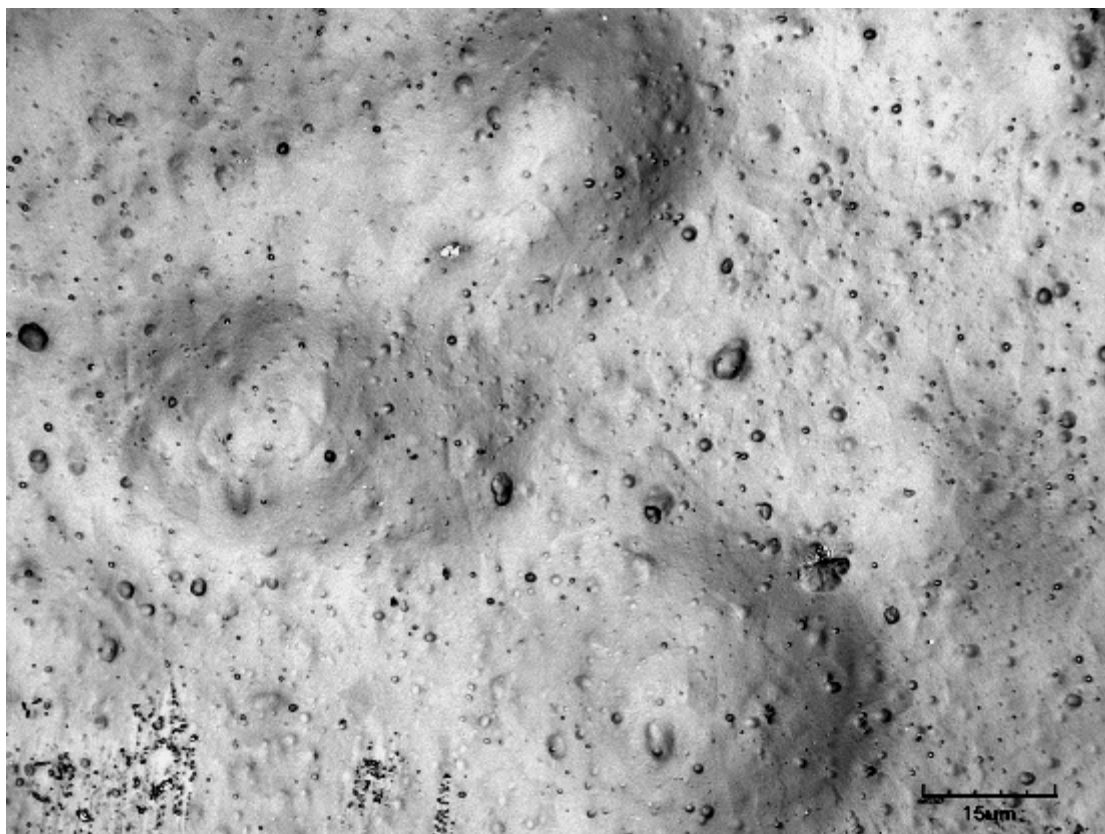
LEPTACÍ SMĚS 5

Složení leptací směsi 5 bylo následující: $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4$ (3 : 1) + 0,75 hm. % KMnO_4 . Účinnost této leptací směsi je pro různé materiály a různé časové intervaly zhodnocená v tabulce 19. Leptací směsí 5 byly leptány lomové plochy cPP (SPH, UNI, INN) a PP TB 003. Doby leptání těchto vzorků byly vybrány podle účinnosti leptání lisovaných a vstřikovaných vzorků v leptací směsi 4. Na obr. 61 a 62 je vzorek PP TB 003, kde je porovnána doba leptání 30 a 70 min. Je zřejmé, že po 30 min došlo k částečnému odkrytí nadmolekulární struktury, zatímco po 70 min byla struktura odkryta dobře.

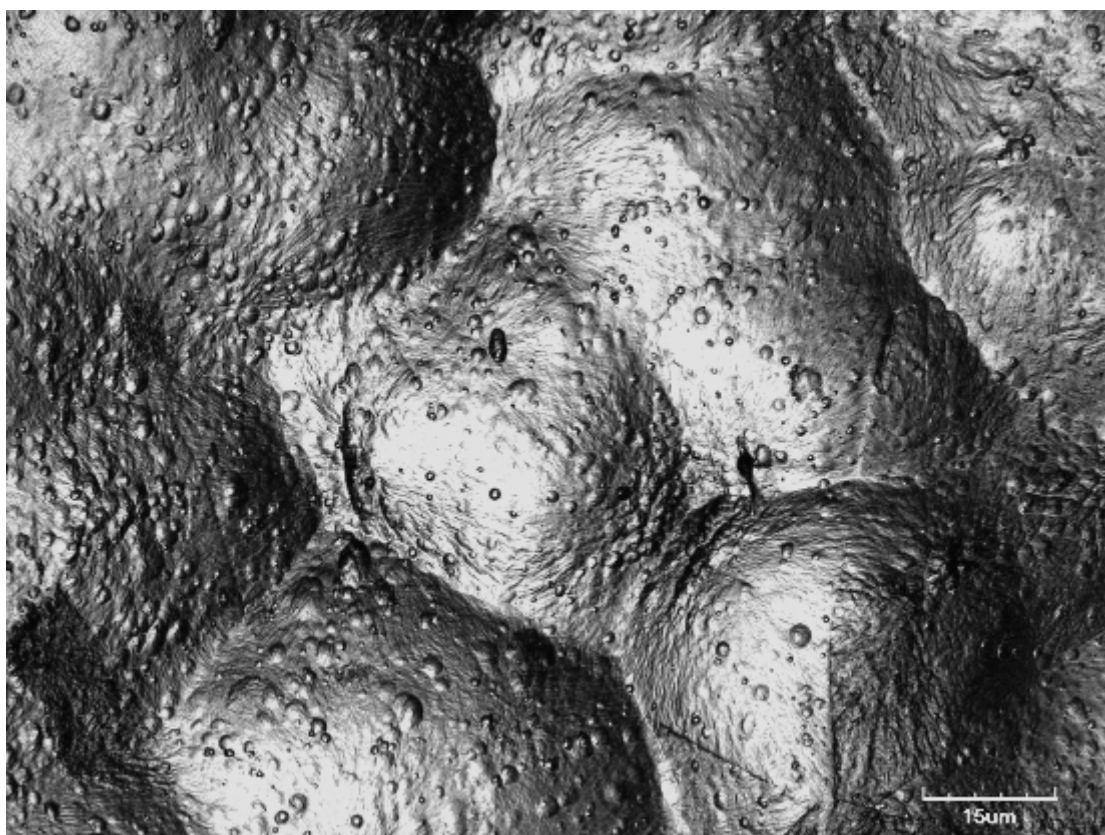
Na obr. 63 je snímek leptané lomové plochy SPH V leptaný 10 min. I přesto, že je tato plocha velmi reliéfní, lze pozorovat lamelární svazky PP matrice částečně prostoupenou EPR fází; nadmolekulární struktura cPP byla také studována v [52].

Tabulka 19: Zhodnocení leptací směsi 5

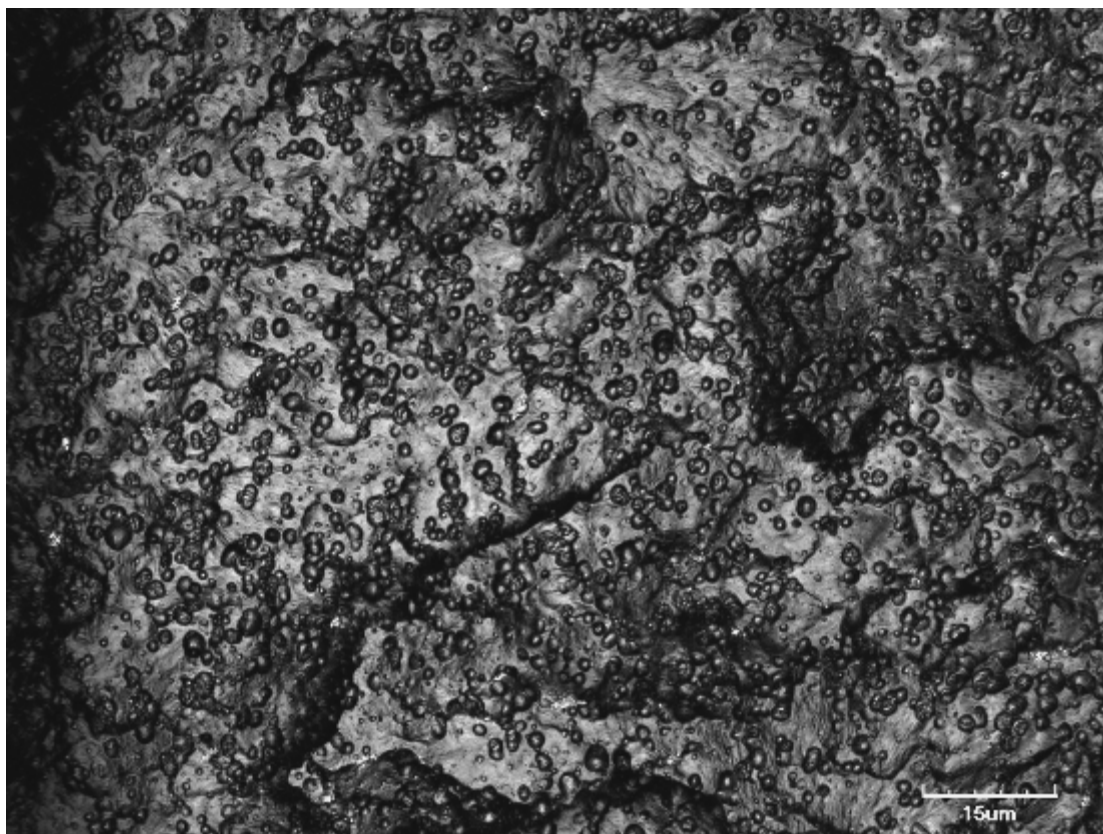
Lomové plochy	Doba leptání [min]	Účinnost leptání
PP TB 003	30	4
	70	2
SPH I	40	2
SPH V	10	2
UNI I	40	2
UNI V	40	2
INN I	10	2
INN V	40	2



Obr. 61: Snímek lomové plochy PP TB 003 po 30 min v leptací směsi 5; CLSM



Obr. 62: Snímek lomové plochy PP TB 003 po 70 min v leptací směsi 5; CLSM



Obr. 63: Snímek lomové plochy cPP SPH V po 10 min v leptací směsi 5; CLSM

Vzhledem k velkému množství leptaných vzorků při použití 6 leptacích směsí následuje sumární zhodnocení, ze kterého plyne, že:

1. Všechny lisované vzorky homopolymeru iPP byly dobře leptatelné všemi použitými směsmi minerálních kyselin s manganistanem draselným, kdy se jedná o oxidační leptání. K odkrytí dobře viditelné sférolitické struktury došlo po 10 až 30 min, přičemž již při 30 min může být vzorek přeleptán, proto lze konstatovat, že maximální doba leptání iPP je 60 min (po této době byly téměř všechny vzorky přeleptány). Všechny vzorky iPP měly podobnou krystalinitu (45–48 %), proto nebylo možné tento parametr vztáhnout k době leptání. Rozdíly jsou s největší pravděpodobností způsobené lamelární strukturou, velikostí a stupněm uspořádání krystalitů. U tří typů PP byla odhalena β struktura.

2. Z porovnání účinnosti směsí 0 a 4 pro všechny vzorky iPP lze konstatovat, že směs 4 je z hlediska rychlosti odkrytí nadmolekulární struktury účinnější (všechny vzorky odkryté po 10 min) a navíc se ukázalo, že záměna kyseliny dusičné za orthofosforečnou poskytuje jemné odkrytí struktury radiálních svazků lamel. Tato jemná sférolitická struktura byla poprvé pozorována účinkem par u všech leptacích směsí kromě směsi 0. Je tedy zřejmé, že je-li je v leptací směsi nadbytek kyseliny orthofosforečné, dochází v přímém kontaktu se směsí k „hrubému“ odleptání, což se projevilo tlustými radiálními svazky, a páry této směsi jsou neúčinné. Ve směsích s obsahem kyseliny orthofosforečné a nadbytkem kyseliny sírové došlo se zvyšujícím se obsahem kyseliny sírové (od směsi 1 ke směsi 3) ke změně účinnosti leptání z hrubé na jemné, a v daném pořadí směsí se také zvyšovaly doby přeleptání jakož i doby dobrého odleptání.

3. Při použití směsí 1 a 2 se poprvé projevila a zvyšovala leptací účinnost par, kdy u směsi 1 byla pára účinná od 90 min a u směsi 2 hned po 10 min; roztoky těchto směsí způsobily

hrubé odleptání. Páry směsi 3 účinné nebyly, ale roztokem byla sférolitická struktura odleptána jemně a to po 60 min. Důvodem je nejenom nejvyšší obsah H_2SO_4 , ale také přítomnost destilované vody. Destilovaná voda, ale v polovičním množství, byla také obsažena v leptací směsi 2, kde byl naopak ve srovnání se směsí 3 poloviční nadbytek KMnO_4 . Leptací směs 2 se ukázala být nejreaktivnější. Větší množství vody omezuje účinnost páry a v kombinaci s nadbytkem H_2SO_4 vede k jemnému leptání roztokem.

4. U vzorků HDPE došlo k odkrytí prstencové sférolitické struktury pouze směsí 0, přičemž dříve (90 min) byl odkrytý více krystalický vzorek PE VB 33. U tohoto byly sférolity směsí 4 odkryty pouze částečně (120 min). Pro LDPE byla ale naopak účinnější směs 4, kdy struktura více krystalického vzorku byla odkryta již po 10 min na rozdíl od směsi 0, kdy k tomu došlo až po 300 min.

5. Povrchy vstřikovaných vzorků cPP se odleptat nepodařilo. Lisované cPP byly odleptané směsí 4 po 10 min (5 min bylo ještě neúčinné) a přeleptané po době 90 min. Lomové plochy vstřikovaných vzorků cPP byly po 70 min odleptány pouze částečně, přičemž účinnost leptání nebyla lepší ani po zvýšení obsahu HNO_3 a KMnO_4 v leptací směsi (směs 5).

3.1.2 Rozpouštění

Hexan, dichlormethan, toluen a xylen byly použité k selektivnímu rozpouštění stejně tak jako zde [33]. Účinnost jednotlivých rozpouštědel je pro vybrané vzorky uvedená v tabulkách 20–23. Účinnost je označena čísly 1–4, přičemž

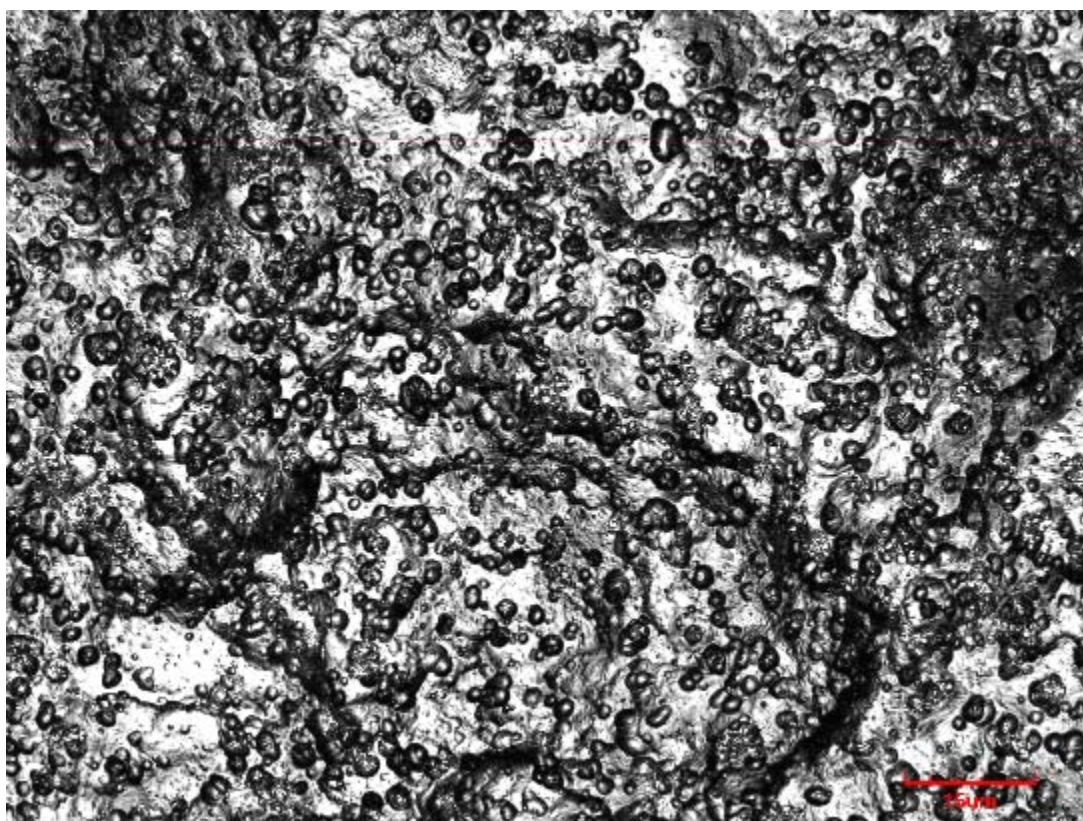
- 1 značí dobře rozpuštěno,
- 2 značí částečně rozpuštěno,
- 3 značí rozpuštěno (vzorek se ve směsi úplně rozpustil a po ochlazení rozpouštěcího činidla se vysrážel nebo v rozpouštěcím činidle změkkl tak, že byl jeho povrch nevratně poškozen),
- 4 značí nerozpuštěno.

ROZPOUŠTĚNÍ EPR FÁZE CPP VROUCÍM HEXANEM

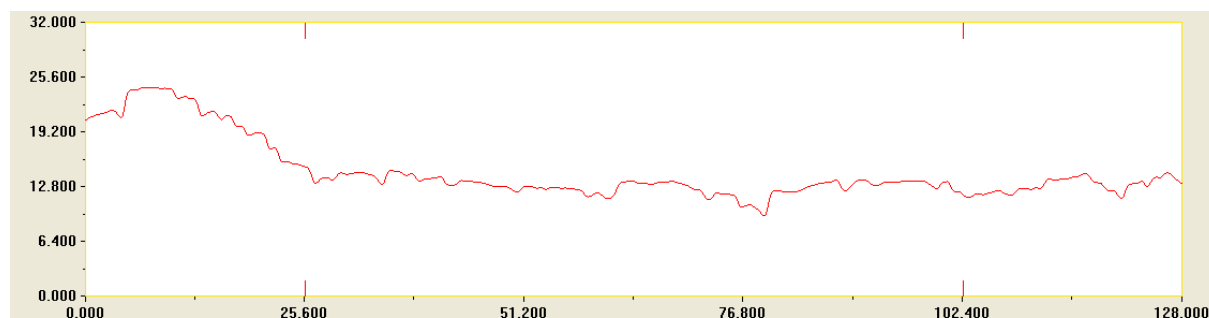
V tabulce 20 je zhodnocení rozpouštění EPR fáze u cPP lomových ploch vstřikovaných vzorků, které byly před rozpouštěním vystaveny leptání ve směsích 4 a 5. Rozpouštění bylo u vzorků vystavených leptací směsí 4 (tabulka 17) také provedeno po dobu 30 min. Zde se však po vyjmutí vzorků z rozpouštědla a jejich oschnutí vytvořil na lomových plochách bílý povlak, který je typický pro leptané amorfní materiály. Doba 30 min byla tedy pro selektivní rozpouštění příliš vysoká, neboť se rozpustila i krystalická fáze. Z tabulky 20 je zřejmé, že pro částečné selektivní rozpouštění EPR fáze postačuje doba rozpouštění od 5 do 10 min. Na obr. 64 je snímek SPH I leptaného 40 min v leptací směsi 5 a následně rozpouštěný po dobu 10 min v hexanu. Na částečně odkryté nadmolekulární struktuře jsou viditelné důlky (tmavé kuličky) po rozpuštění EPR fáze. Toto tvrzení je možné pouze na základě pořízení hloubkového profilu povrchu tohoto vzorku, který je na obr. 65, protože kontrast snímku hodnocený lidským okem někdy vede k opačnému závěru.

Tabulka 20: Účinnost rozpouštění EPR fáze u cPP

Lomové plochy	Leptací směs	Doba leptání [min]	Doba rozpouštění [min]	Účinnost rozpouštění
SPH I	5	40	10	2
SPH V	5	40	10	2
UNI I	4	70	5	2
UNI V	4	40	5	2
INN I	4	40	5	2
INN V	4	70	5	2



Obr. 64: Struktura SPH I po 40 min v leptací směsi 5 a po 10 min rozpouštění EPR fáze hexanem; CLSM



Obr. 65: Hloubkový snímek SPH I leptaného 40 min v leptací směsi 5 a po 10 min rozpouštění EPR fáze hexanem; CLSM

ROZPOUŠTĚNÍ DICHLORMETHANEM

Účinnost rozpouštění dichlormethanem je pro různé materiály a různé časové intervaly zhodnocená v tabulce 21. Jak je zřejmé z této tabulky, rozpouštění daných vzorků PP a PE nebylo moc úspěšné. Pouze u vzorků PP TB 002 po 50 min rozpouštění a u PP NB 112 po 20 min rozpouštění byla mírně odkryta jejich nadmolekulární struktura, šlo o lehký náznak nadmolekulární struktury, což je v tabulkách 21 až 23 u jednotlivých vzorků označeno symbolem *. Vzorek PE RB 03-23 byl mechanicky poškozen vlivem působení ultrazvukové lázně, proto jej nebylo možno pozorovat.

Tabulka 21: Účinnost rozpouštění dichlormethanem

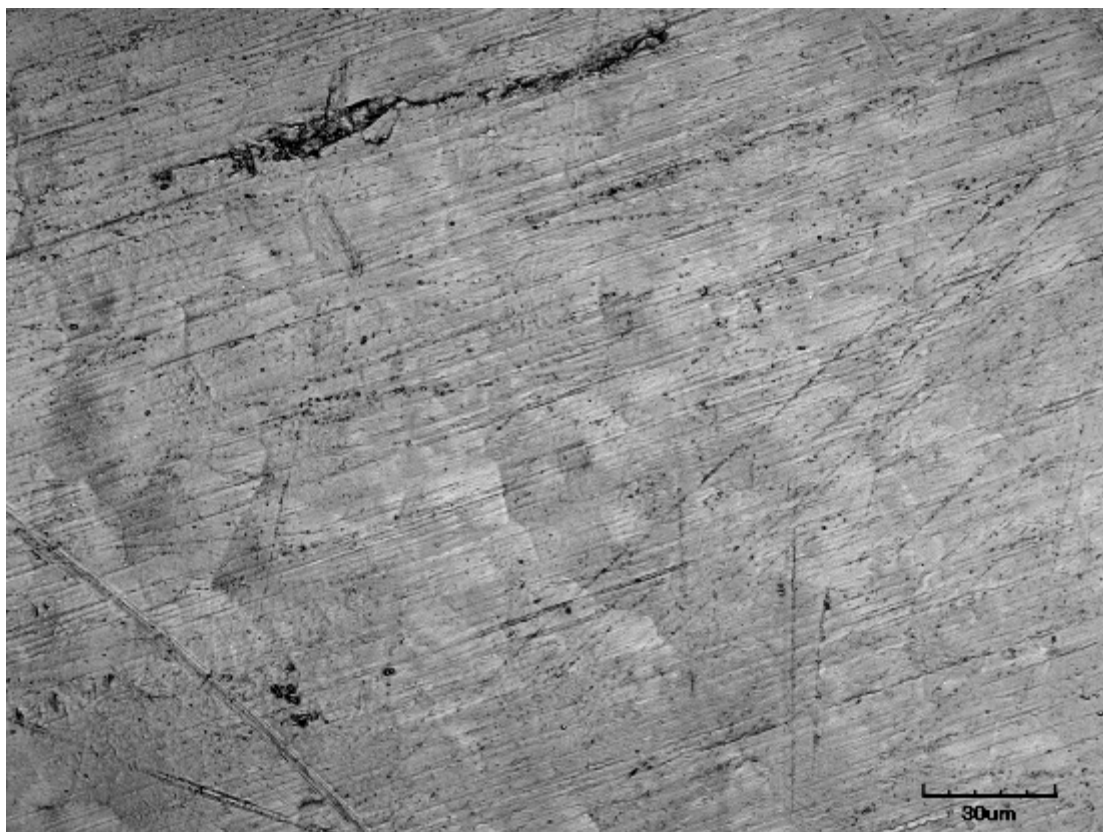
Lisované vzorky	Doba rozpouštění [min]	
	20	50
PP Mosten NB 425	4	4
PP Mosten TB 002	4	4*
PP Mosten NB 112	4*	4
LDPE Liten MB 71	4	4
LDPE Bralen RB 03-23	4	4
HDPE Liten VB 33	4	4
HDPE Liten ZB 20	4	4

ROZPOUŠTĚNÍ TOLUENEM

Účinnost rozpouštění toluenem je pro různé materiály a různé časové intervaly zhodnocená v tabulce 22, z čehož je zřejmé, že rozpouštění toluenem bylo o něco účinnější než rozpouštění CH_2Cl_2 . Částečně odkryt nadmolekulární struktury se zdařilo u vzorku PE RB 03-23 a mírně odkryt se povedlo nadmolekulární strukturu u rozpouštěných typů PP. Takto mírně odkrytá nadmolekulární struktura PP NB 425 rozpouštěného 20 min je zobrazena na obr. 66. Jsou zde trochu viditelné hranice sférolitů, nikoliv jejich lamely či středy. Vzorek PE RB 03-23 byl po 50 min rozpouštění mechanicky poškozen vlivem působení ultrazvukové lázně, proto bylo poměrně obtížné jej hodnotit.

Tabulka 22: Účinnost rozpouštění toluenem

Lisované vzorky	Doba rozpouštění [min]		
	20	50	120
PP Mosten NB 425	4*	4*	4*
PP Mosten TB 002	4*	4*	4*
PP Mosten NB 112	4*	4*	2
LDPE Liten MB 71	4	4	4
LDPE Bralen RB 03-23	2	2	2
HDPE Liten VB 33	4	4	4
HDPE Liten ZB 20	4	4	4



Obr. 66: Povrch PP NB 425 po 20 min rozpouštění v toluenu; CLSM

ROZPOUŠTĚNÍ XYLENEM

Účinnost rozpouštění xylenem je pro různé materiály a různé časové intervaly zhodnocená v tabulce 23. Xylen měl podobnou účinnost rozpouštění jako toluen, opět se podařilo částečně odkrýt nadmolekulární strukturu pouze u vzorku PE RB 03-23. U rozpouštěných typů PP se mírně podařilo odkrýt nadmolekulární strukturu po 50 min rozpouštění. Vzorek PE RB 03-23 byl mechanicky poškozen vlivem působení ultrazvukové lázně, proto bylo poměrně obtížné jej hodnotit.

Tabulka 23: Rozpouštění xylenem

Lisované vzorky	Doba rozpouštění [min]	
	20	50
PP Mosten NB 425	4	4*
PP Mosten TB 002	4	4*
PP Mosten NB 112	4	4*
LDPE Liten MB 71	4	4
LDPE Bralen RB 03-23	2	2
HDPE Liten VB 33	4	4
HDPE Liten ZB 20	4	4

Srovnáním výsledků této kapitoly vede k závěru, že rozpouštění PP a PE použitými rozpouštědly není vhodným postupem pro odkrývání jejich nadmolekulární struktury. Proces rozpouštění se ukázal být vhodný pouze pro rozpouštění EPR fáze u cPP vroucím hexanem, což prokázaly CLSM snímky a potvrdily SEM snímky.

3.1.3 Rekrytalizace

Rekrytalizace byla provedená za účelem odhalení nadmolekulární struktury vstřikovaných vzorků směsí PP-PLLA-K a samozřejmě čistých složek, tedy PP a PLLA. Pro srovnání byl procesu rekrytalizace podrobený také PP lisovaný a vstřikovaný. Proces rekrytalizace je zhodnocený v tabulce 24. Teploty 130 a 140 °C (rekrytalizační podmínky A, D), odpovídající oblasti začátku natávání PP (viz DSC analýza v kapitole 4.2), byly pro odkrytí nadmolekulární struktury nedostačující jak pro čisté složky, tak pro směsi. Výjimkou byl čistý PLLA, na jehož povrchu byla po teplotě 130 °C zjevná do jisté míry uspořádaná struktura. Při vyšších teplotách (160, 165, 170 a 200 °C, rekrytalizační podmínky C, E, F) ke zřetelnému odkrytí nadmolekulární struktury došlo. Důvodem byl proces tání PP i PLLA. Snímky morfologie povrchu PLLA po rekrytalizaci při 130 a 160 °C jsou uvedené na obr. 67 a 68. Rozdíl je patrný; při 160 °C je již sférolitická struktura PLLA zřetelná. Při 130 °C byla nadmolekulární struktura povrchu odkryta částečně, protože při cca 112 °C došlo ke studené krystalizaci, jak bylo dokázáno z DSC měření (viz kapitola 3.2.3, obr. 85).

Tabulka 24: Zhodnocení rekrytalizace

Tabulka 2.1: Zkoušením rekrystalizace					
Vzorek	Typ rekrystalizace	Výsledek	Vzorek	Typ rekrystalizace	Výsledek
PP TB 003 lisovaný	A (160 °C)	●	PP TB 003 vstřikovaný	A (160 °C)	●
	B (170 °C)	●		B (170 °C)	●
	C (200 °C)	●		C (200 °C)	●
Směsi PP-PLLA-K Složení [hm. %]	Typ rekrystalizace	Výsledek	Směsi PP-PLLA-K Složení [hm. %]	Typ rekrystalizace	Výsledek
0-100-0	D (130 °C)	●	50-50-0	D (130 °C)	●
	E (160 °C)	●		E (160 °C)	●
20-50-30	F (165 °C)	●	70-25-5	F (165 °C)	●
20-75-5	F (165 °C)	●	75-25-0	A (160 °C)	●
25-75-0	A (160 °C)	●		B (170 °C)	●
	B (170 °C)	●		C (200 °C)	●
	C (200 °C)	●		F (165 °C)	●
	F (165 °C)	●	100-0-0	A (160 °C)	●
40-50-10	F (165 °C)	●		B (170 °C)	●
45-50-5	F (165 °C)	●		C (200 °C)	●
				F (165 °C)	●

● nadmolekulární struktura dobře viditelná, ● nadmolekulární struktura není viditelná.

Rekrytalizovaný povrch lisovaného a vstřikovaného vzorku PP se liší. Na obr. 69 je zřetelně viditelná 3D struktura radiálních sférolitů lisovaného rekrytalizovaného (podmínky B) vzorku PP TB 003. Průměr sférolitů se pohyboval zhruba od 60 do 200 μm. S jistotou se dá tvrdit, že se jedná o α modifikaci. Morfologie povrchu vstřikovaného rekrytalizovaného (typ B) vzorku PP TB 003 je zobrazena na obr. 70. Morfologie jednoho sférolitu je výrazně jiná, což je zřejmě způsobené odlišným natočením lamel. Mohlo by jít o β sférolit. Kromě

tohoto výrazného rozdílu se povrch sférolitů lisovaného a vstřikovaného vzorku mírně lišil v jemnosti radiálních lamel. Velikost sférolitů byla srovnatelná.

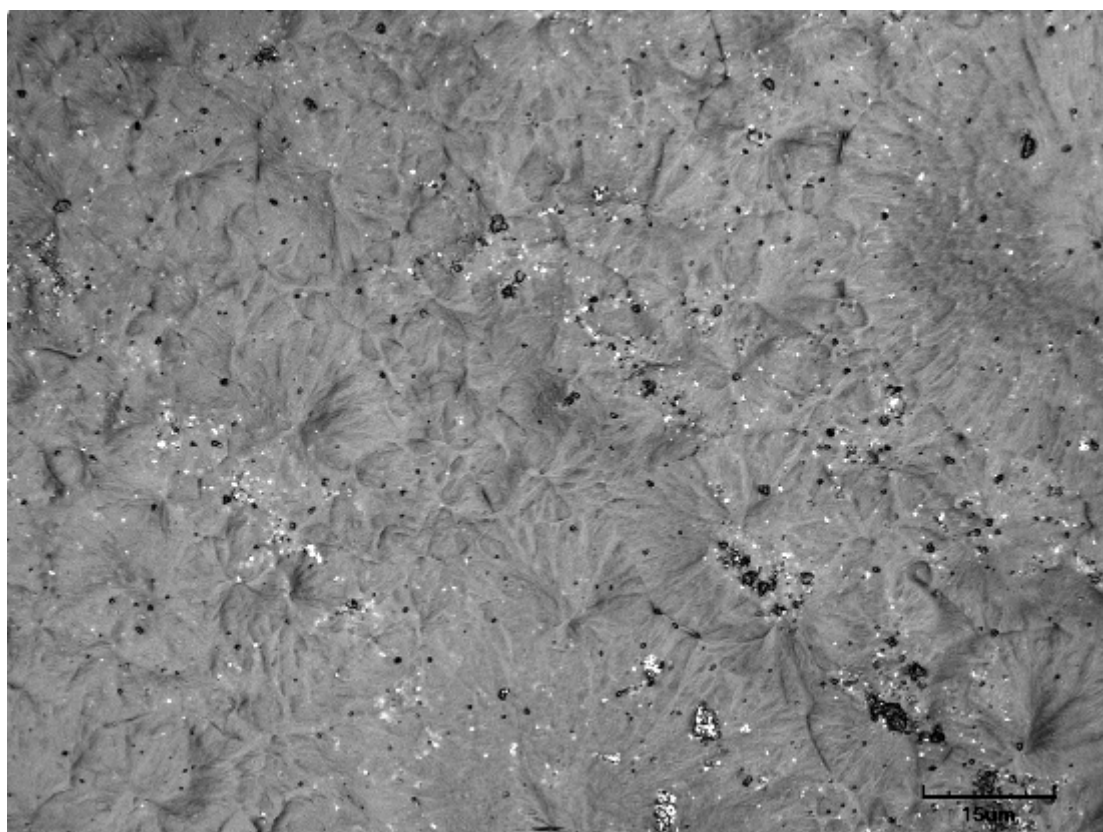
Leptáním došlo u lisovaných rekrystalizovaných vzorků PP k odstranění amorfnní fáze a zvýraznila se tak radiální sférolitická struktura, která se ale na CLSM projevila snížením kontrastu. Důvodem je zvýšení celkové nerovnosti povrchu a tím také zvýšení rozptylu dopadajícího světla (obr. 71). Povrch u vstřikovaných vzorků vypadal stejně jen s tím rozdílem, že došlo ke vzniku trhlin ve středech sférolitů, jak je patrné z obr. 72. Důvodem může být vnitřní pnutí a působení leptacího činidla, jak bylo pro pozorováno také v [26]. Tento jev byl pozorován pouze u všech leptaných rekrystalizovaných vstřikovaných vzorků.

Z pozorování morfologie rekrystalizovaných směsí je zřejmé, že v tavenině došlo k dispergaci fází, což se projevilo pravidelným zastoupením PLLA v PP, když byly tyto složky v poměru 50-50. PP tvoří zřetelné sférolity v rámci nichž jsou větší či menší kulové útvary PLLA ve formě více či méně zřetelných sférolitů. Snímek této směsi je na obr. 73. U směsi s nadbytkem PP (75-25) jsou zřetelné pravidelné sférolity PP více méně stejné velikosti s pravidelně rozmístěnou fází PLLA ve tvaru malých „kapek“, jak ukazuje obr. 74. V případě nadbytku PLLA (25-75) byly viditelné méně dokonalé sférolity PP prorostlé PLLA lamelárními svazky snažícími se o vytvoření sférolitu. Obrázek morfologie tohoto vzorku je na obr. 75.

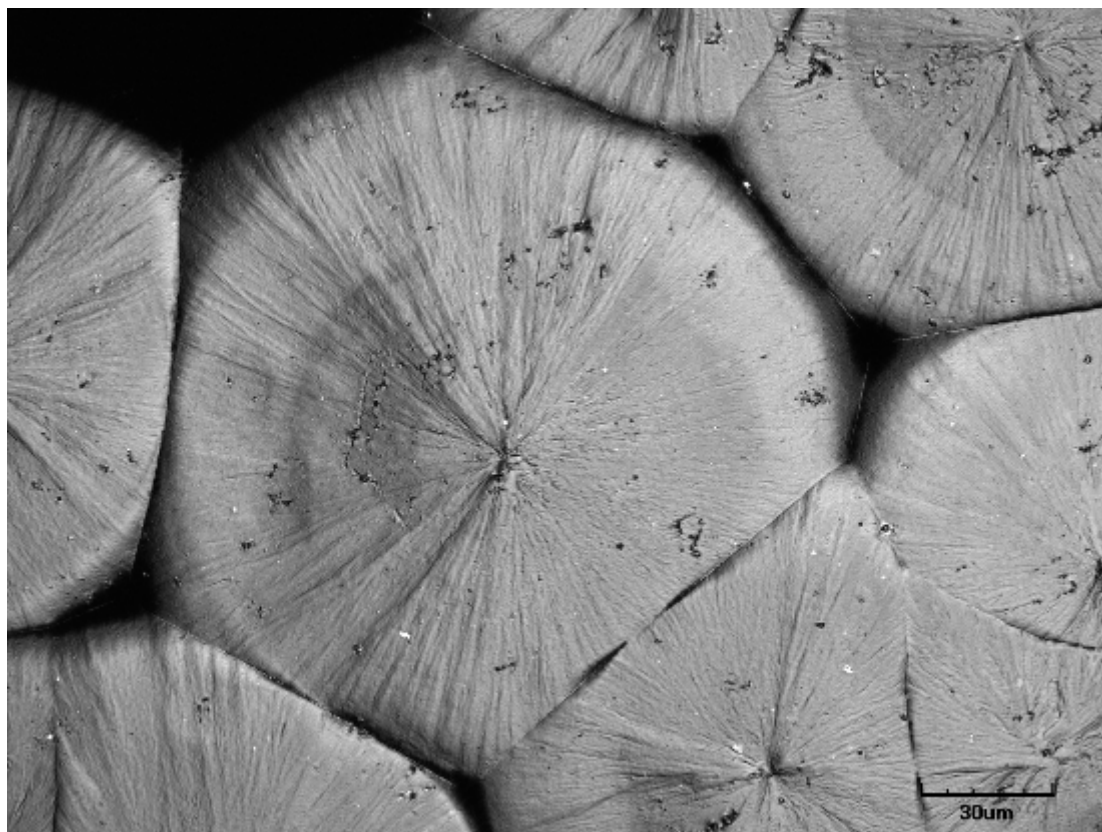
Roli kompatibilizátotu není snadné osvětlit, ale zdá se, že ovlivňuje především krystalizaci PLLA fáze. U směsí, kde je poměr PP a PLLA podobný (40-50-10, 45-50-5) je zřejmé, že je podpořen vznik lamelárních svazků u PLLA, stejně jako v případě směsi kde je PLLA v nadbytku (20-75-5); snímek této směsi je na obr. 76. U těchto směsí ale PLLA nevytváří sférolity, stejně tak jako v případě, kdy je kompatibilizátor v nadbytku (20-50-30). Velký nadbytek kompatibilizátoru navíc v PLLA fázi vytvořil amorfnní útvary (obr. 77). Morfologie PP se nezdá být nějak ovlivněna. Je-li v nadbytku PP (70-25-5), kompatibilizátor se zdá ovlivnit dispergaci PLLA fáze a strukturní útvary PLLA jsou větší (obr. 78).



Obr. 67: Morfologie povrchu čistého PLLA (0-100-0) rekrystalizovaného za podmínek D (130 °C); CLSM



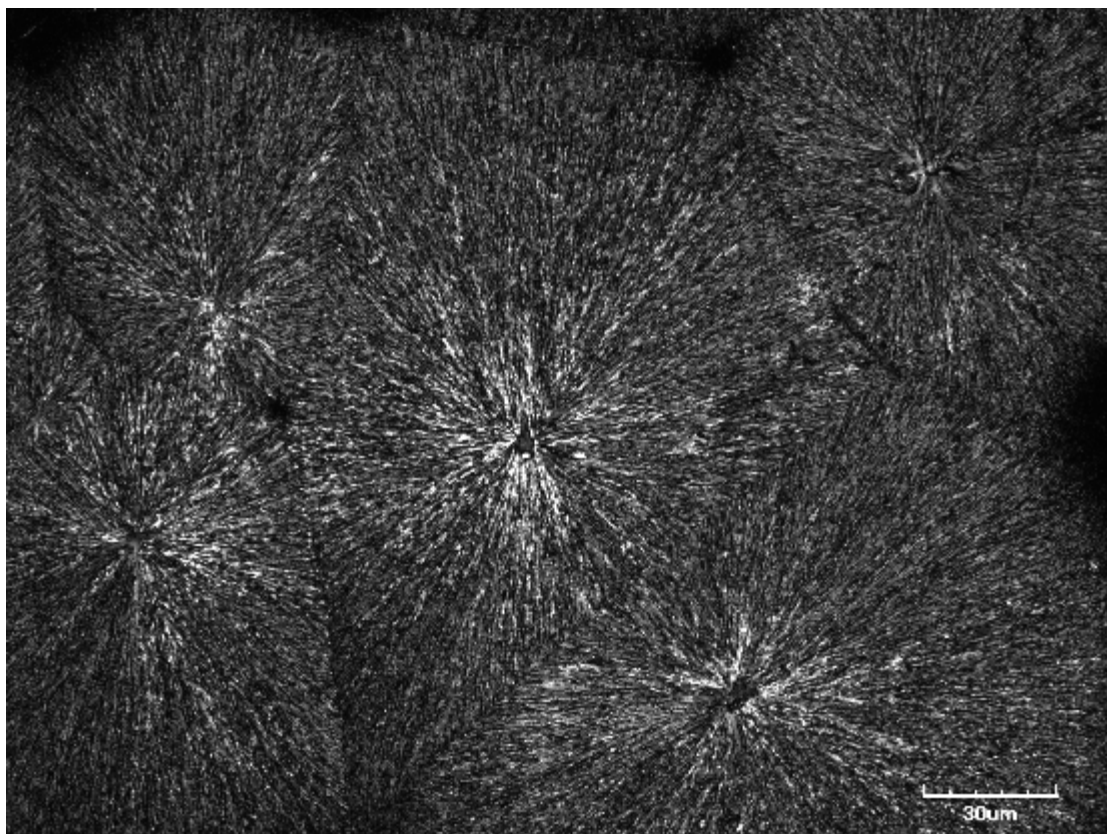
Obr. 68: Nadmolekulární struktura čistého PLLA (0-100-0) rekrystalizovaného za podmínek E (160 °C); CLSM.



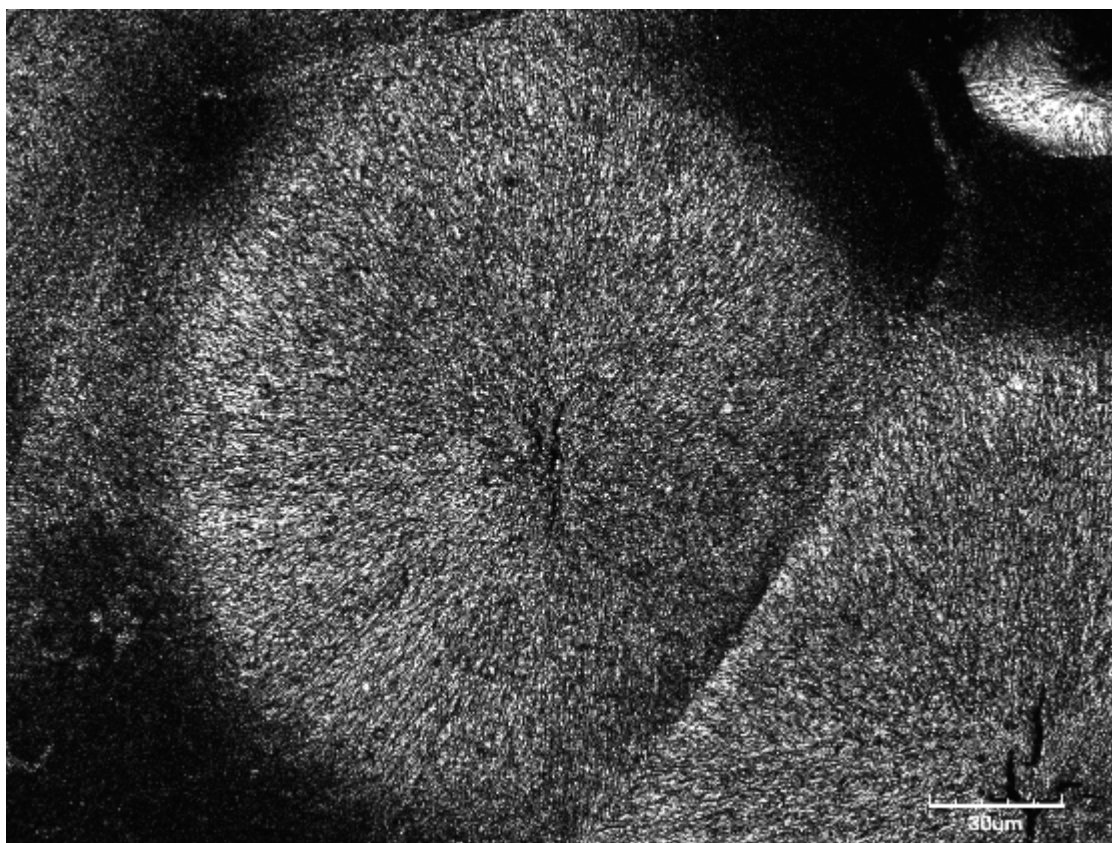
Obr. 69: Nadmolekulární struktura lisovaného PP TB 003 rekrystalizovaného za podmínek B (170 °C); CLSM



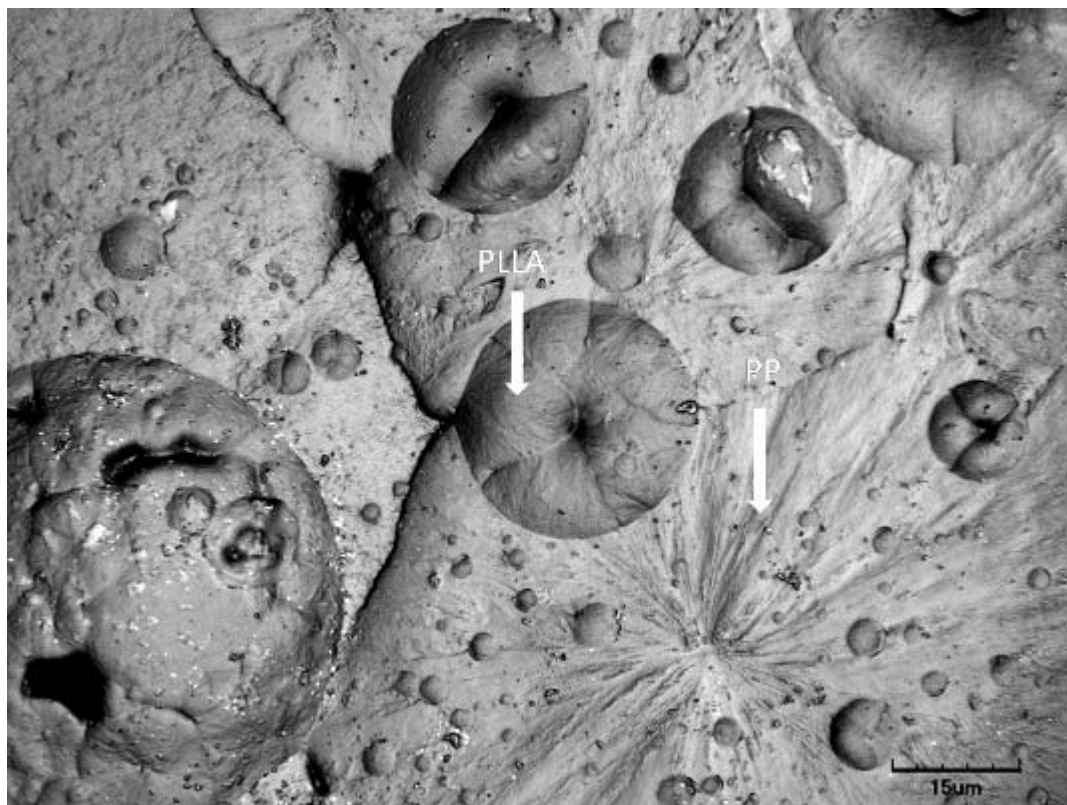
Obr. 70: Nadmolekulární struktura vstřikovaného PP TB 003 rekrystalizovaného za podmínek B (170 °C); CLSM



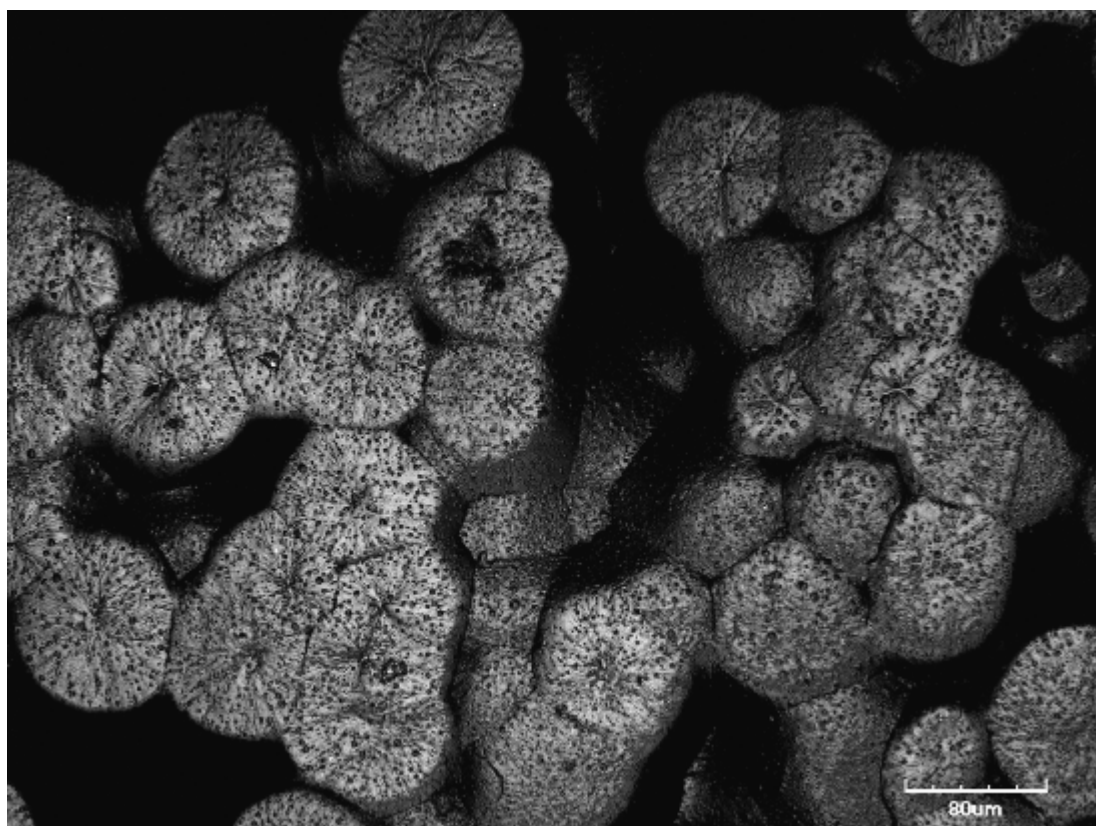
Obr. 71: Nadmolekulární struktura lisovaného PP TB 003 rekrystalizovaného za podmínek B (170 °C) a leptaného 20 min směsí 4; CLSM



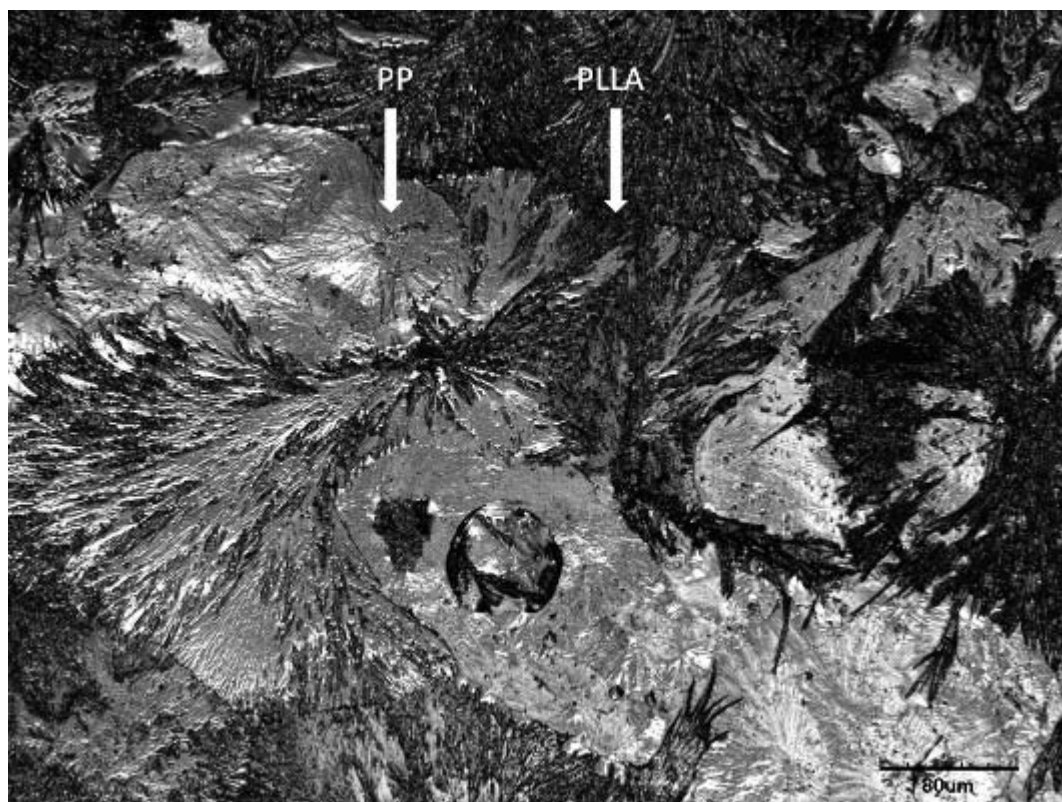
Obr. 72: Nadmolekulární struktura vstřikovaného PP TB 003 rekrystalizovaného za podmínek B (170 °C) a leptaného 20 min směsí 4; CLSM



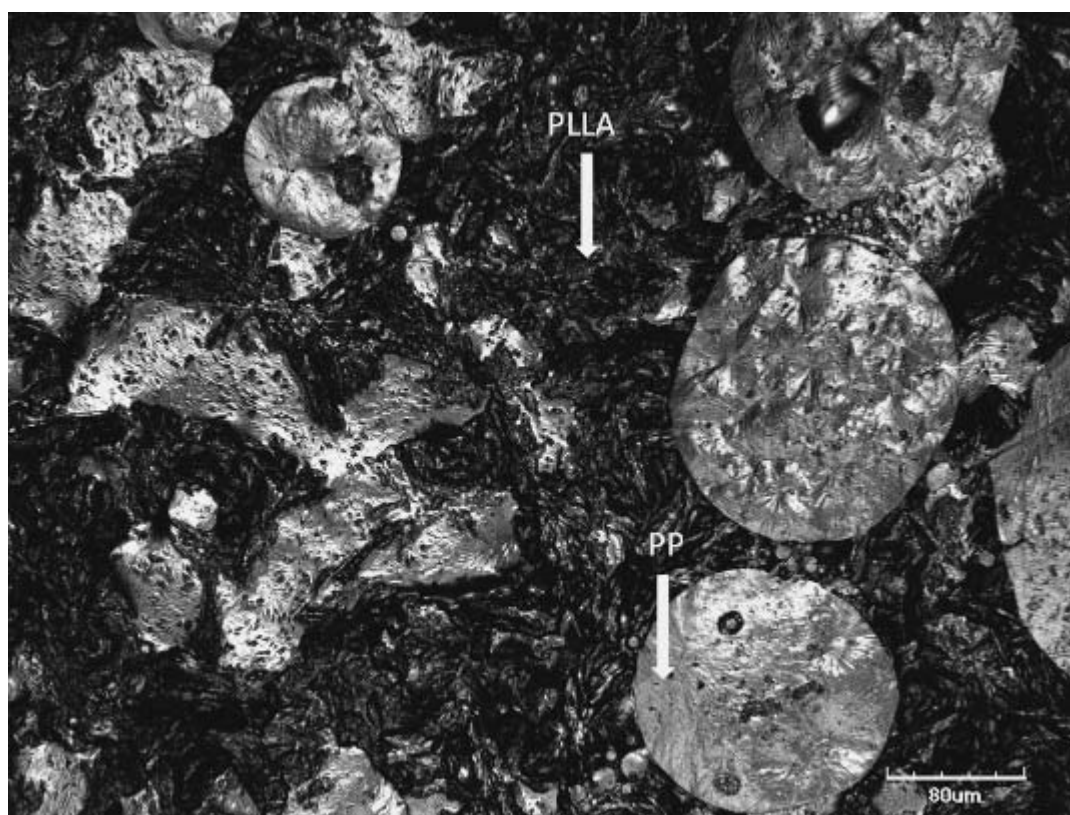
Obr. 73: Nadmolekulární struktura směsi iPP-PLLA (50-50-0) rekrystalizované za podmínek E (160 °C); CLSM



Obr. 74: Nadmolekulární struktura směsi iPP-PLLA (75-25-0) rekrystalizované za podmínek F (165 °C); CLSM



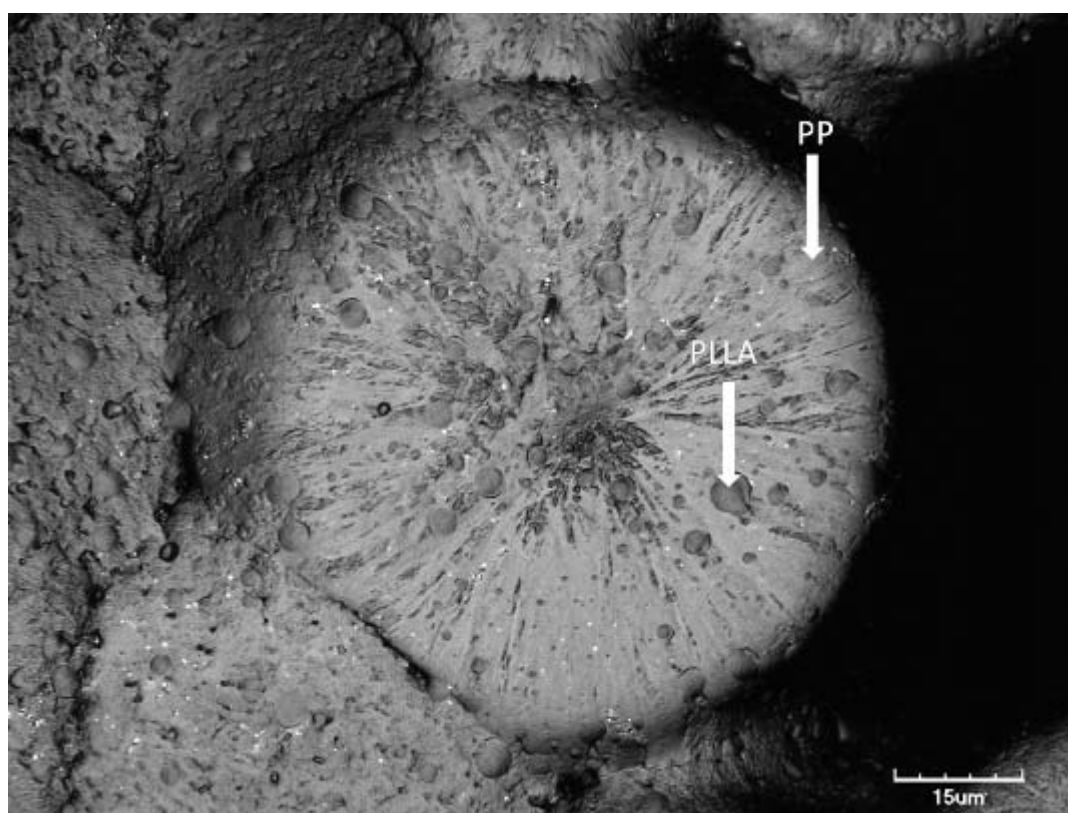
Obr. 75: Nadmolekulární struktura směsi iPP-PLLA (25-75-0) rekrystalizované za podmínek F (165 °C); CLSM



Obr. 76: Nadmolekulární struktura směsi iPP-PLLA (20-75-5) rekrystalizované za podmínek F (165 °C); CLSM



Obr. 77: Nadmolekulární struktura směsi iPP-PLLA (20-50-30) rekrystalizované za podmínek F (165 °C); CLSM



Obr. 78: Nadmolekulární struktura směsi iPP-PLLA (70-25-5) rekrystalizované za podmínek F (165 °C); CLSM

3.2 Zhodnocení nadmolekulární struktury pomocí DSC analýzy

3.2.1 DSC analýza polypropylenu a polyetylenů

V tabulce 25 je zhodnocena DSC analýza PP a PE. Typický záznam DSC analýzy je pro PP zastoupený vzorkem GB 005 zobrazený na obr. 79. Stejná odezva prvního a druhého ohřevu svědčí o tom, že podmínky chlazení strukturu původního vzorku výrazně nezměnily; při chlazení došlo ke krystalizaci. Záznam průběhu chlazení, který byl stejný pro všechny vzorky je na obr. 80. Tvar píku tání podává informaci o velikosti a pravidelnosti krystalických (uspořádaných) domén v polymeru, přičemž maximum píku zde přísluší teplotě tání. Stejně tak maximum exotermického píku odpovídá teplotě krystalizace. Široký pík tání u PP GB 005 vypovídá o velké distribuci velikosti krystalických domén, přičemž náznak druhého ramene píku svědčí o přítomnosti dvou výrazných velikostí krystalických oblastí. Dva z testovaných vzorků byly blokové kopolymery, přičemž minoritní složkou byl s největší pravděpodobností LDPE, protože se při 1. a 2. ohřevu objevila slabší endotermická odezva s teplotou maxima při 117 °C. Vzhledem k tomu, že není známo množství minoritní složky, nebylo možné přesně vyhodnotit krystalinitu těchto vzorků.

Teplota tání (T_m) jednotlivých vzorků PP 1. i 2. ohřevu byla v rámci chyby měření stejná a pohybovala se v rozsahu 163–170 °C s výjimkou vzorku PP NB 425, kdy u druhého ohřevu došlo k poklesu teploty tání ze 165 na 160 °C. Je to také jediný vzorek, který u 2. ohřevu vykázal nárůst krystalinity (w_c) o 26 % z původních 47 % na 73 %. Z výsledků je zřejmé, že během chlazení muselo dojít ke vzniku velkého množství uspořádaných, ale rozměrově menších krystalických domén, než u vzorku původního. U všech ostatních vzorků PP krystalinita po prvním ohřevu mírně vzrostla. Jak je zřejmé z tabulky 25, krystalinita vzorků PP se pohybovala u všech vzorků od 49 do 56 % s výjimkou PP NB 425. Na obr. 81 jsou pro ukázkou zobrazeny DSC křivky 1. ohřevů vzorků PP se stejnou hodnotou krystalinity, ale s rozdílnou T_m . Z tvaru endotermických píků lze usoudit, že u PP NB 112 existují uspořádané oblasti dvou odlišných velikostí, přičemž i ta největší je menší než u vzorku PP TB 003. Srovnáním morfologických snímků z CLSM není možné porovnat velikost uspořádaných domén, je ale zřejmé, že vzorek PP NB 112 vykázal menší sférolity, které ve srovnání s většími roztají dříve. Toto tvrzení je možné s ohledem na stejný stupeň krystalinity vzorků. Pro výpočet krystalinity PP a PE byla pro PP použita hodnota měrné entalpie tání 207 J/g a pro PE 293 J/g [50].

Morfologická pozorování ale jasně prokázala, že pro vysoce krystalické vzorky stačí pro odkrytí uspořádané struktury krátké doby leptání, protože obsahují nízký podíl amorfní fáze. Z těchto poznatků plyne, že procesu leptání, nebo jiného způsobu odhalení morfologické struktury by měla předcházet DSC analýza vzorků, která udá základní představu o uspořádanosti daného materiálu.

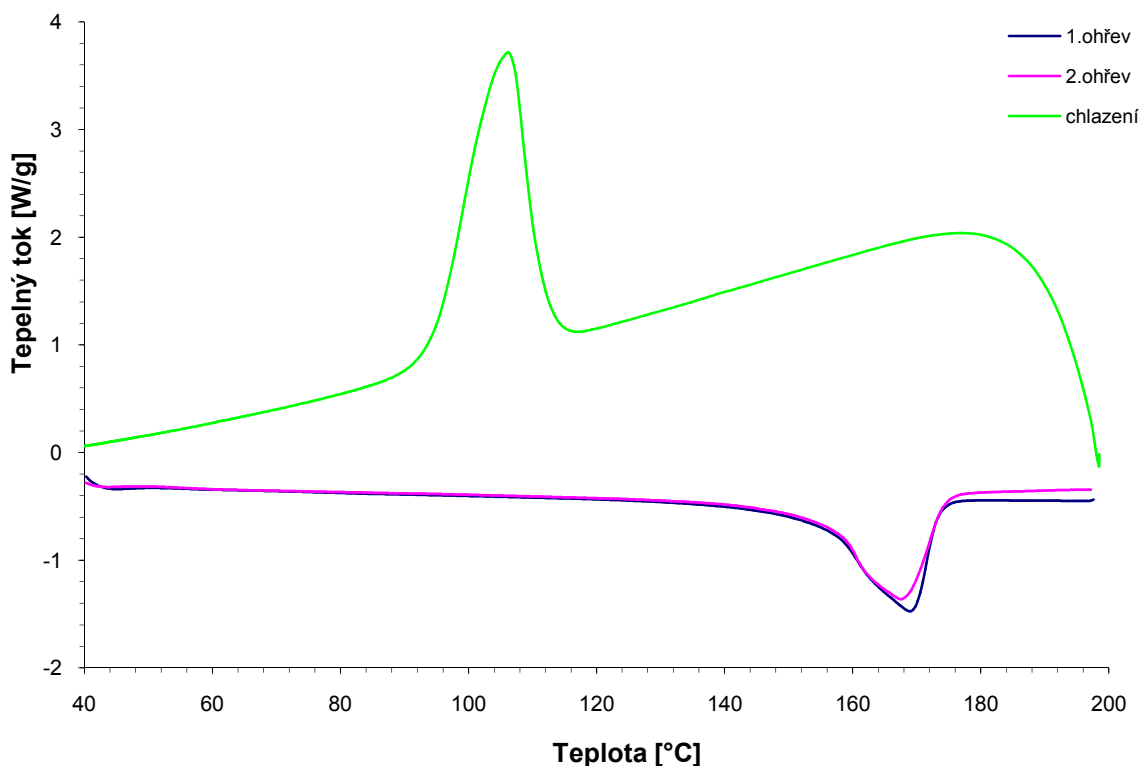
Teplota tání jednotlivých vzorků PE 1. i 2. ohřevu byla v rámci chyby měření stejná a pohybovala se v rozsahu 110–137 °C. Teplota tání u HDPE (VB 33 a ZB 20) byla v rozsahu uváděného literaturou, tedy 125–135 °C, zatímco u LDPE s vysokým stupněm krystalinity (71 %) byla T_m stejná jako pro HDPE, přičemž rozsah uváděný literaturou je 100–110 °C [50]. Důvodem musí být vysoce uspořádaná struktura. U HDPE vzorků byla leptáním odhalena typická skládaná prstencová struktura velmi dobře odhalená u vzorku VB 33 (obr. 46), který měl vyšší krystalinitu, zatímco u ZB 20 byly prstence méně dokonalé. Struktura HDPE a LDPE se lišila; u vysoce krystalického LDPE odhalená struktura

připomínala trsy trávy, které jsou tvořeny lamelárními svazky, jak to také bylo pozorováno v [10]. U nízko krystalického RB 03-23 byla nadmolekulární struktura odhalena pouze částečně a typ struktury nebylo možné s jistotou identifikovat. Na obr. 82 jsou pro srovnání zobrazeny DSC křivky 1. ohřevů vzorků HDPE a LDPE s vysokou w_c .

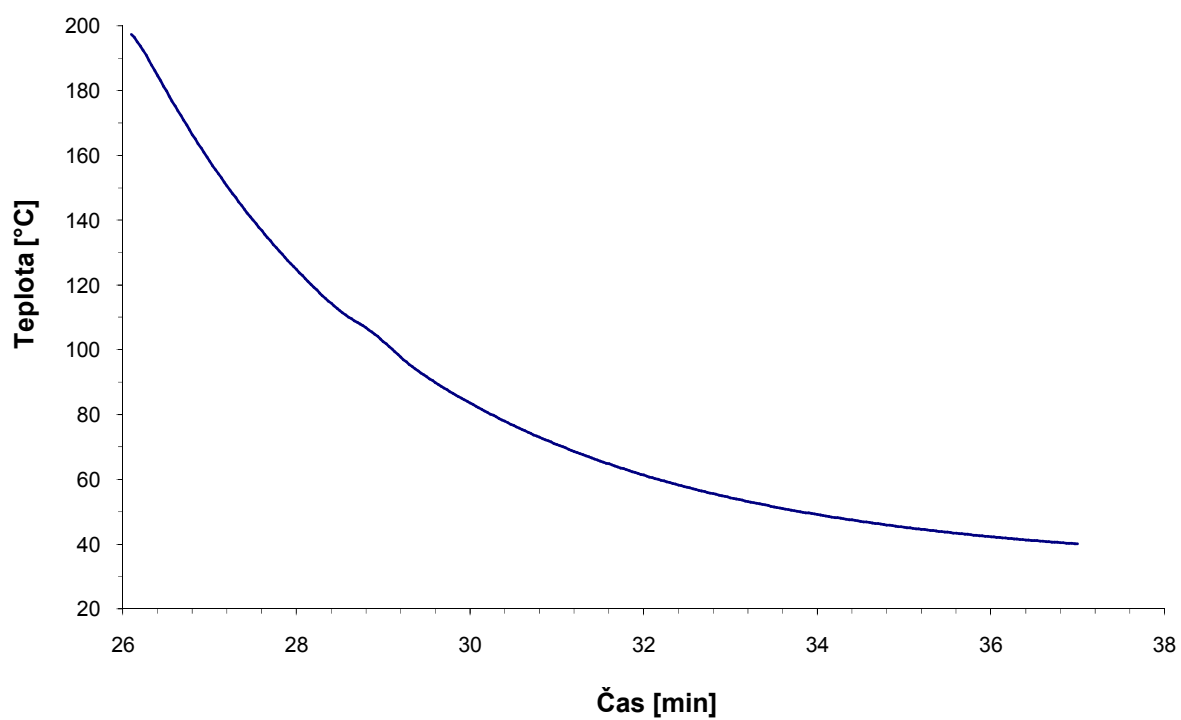
Tabulka 25: DSC analýza vzorků PP a PE

Vzorky	1. ohřev			chlazení T_c [°C]	2. ohřev		
	Tepelný tok ₁ [J/g]	T_{m1} [°C]	w_{c1} [%]		Tepelný tok ₂ [J/g]	T_{m2} [°C]	w_{c2} [%]
PP GB 506	117*	169	-	118	117**	170	-
PP Tipplen K499	117*	168	-	104	117**	167	-
PP TB 003	95	168	46	106	102	168	49
PP GB 218	100	165	48	116	110	166	53
PP GB 005	99	169	48	106	110	167	53
PP NB 425	97	165	47	110	152	160	73
PP TB 002	93	169	45	109	105	168	51
PP NB 112	96	165	46	109	116	163	56
LDPE MB 71	207	137	71	110	175	137	60
LDPE RB 03-23	97	111	33	91	99	110	34
HDPE VB 33	183	135	62	110	191	134	65
HDPE ZB 20	141	127	48	105	137	127	47

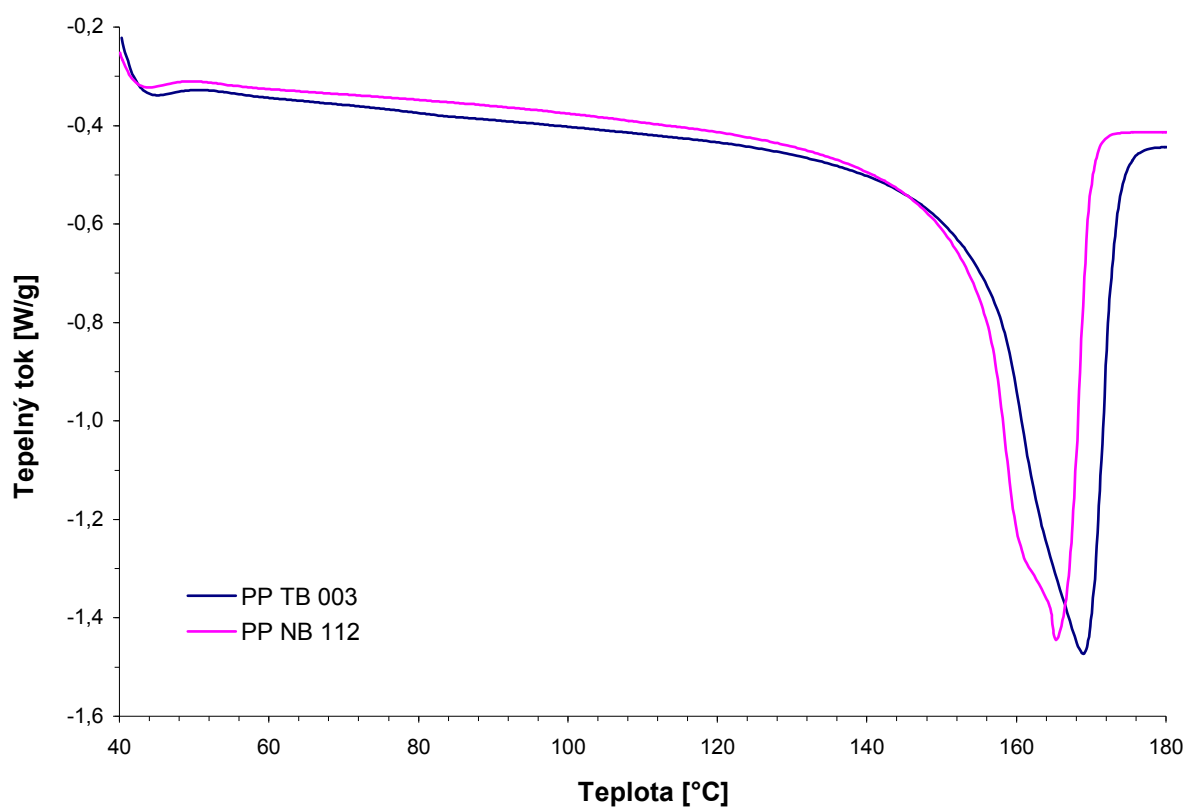
T_{m1} – teplota tání při 1. ohřevu, T_{m2} – teplota tání při 2. ohřevu, w_{c1} – krystalinita po 1. ohřevu, w_{c2} – krystalinita po 2. ohřevu, * jedná se o T_{m1} druhé fáze blokového kopolymeru, ** jedná se o T_{m2} druhé fáze blokového kopolymeru



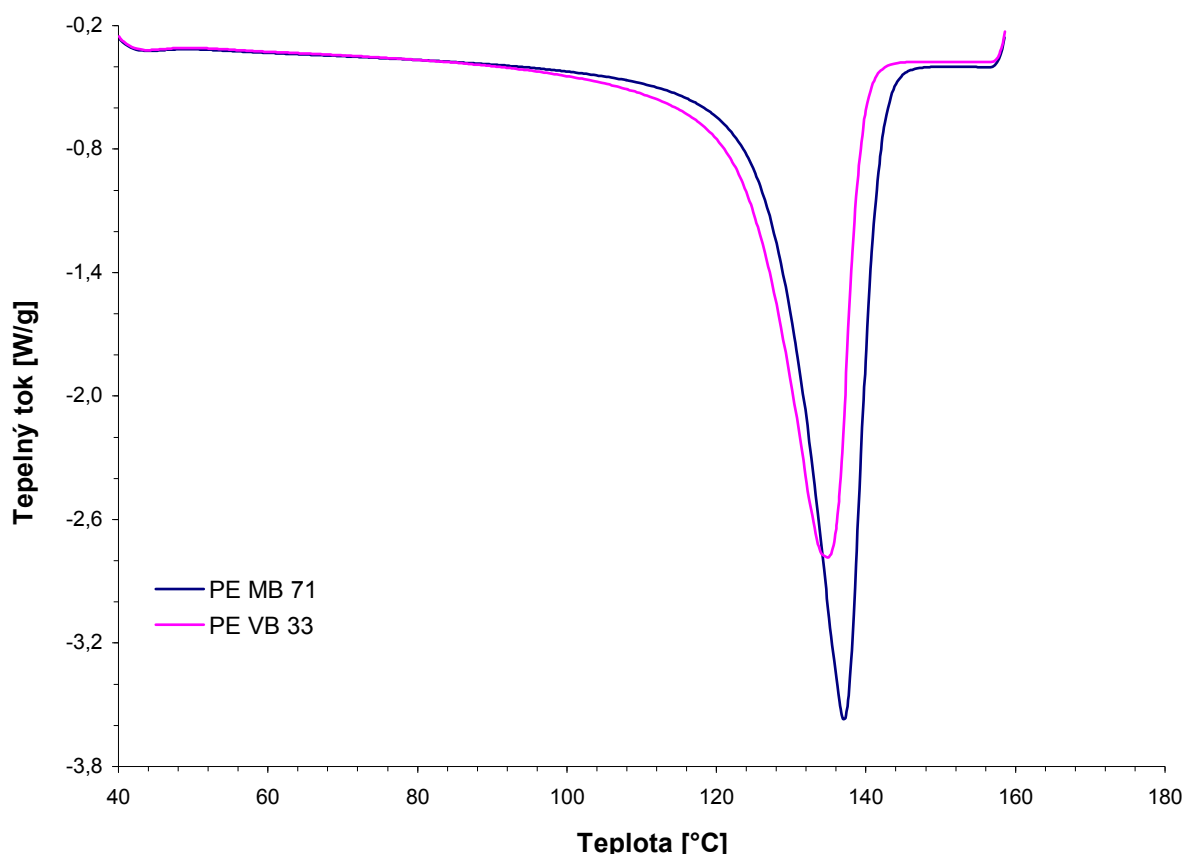
Obr. 79: DSC křivky vzorku PP GB 005



Obr. 80: Křivka průběhu chlazení vzorku



Obr. 81: DSC křivky 1. ohřevu vzorků PP TB 003 a PP NB 112



Obr. 82: DSC křivky 1. ohřevu vzorků PE MB 71 a PE VB 33

3.2.2 DSC analýza kopolymerů polypropylenu

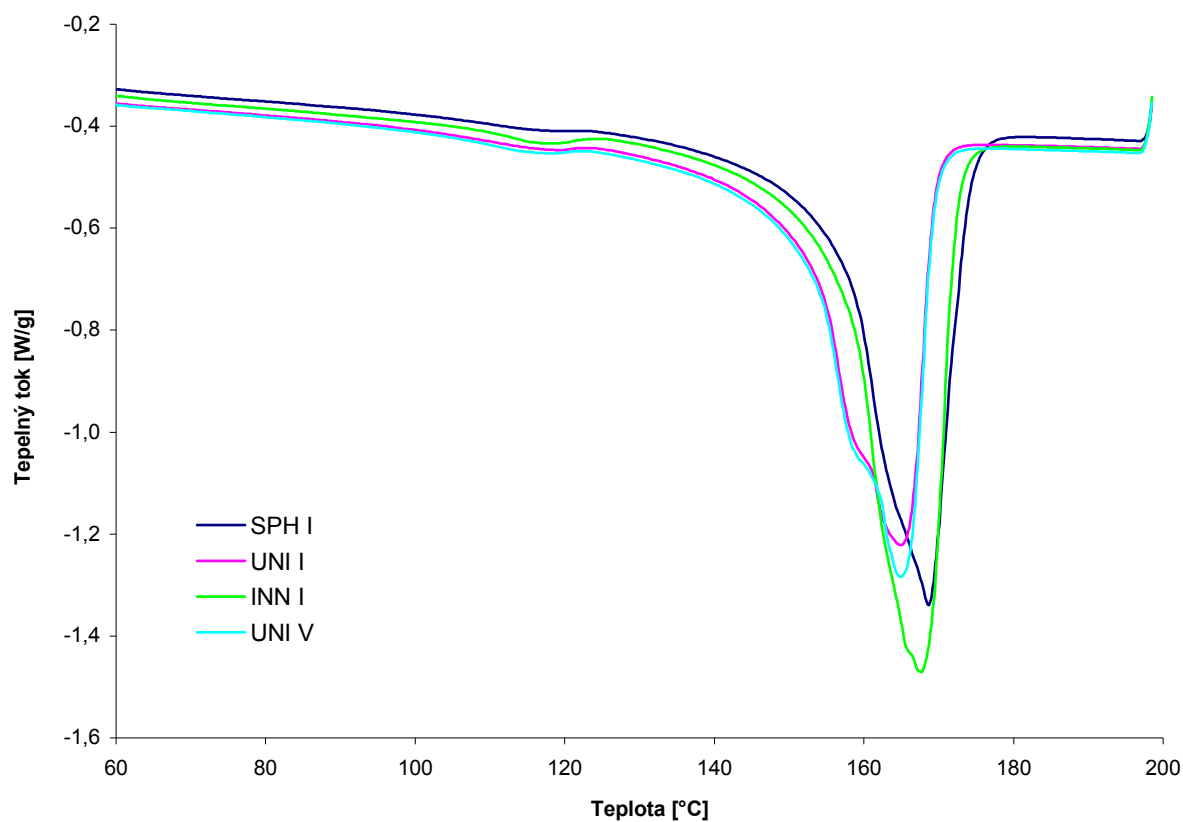
V tabulce 26 je zhodnocena DSC analýza cPP. Teplota 1. tání vzorků SPH a INN byla téměř stejná, cca 168 °C, a ani po páté extruzi nedošlo ke změně. Nižší T_m , a to 165 °C, měl vzorek UNI a ani zde nedošlo ke změně po páté extruzi. Proces chlazení mírně změnil strukturu vzorků INN, což se projevilo poklesem tání o 3 °C, u ostatních vzorků ke změně nedošlo. Nejvyšší podíl krystalické fáze vykázaly vzorky INN (39 %), nejnižší pak vzorky UNI (33 %). Hodnota krystalinity se pro jednotlivé vzorky po prvním ohřevu nezměnila. DSC křivky 1. ohřevu kopolymerů jsou na obr. 83. Z odlišného tvaru píku tání je zřejmé, že struktura PP se v jednotlivých vzorcích liší. Vzorek UNI s největší pravděpodobností obsahuje menší a méně pravidelné krystalické domény dvou velikostí, jak vypovídá rádoby dvoupík. Podobný, ale méně výrazný trend vykázal také vzorek SPH. Z DSC křivek je také zřejmá přítomnost EPR fáze, projevující se taním etylénu v oblasti kolem teploty 120 °C.

Z křivek chlazení (obr. 84) bylo zřejmé, že došlo ke krystalizaci jak PP, tak PE. Všechny materiály po 5. extruzi ale krystalizovaly při vyšší teplotě, což s největší pravděpodobností vypovídá o kratší délce řetězců jakožto důsledku mechanického poškození.

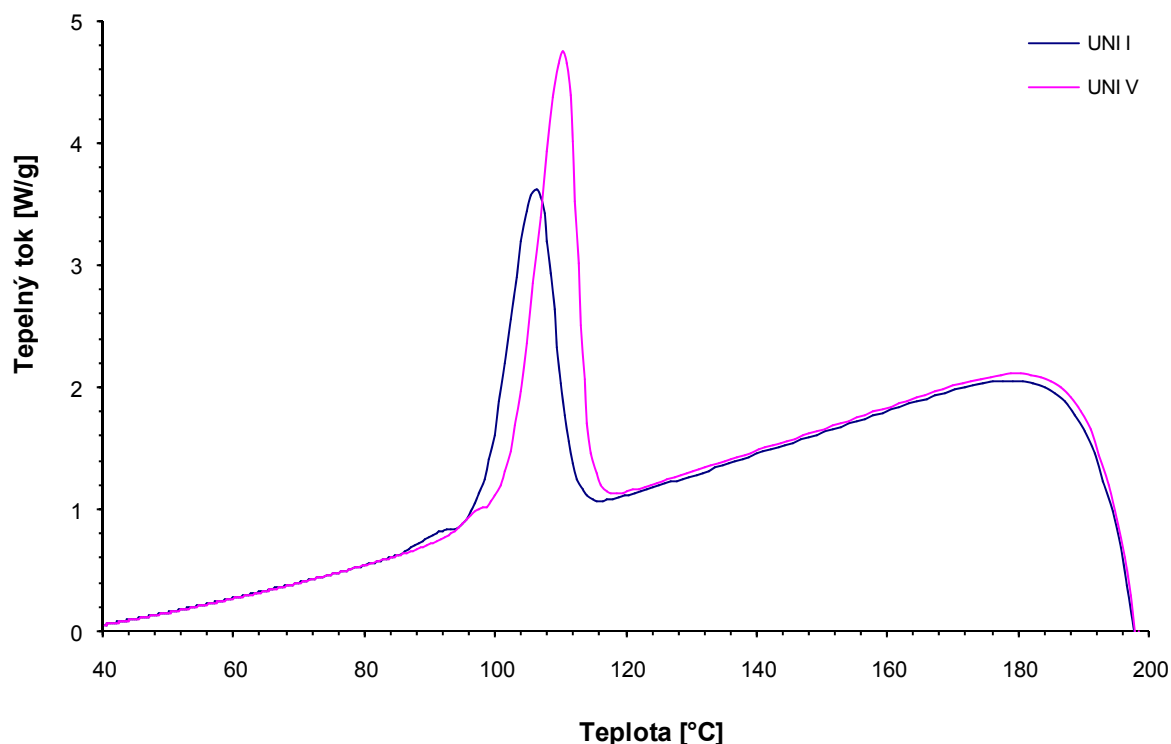
Tabulka 26: DSC analýza vzorků cPP

Vzorky	1. ohřev			Chlazení	2. ohřev		
	Tepelný tok ₁ [J/g]	T_{m1} [°C]	w_{c1} [%]		Tepelný tok ₂ [J/g]	T_{m2} [°C]	w_{c2} [%]
SPH I	73	169	35	107	76	168	37
SPH V	76	168	37	107	77	166	37
UNI I	65	165	32	106	66	164	32
UNI V	68	165	33	106	67	164	33
INN I	81	168	39	109	78	165	38
INN V	80	167	39	110	82	164	39

T_{m1} – teplota tání při 1. ohřevu, T_{m2} – teplota tání při 2. ohřevu, w_{c1} – krystalinita po 1. ohřevu, w_{c2} – krystalinita po 2. ohřevu



Obr. 83: DSC křivky 1. ohřevu vzorků SPH I, UNI I, UNI V a INN I



Obr. 84: DSC křivky krystalizace vzorků UNI I a UNI V

3.2.3 DSC analýza směsí vzorků PP-PLLA-K

Výsledky DSC analýzy pro směsi vzorků PP-PLLA-K jsou uvedené v tabulce 27.

Začneme samotným vzorkem PLLA, který vykázal velmi zajímavé informace. Tak především, vstřikovaný vzorek PLLA byl amorfní (proto ho nebylo možné odleptat) a při ohřevu vykázal při teplotě 111 °C studenou krystalizaci. Vzniklá krystalická fáze roztála v rozmezí teplot 140–160 °C. Z dvojitého píku tání DSC křivky na obr. 85, který byl pozorovaný také v [He_07, He_06], je ale zřejmé, že se řetězce uspořádaly buď do dvou krystalografických modifikací nebo do dvou různě velkých typů krystalitů, jejichž T_m je 149 a 157 °C. Dalším velmi zajímavým výsledkem je fakt, že při chlazení po prvním tání, jehož průběh je znázorněn na obr. 86, nedošlo ke krystalizaci, takže PLLA vykázal při druhém ohřevu téměř stejný průběh jako při ohřevu prvním, tedy studenou krystalizaci a tání dvou odlišných uspořádaných struktur.

U směsi PLLA s PP se u DSC křivky navíc objevil pík tání kolem 165 °C, který příslušel tání PP a při chlazení vznikl pík krystalizace (kolem 108 °C), příslušející také PP. Příkladem je na obr. 86 a 87 DSC křivka směsi 25-75-0.

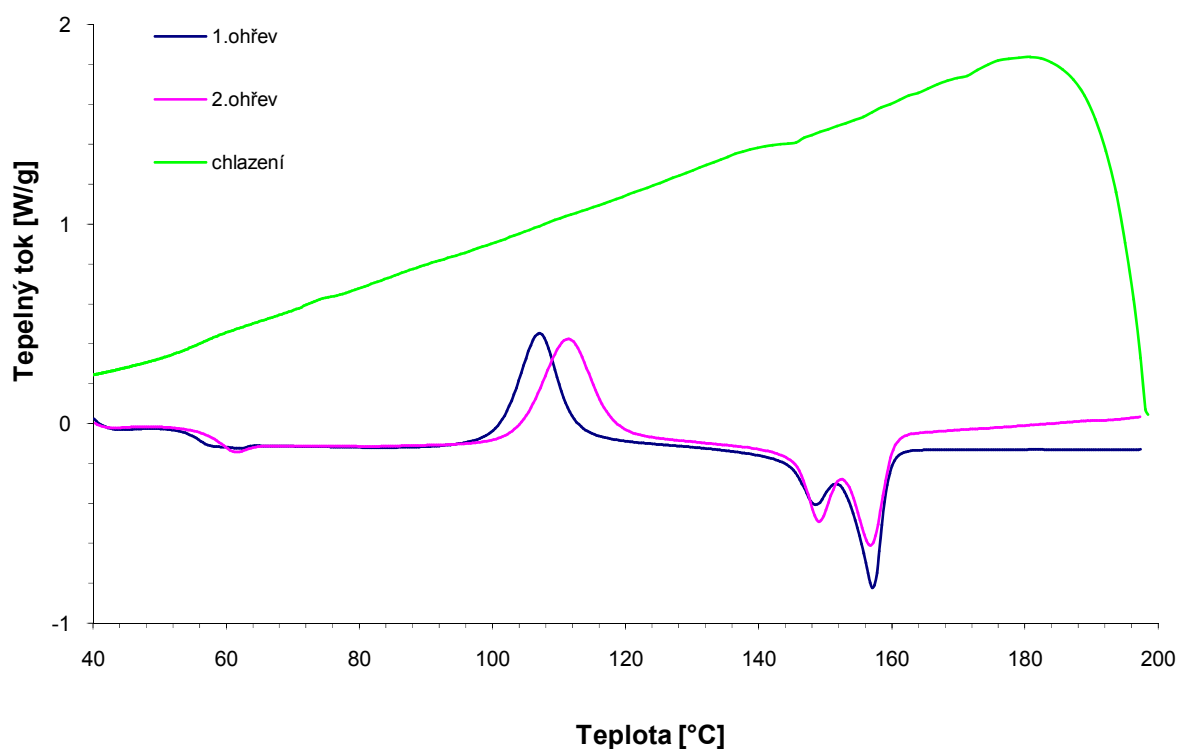
Vysoký obsah kompatibilizátoru, tedy 10 a 30 hm. %, ovlivnil strukturu PP původních vstřikovaných vzorků, jejichž pík tání poukazuje na úzkou distribuci velikosti krystalitů, jak je tomu na obr. 87 pro směs 40-50-10. Podle T_{mPP} , která byla kolem hodnoty 165 °C, se PP nacházel v monoklinické, tedy α -modifikaci [10, 50, 36].

Vzhledem k tomu, že PLLA byl ve vstřikovaných vzorcích amorfní a krystalickou strukturu těchto vzorků je obecně velmi obtížné odhalit, byl pro morfologická pozorování zvolen postup rekrystalizace a to takový, aby došlo k vytvoření krystalických fází obou semikrystalických polymerů, tedy PLLA i PP.

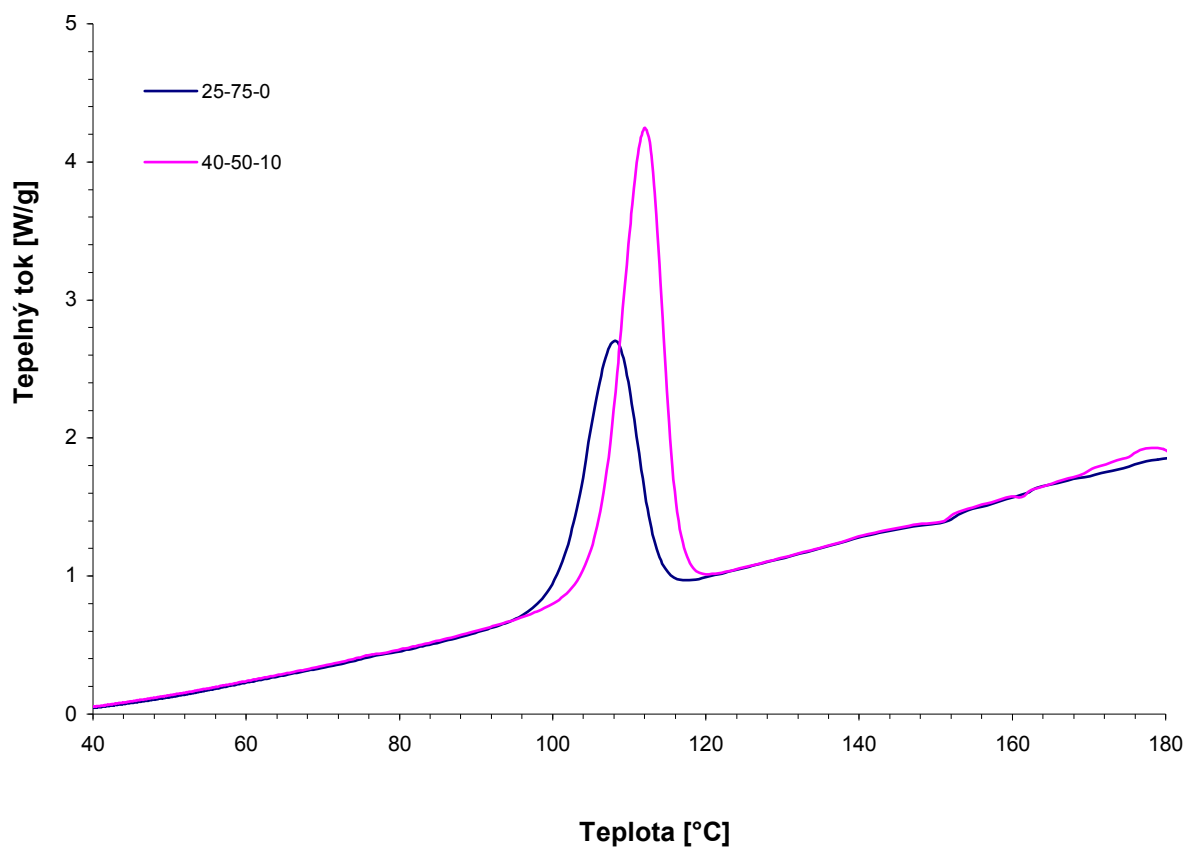
Tabulka 27: DSC analýza směsí vzorků PP-PLLA-K

Směsi PP-PLLA-K Složení [hm. %]	1. ohřev [°C]				Chlazení [°C]	2. ohřev [°C]			
	T_{g1}	$T_{m1.1}$	$T_{m1.2}$	T_{cc1}	T_c	T_{g2}	$T_{m2.1}$	$T_{m2.2}$	T_{cc2}
0-100-0	56	149	157	111	-	59	149	157	107
20-50-30	56	161	-	103	108	58	160	167	107
20-75-5	66	160	166	110	106	61	150	157	114
25-75-0	60	149	161	108	108	59	149	159	109
40-50-10	59	166	160	107	112	57	-	-	104
45-50-5	58	149	157	110	110	60	149	157	113
50-50-0	61	149	165	109	108	60	149	160	110
70-25-5	60	149	165	109	111	59	149	159	110
75-25-0	60	150	164	109	108	59	149	158	110
100-0-0	-	164	-	-	111	-	166	-	-

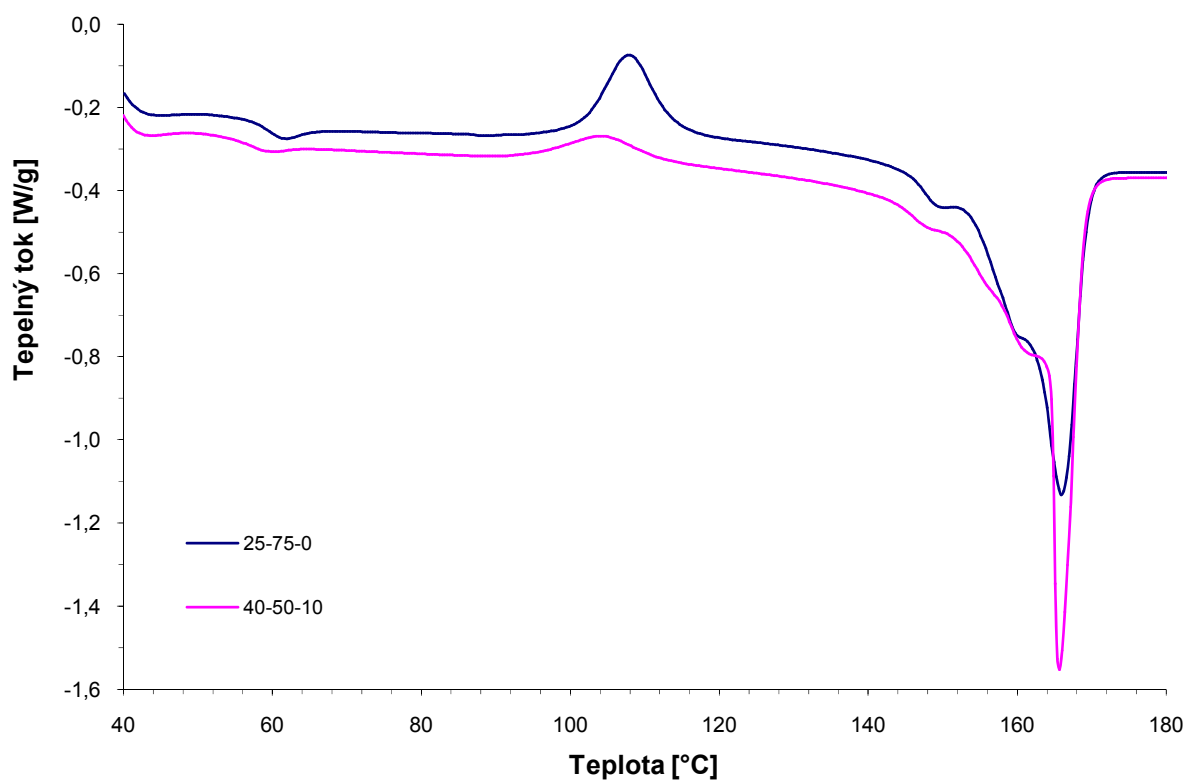
T_{g1} – teplota skelného přechodu při 1. ohřevu, T_{g2} – teplota skelného přechodu při 2. ohřevu, $T_{m1.1}$ – první teplota tání při 1. ohřevu, $T_{m1.2}$ – druhá teplota tání při 1. ohřevu, $T_{m2.1}$ – první teplota tání při 2. ohřevu, $T_{m2.2}$ – druhá teplota tání při 2. ohřevu, T_{cc1} – teplota studené krystalizace při 1. ohřevu, T_{cc2} – teplota studené krystalizace při 2. ohřevu.



Obr. 85: DSC křivky směsi iPP-PLLA-K (0-100-0)



Obr. 86: DSC křivky chlazení směsí 25-75-0 a 40-50-10



Obr. 87: DSC křivky 1. ohřevu vzorků směsí 25-75-0 a 40-50-10

Výsledky DSC analýzy pro rekrystalizované směsi vzorků PP-PLLA-K jsou uvedené v tabulce 28.

Rekrystalizací při teplotě 130, 160 i 165 °C došlo ke změně struktury PLLA samotného i ve směsích, protože vzorky při prvním DSC ohřevu nevykázaly studenou krystalizaci a odezva skelného přechodu byla slabší. S těmito výsledky koresponduje morfologické pozorování těchto vzorků (viz obr. 67 a 68) s tím, že při 130 °C byla povrchová struktura odhalena pouze částečně. Stupeň krystalinity PLLA po rekrystalizaci při 130 °C byl 26 %, při 160 °C byl 25 %, podobně jak bylo pozorováno v [53]. Pro výpočet krystalinity PLLA byla použita hodnota entalpie tání 100 % krystalického PLLA 93 J/g [53, 54]. Při rychlém DSC chlazení po prvním ohřevu byla ale původní částečně krystalická struktura PLLA opět amorfní, neboť byla pozorována silná odezva skelného přechodu a při ohřevu došlo ke studené krystalizaci. To bylo pozorováno u všech vzorků obsahujících PLLA (DSC křivky druhého ohřevu). Ze stejných hodnot tepel studené krystalizace a následného tání bylo zřejmé, že roztály pouze domény uspořádané během ohřevu, tedy vzorek byl na začátku amorfní (v rámci citlivosti DSC přístroje).

DSC křivky 1. a 2. ohřevu čistého PLLA (0-100-0) rekrystalizovaného při 130 a 160 °C je na obr. 88 a 89. Je jasné, že při rekrystalizaci byly podmínky pro uspořádání PLLA řetězců příznivější a vznikaly větší domény krystalitů, protože byl výraznější pík tání při vyšší teplotě, 158 °C, s pouze náznakem existence domény menších krystalitů. Během chlazení po 1. DSC ohřevu ale nedošlo ke krystalizaci PLLA, jak je jasné z obr. 90. Během 2. ohřevu se PLLA sice uspořádaly do krystalitů, ale podmínky již byly zcela jiné než při rekrystalizaci, což se projevilo dvoupíkem tání. Mírně odlišný tvar píku prvního tání PLLA rekrystalizovaného při teplotě 130 a 160 °C koresponduje s odlišnou morfologií povrchu těchto vzorků.

Změna nadmolekulární struktury směsi 50-50-0 je po rekrystalizaci při 160 °C zachycená prostřednictvím DSC na obr. 91 a 92. Z dvoupíku tání příslušející PLLA je viditelné, že vznikly krystality obou velikostí; tvar píku tání PP je ale přítomnou PLLA fází ovlivněn. Jak je zřejmé, rychlý proces chlazení neměl dopad pouze na strukturu PLLA, ale také na PP, u něhož se po 2. ohřevu vytvořily krystality menších velikostí, o čemž svědčí nižší T_m o asi 18 °C. Pík tání PP se u 2. ohřevu překrývá s píkem tání větších uspořádaných domén PLLA.

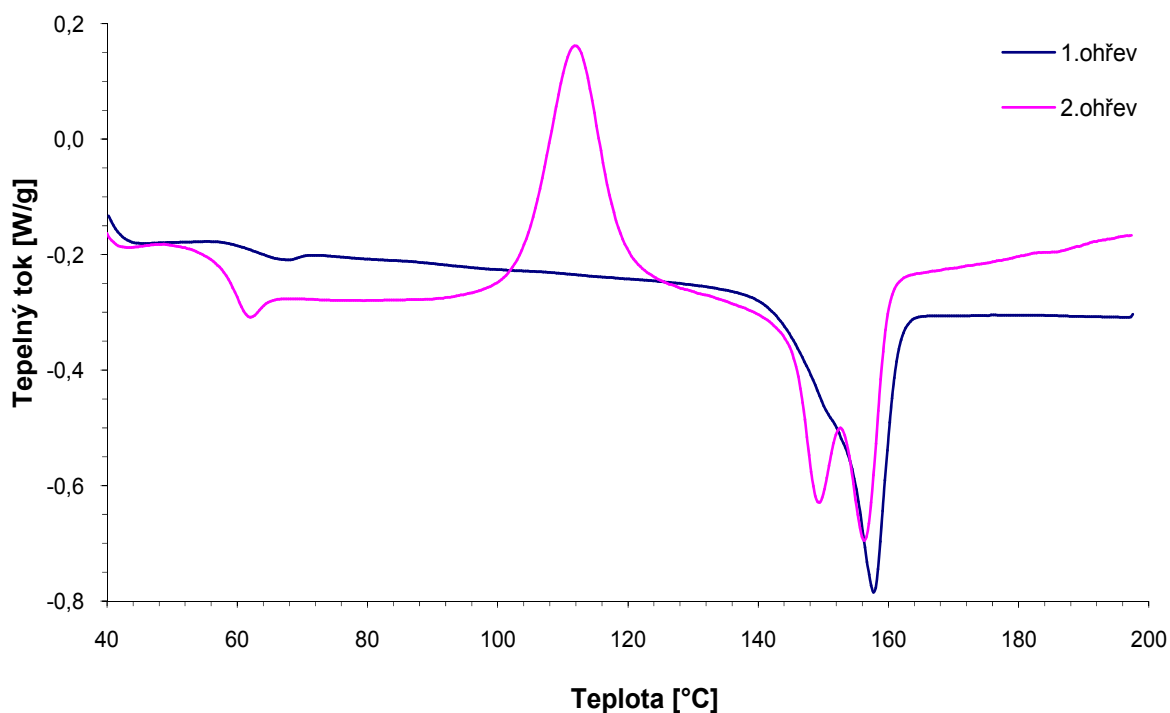
Jak bylo zjištěno u morfologických pozorování, kompatibilizátor byl shledán ovlivňovat strukturu PLLA. Následuje několik DSC křivek ve vztahu k morfologickým pozorováním rekrystalizovaných směsí. Na obr. 92 a 93 je uvedena DSC analýza vzorku směsi s velkým množstvím kompatibilizátoru (20-50-30) rekrystalizovaného při 165 °C. Srovnáme-li 1. ohřev této křivky s 2. ohřevem křivky na obr. 93, vidíme odlišný tvar píků tání příslušejících PLLA. Ve shodě s morfologickým pozorováním je jasné, že v přítomnosti kompatibilizátoru vznikly strukturní útvary podobné velikosti a uspořádání, které odpovídají vzniku struktury lamelárních svazků. Na DSC křivce vznikl pouze jeden pík tání, který se překrývá s píkem tání PP. Podobně tomu bylo u všech vzorků obsahujících kompatibilizátor. Křivky DSC navíc odhalily, že ve směsích s nadbytkem PP a obsahujících kompatibilizátor vznikly u PP krystalické domény stejné velikosti, což se projevilo úzkým píkem tání PP. Pro zviditelnění účinku kompatibilizátoru na strukturu PLLA a PP jsou na obr. 94 a 95 zobrazeny DSC křivky 1. ohřevu směsí, kde je PP a PLLA v nadbytku. Navíc bylo zjištěno, že kompatibilizátor také do určité míry podporuje krystalizaci PLLA během chlazení (obr. 96).

Ukázalo se, že morfologická pozorování jsou v souladu s DSC měřením. Ani jedna z metod není absolutní, ale společně se velmi dobře doplňují a podávají celistvější informaci o nadmolekulární struktuře.

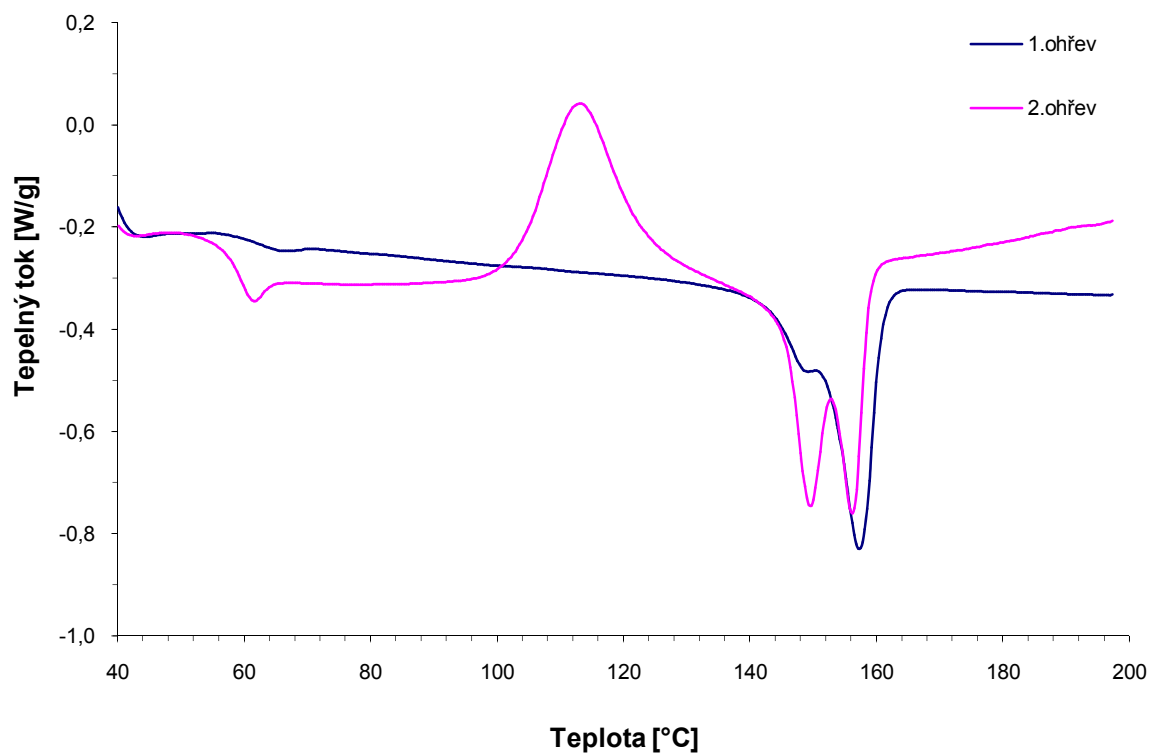
Tabulka 28: DSC analýza rekrystalizovaných směsí PP-PLLA-K

Směsi		1. ohřev [°C]			Chlazení [°C]	2. ohřev [°C]			
PP-PLLA-K		T _{g1}	T _{m1.1}	T _{m1.2}	T _c	T _{g2}	T _{m2.1}	T _{m2.2}	T _{cc2}
Složení [hm. %]									
0-100-0	D	63	158	-	-	60	149	157	112
	E	63	157	-	-	60	149	156	113
20-50-30	F	58	163	-	108	59	148	156	110
20-75-5	F	63	158	-	110	60	150	157	114
25-75-0	F	60	157	-	106	59	150	156	114
40-50-10	F	58	166	-	111	60	149	159	113
45-50-5	F	62	161	168	112	60	149	161	112
50-50-0	D	64	167	172	108	59	149	161	111
	E	-	152	159	107	61	150	161	112
70-25-5	F	-	168	-	111	59	161	-	108
75-25-0	F	-	170	-	107	59	165	-	108
100-0-0	F	-	170	-	112	-	166	-	-

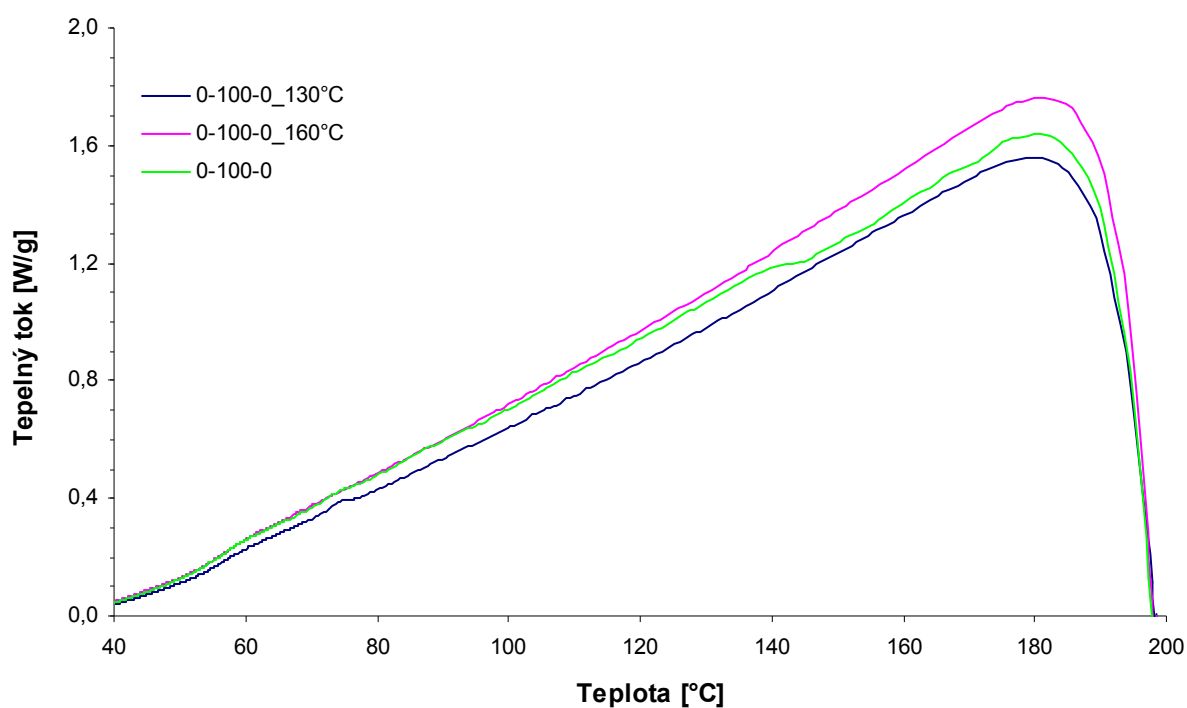
D, E, F – typ rekrystalizace, T_{g1} – teplota skelného přechodu při 1. ohřevu, T_{g2} – teplota skelného přechodu při 2. ohřevu, $T_{m1.1}$ – první teplota tání při 1. ohřevu, $T_{m1.2}$ – druhá teplota tání při 1. ohřevu, $T_{m2.1}$ – první teplota tání při 2. ohřevu, $T_{m2.2}$ – druhá teplota tání při 2. ohřevu, T_{cc1} – teplota studené krystalizace při 1. ohřevu, T_{cc2} – teplota studené krystalizace při 2. ohřevu.



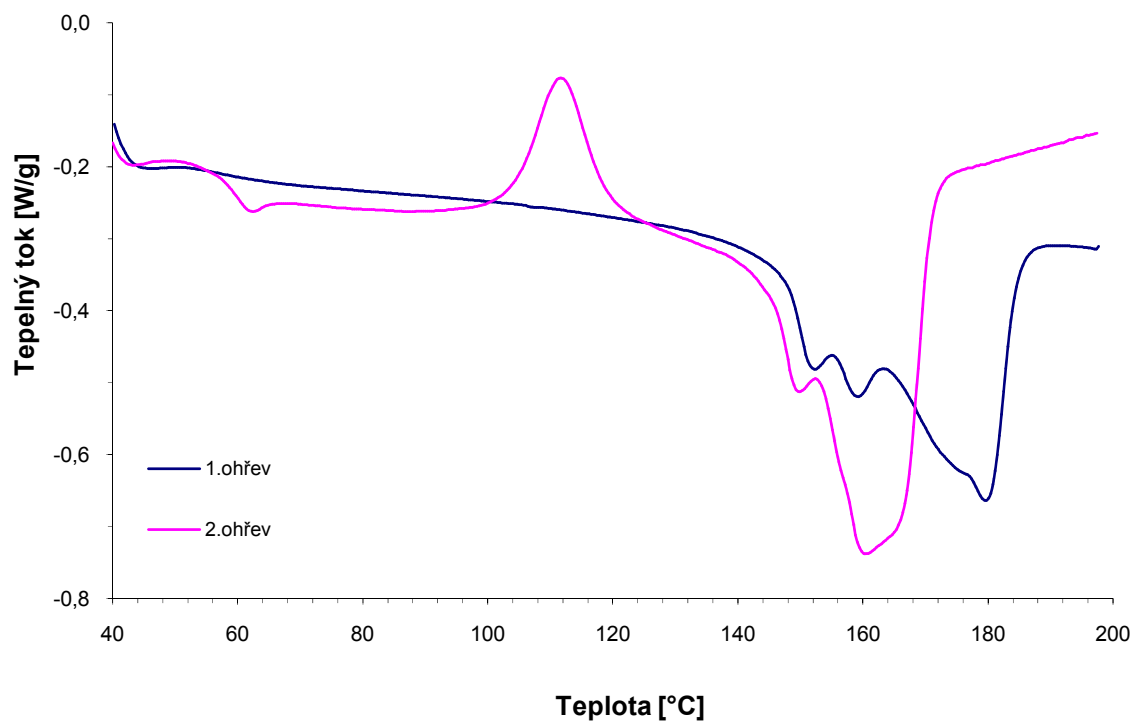
Obr. 88: DSC křivky 1. a 2. ohřevu čistého PLLA (0-100-0); rekrystalizační podmínky D (130 °C)



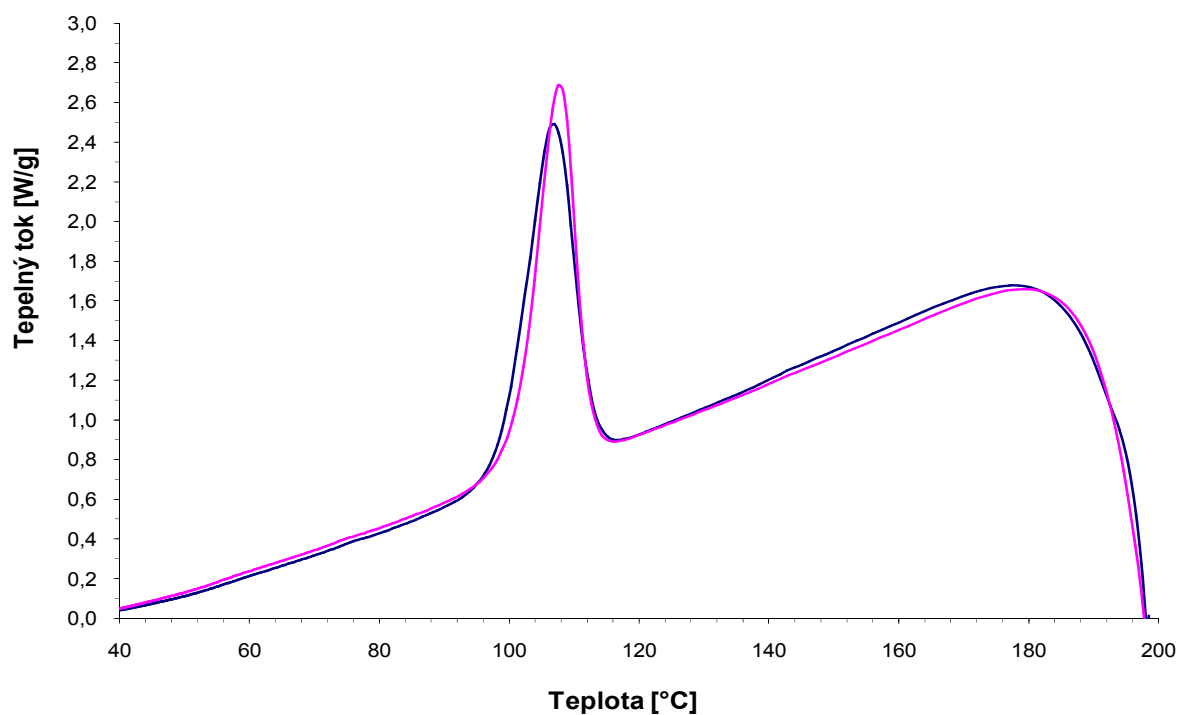
Obr. 89: DSC křivky 1. a 2. ohřevu čistého PLLA (0-100-0); rekrytalizační podmínky E (160 °C)



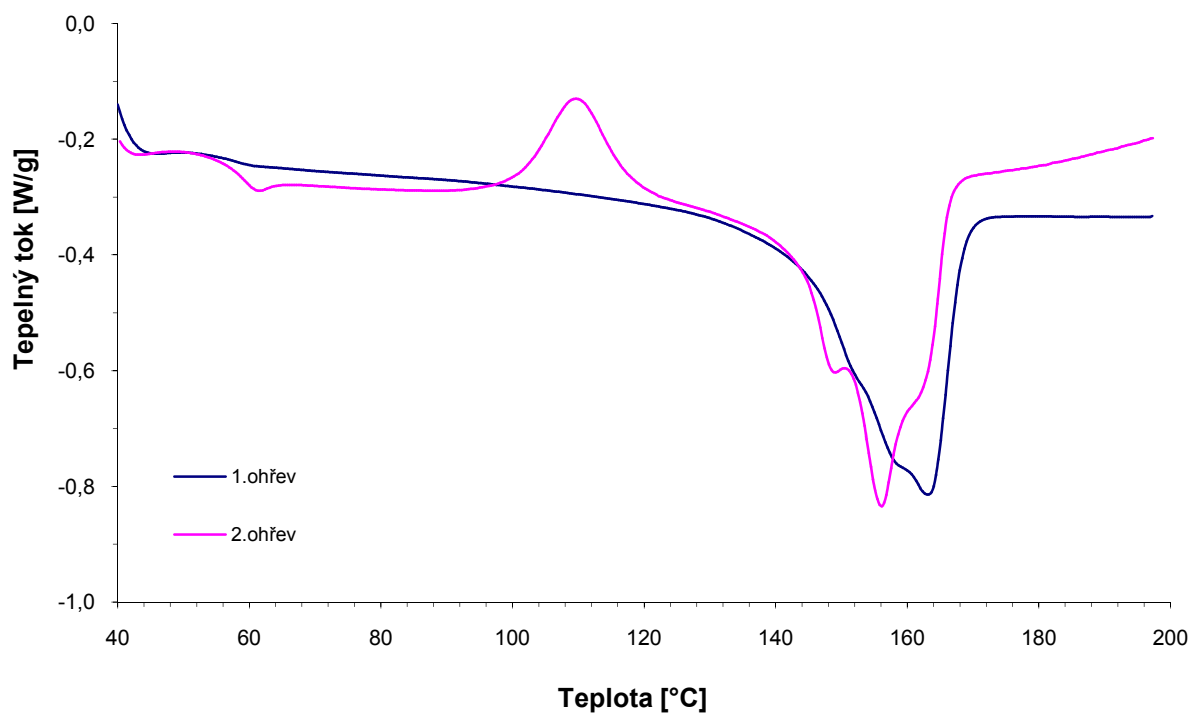
Obr. 90: DSC křivka chlazení vzorku PP_PLLA_K (0-100-0); rekrytalizační podmínky D (130 °C), PP_PLLA_K (0-100-0); rekrytalizační podmínky E (160 °C) a PP_PLLA_K (0-100-0) nerekrystalizovaného



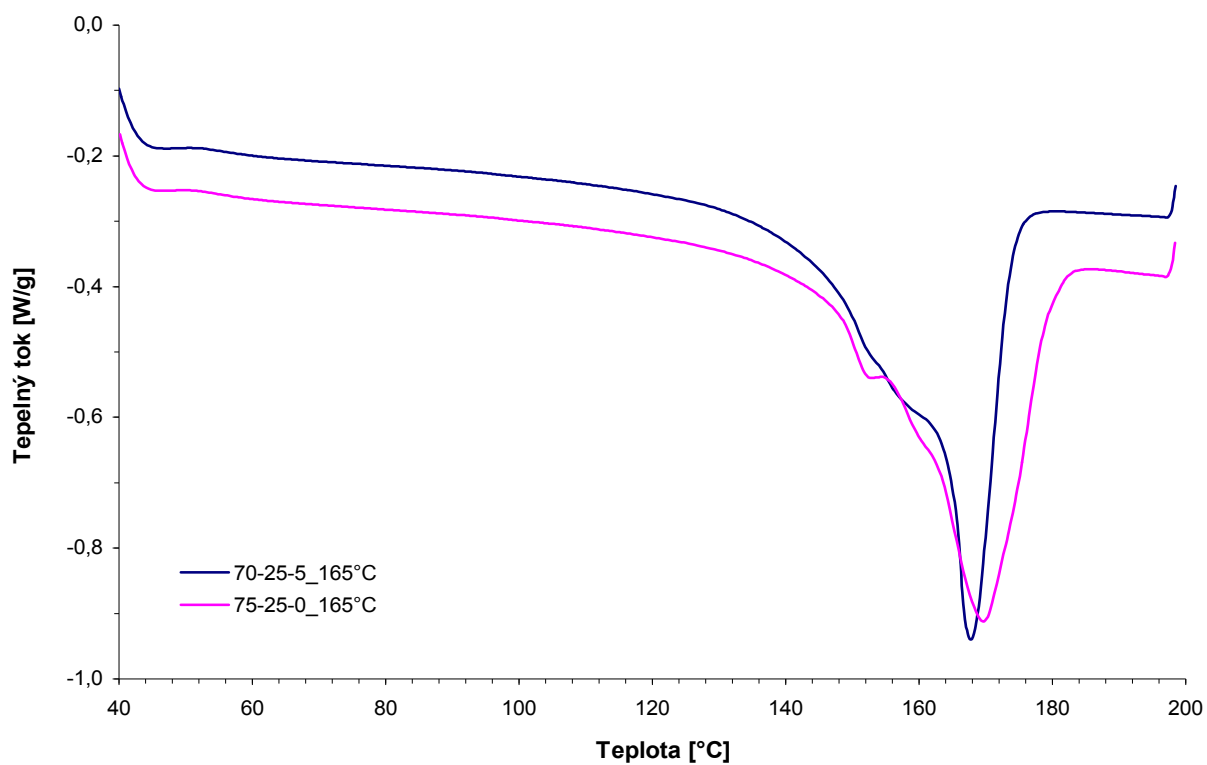
Obr. 91: DSC křivky 1. a 2. ohřevu směsi 50-50-0 po rekrytalizaci E (160 °C)



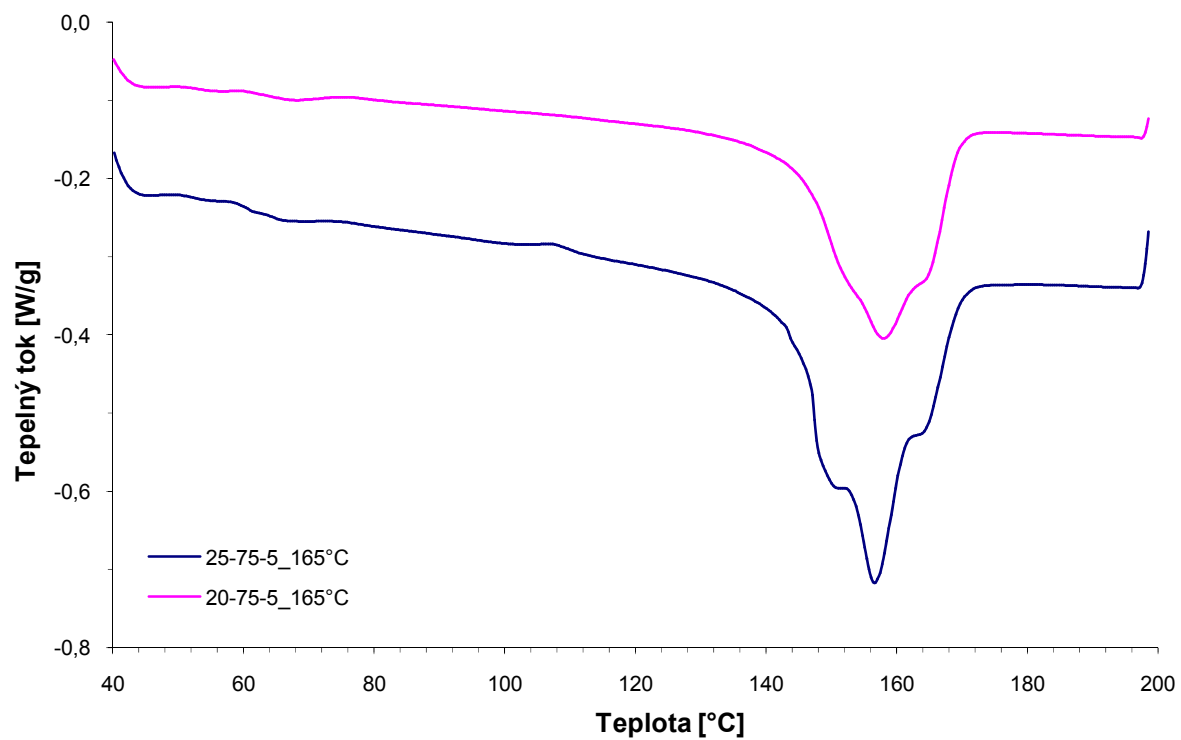
Obr. 92: DSC křivky chlazení směsi 50-50-0 po rekrytalizaci E (160 °C) a 20-50-30 po rekrytalizaci F (165 °C)



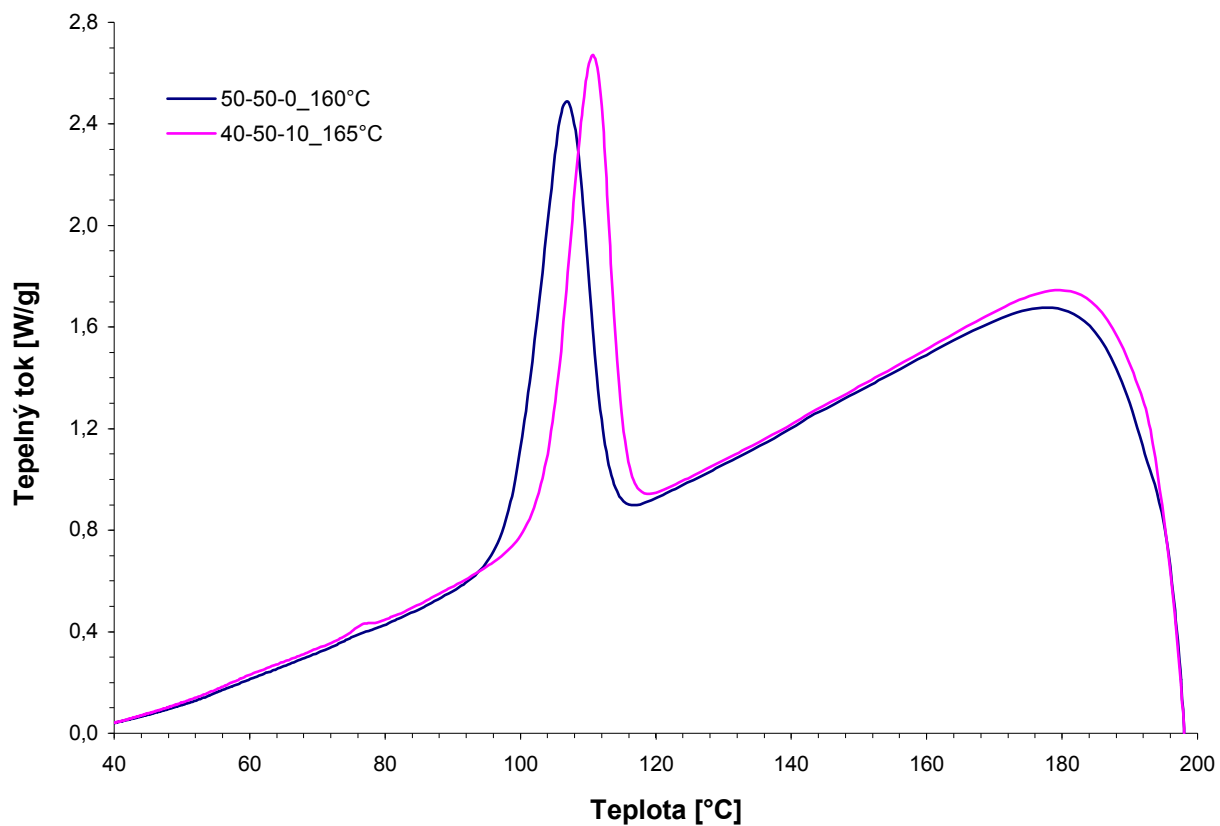
Obr. 93: DSC křivky 1. a 2. ohřevu směsi 20-50-30 po rekrystalizaci F (165 °C)



Obr. 94: DSC křivky 1. ohřevu směsi 70-25-5 a 75-25-0 po rekrystalizaci F (165 °C)



Obr. 95: DSC křivky 1. ohřevu směsí 25-75-0 a 20-75-5 po rekrystalizaci F (165 °C)



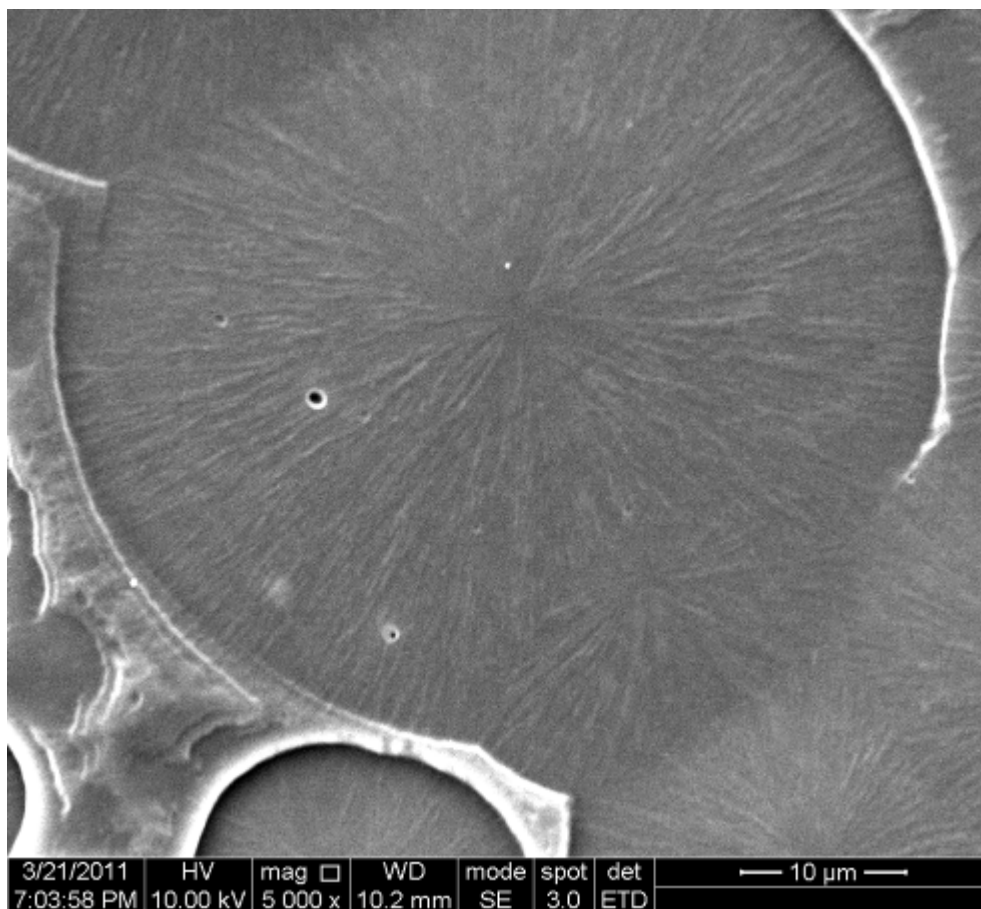
Obr. 96: DSC křivky chlazení směsí 50-50-0 po rekrystalizaci E (160 °C) a směsí 40-50-10 po rekrystalizaci F (165 °C)

3.3 SEM

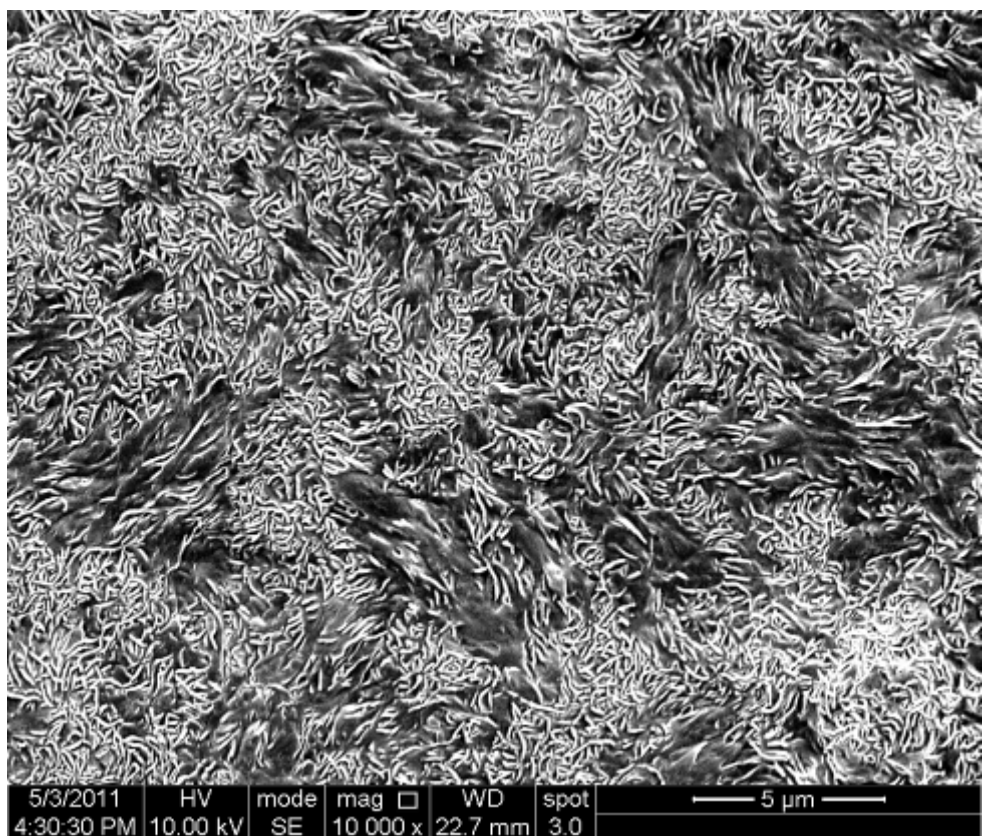
Jak je zřejmé ze snímků uvedených níže, SEM metoda není pro studium odhalené nadmolekulární struktury semikrystalických polymerů vhodná, zvláště u polyolefinů. Důvodem je poškození vzorku elektronovým svazkem a pokovení, které u sledovaných vzorků zakrylo detaily morfologie. Pro příklad je na obr. 97 uvedený SEM snímek vzorku PP TB 003 leptaný ve směsi 0 po dobu 60 min a na obr. 98 vzorek HDPE VB 33 leptaný směsí 0 po dobu 120 min. Ve srovnání se snímkem z CLSM je sférolitická struktura „zamlžená“ bez hlubších detailů radiálních lamelárních svazků u PP a prstenců u PE. U směsí PP a PLLA byla existence dvou fází rozeznatelná, ale jen stěží bylo možno rozlišit která je která a další informace již snímky neposkytly (obr. 99 a 100).

Na obr. 101 je vidět snímek cPP SPH I leptaný 40 minut ve směsi 5 a následně rozpouštěný v hexanu po dobu 10 min. Z tohoto snímku je zřejmé, že EPR fázi se vroucím hexanem podařilo částečně rozpustit. Místa po odstraněné EPR fázi se na snímku jeví jako tmavé „vyžrané“ díry, stejně jak bylo pozorováno v [55, 56].

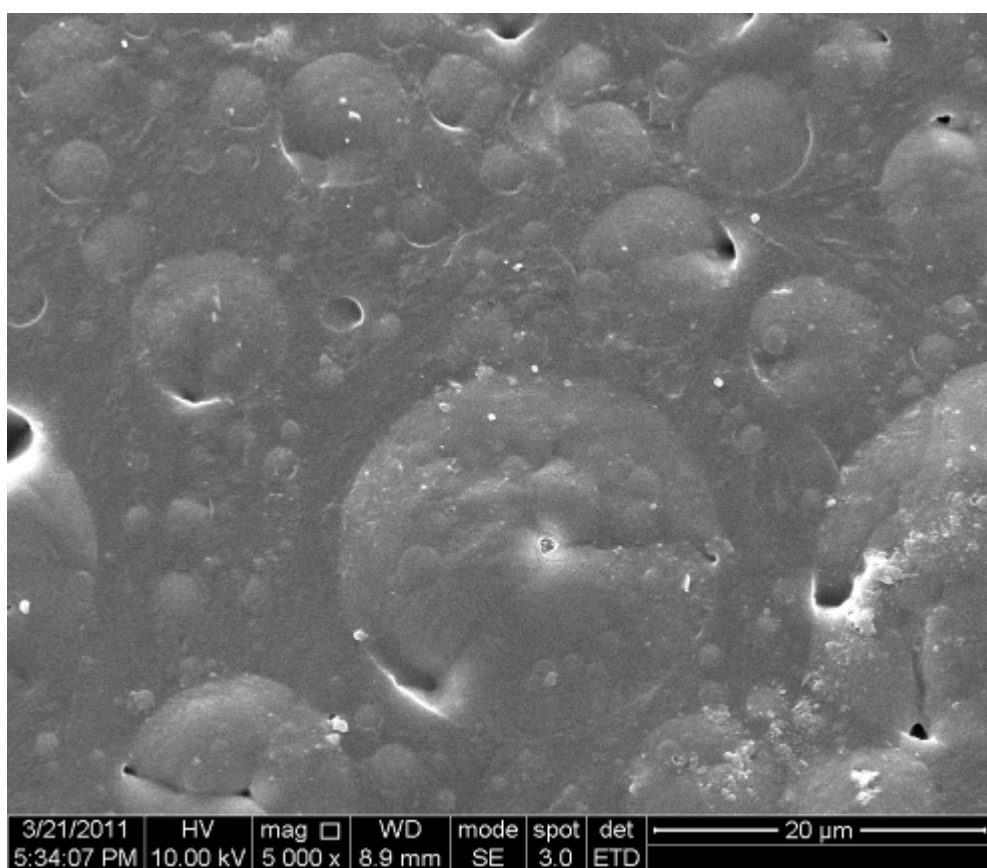
Morfologie studovaných vzorků byla nečitelná, z čehož plyne, že metoda SEM není pro studium morfologie polyolefinů vhodná. Existují však také výjimky, např. zobrazení odleptané β struktury PP v [36]. Vypovídací hodnota SEM snímků v článku je však stejná jakosnímky z CLSM získané v této práci.



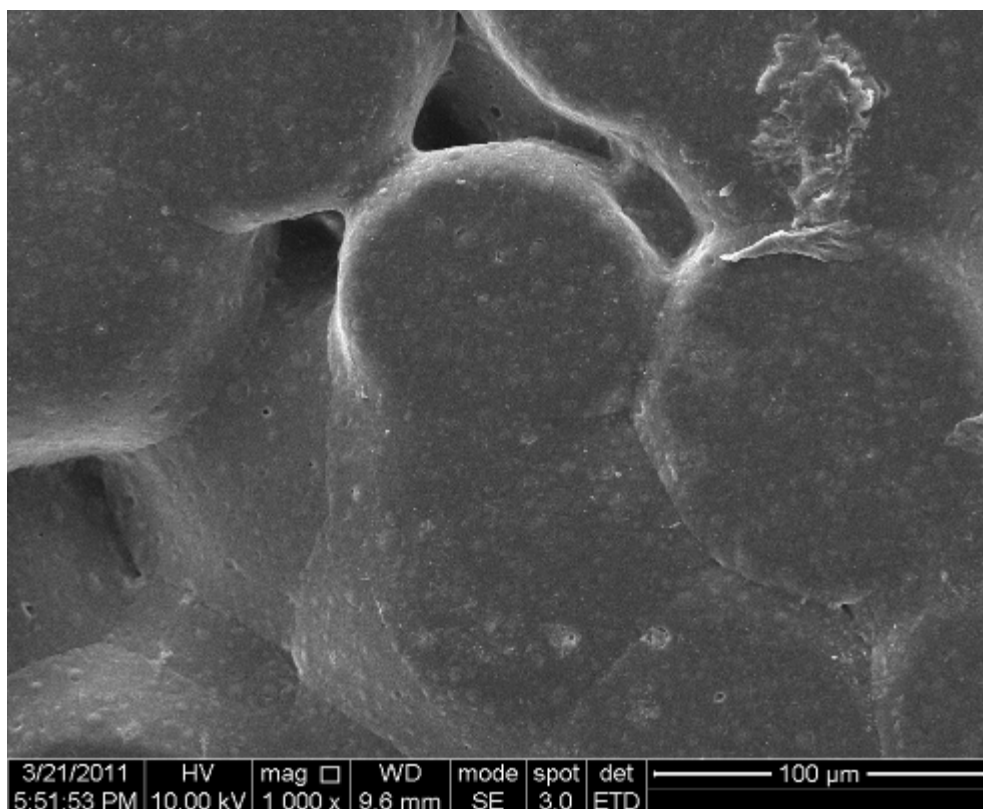
Obr. 97: Nadmolekulární struktura PP TB 003 po 60 min v leptací směsi 0; SEM



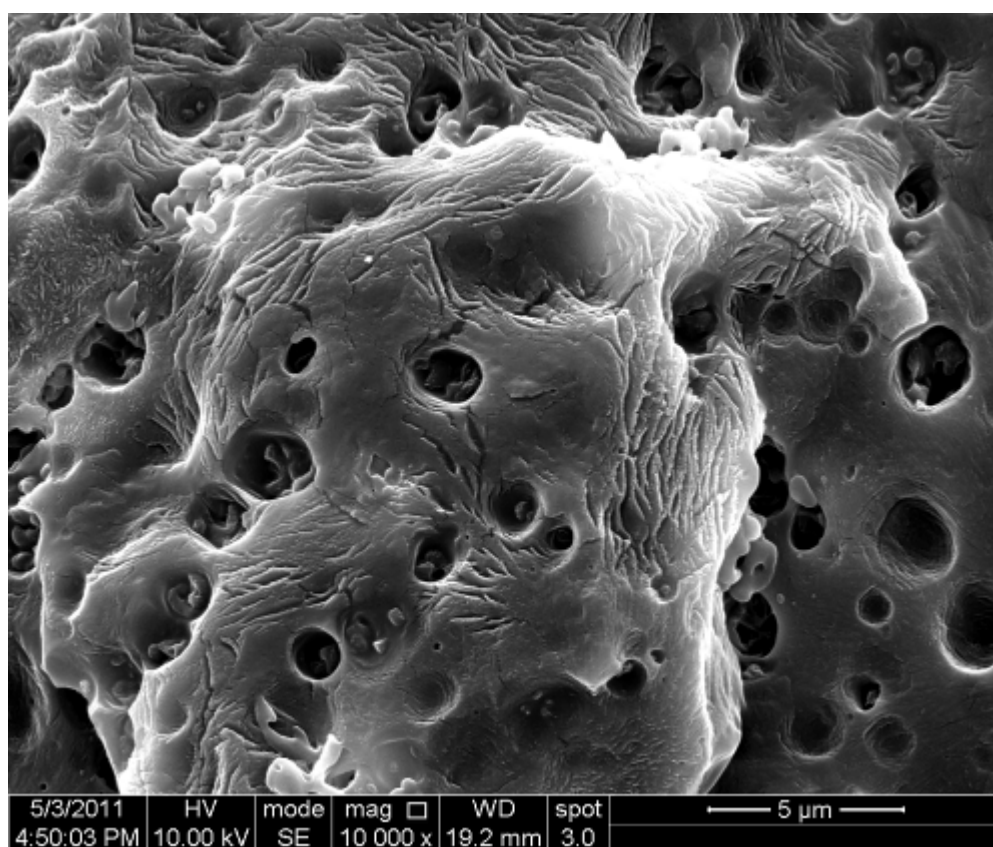
Obr. 98: Nadmolekulární struktura PE VB 33 po 120 min v leptací směsi 0; SEM



Obr. 99: Nadmolekulární struktura směsi iPP-PLLA (50-50-0) rekrystalizované za podmínek E (160 °C); SEM



Obr. 100: Nadmolekulární struktura směsi iPP-PLLA (75-25-0) rekrystalizované za podmínek F (165 °C); SEM



Obr. 101: Nadmolekulární struktura SPH I leptaného 40 min ve směsi 5 a následně rozpouštěného v hexanu 10 min; SEM

4 ZÁVĚR

V této práci byla nadmolekulární struktura polyetylenu, polypropylenu, jejich kopolymerů a směsí pozorována přímo pomocí CLSM a SEM a nepřímo byla zhodnocena pomocí DSC. Nadmolekulární struktura byla odkryta oxidačním leptáním směsmi minerálních kyselin s manganistanem draselným a procesem rekrytalizace. Odstranění amorfní fáze a zviditelnění uspořádané struktury pomocí rozpouštědel (dichlormethan, toluen, xylen, hexan) bylo za daných podmínek neúčinné. Účinně byla nadmolekulární struktura odkryta leptáním u vzorků lisovaných; u vzorků vstřikovaných se struktura podařila odkrýt pouze částečně na lomových plochách a to pouze ve středu lomových ploch.

U všech vzorků homopolymerů iPP byla sférolitická struktura odkryta procesem leptání velmi dobře a to už po 10–30 min, přičemž po 60 min už došlo k přepleptání (mizení středů sférolitů a celkové snížení jemnosti odleptání). U tří typů PP byla pozorována β struktura. Z použitých šesti typů leptacích směsí se ukázalo, že záměna kyseliny dusičné za orthofosforečnou (dále kyselina sírová, manganistan draselný, popřípadě voda) poskytuje odkrytou strukturu s velmi jemnými radiálními svazky lamel a 2D CLSM snímek povrchu se jeví jako prostorový. Tato jemná sférolitická struktura byla poprvé pozorována účinkem par u všech leptacích směsí kromě té, která obsahovala nadbytek kyseliny orthofosforečné. U směsí s touto kyselinou byl odleptaný povrch hrubý a rovinný, přičemž se zvyšujícím se obsahem kyseliny sírové (nadbytek) byla sférolitická struktura jemnější. Jedinou výjimkou ve směsích s obsahem kyseliny orthofosforečné byla ta, kde byla přítomna v nadbytku kyselina sírová a voda ve větším množství; páry směsi byly neúčinné, ale sférolitická struktura byla stejně jemná jako u směsí s kyselinou dusičnou.

U vzorků HDPE byla odkryta prstencová sférolitická struktura směsí s kyselinou orthofosforečnou jak u vzorků s nižší tak vysokou krystalinitou. U vzorku LDPE s vysokou krystalinitou byla značně účinnější směs s kyselinou dusičnou.

EPR fáze kopolymerů PP byla částečně rozpuštěna vroucím hexanem, což prokázaly CLSM snímky a potvrdily SEM snímky.

Rekrytalizační teploty 130 a 140 °C byly pro odkrytí nadmolekulární struktury nedostačující jak pro čisté složky, tak pro směsi iPP-PPLA. Výjimkou byl čistý PLLA, na jehož povrchu byla po teplotě 130 °C zjevná do jisté míry uspořádaná struktura; důvodem byl krystalický podíl vzniklá během studené krystalizace při cca 111 °C. Při vyšších teplotách (160, 165, 170 a 200 °C) ke zřetelnému odkrytí nadmolekulární struktury došlo. Důvodem byl proces tání PP i PLLA. Povrch sférolitů lisovaného a vstřikovaného vzorku PP se mírně lišil v jemnosti radiálních lamel. Velikost sférolitů byla srovnatelná. Z pozorování morfologie rekrytalizovaných směsí je zřejmé, že v tavenině došlo k dispergaci fází. Roli kompatibilizátotu není snadné osvětlit, ale zdá se, že ovlivňuje především krystalizaci PLLA, ale i vnitřní uspořádání lamel v PP, jak ukázalo DSC.

Ukázalo se, že morfologická pozorování jsou v souladu s DSC měřením. Nositelem morfologické informace DSC je stupeň krystalinity a tvar endotermické odezvy [57], která poskytuje informaci o velikosti krystalických oblastí, které nelze získat pomocí CLSM. Stejně tak strukturní změny malého rozsahu, jakým je např. snížení délky řetězců po opakované extruzi bylo možné postihnout pouze pomocí DSC. Ani jedna z metod není absolutní, ale společně se velmi dobře doplňují a podávají celistvější informaci o nadmolekulární struktuře s tím, že DSC už poskytuje základní informace o molekulární struktuře. Mikroskopická pozorování prokázala, že pro vysoce krystalické vzorky stačí pro odkrytí uspořádané struktury kratší doby leptání, s ohledem na složení leptací směsí a podmínky rekrytalizace, protože

obsahují nízký podíl amorfnní fáze. Lze konstatovat, že procesu leptání nebo jinému způsobu odhalení morfologické struktury by měla předcházet DSC analýza, která udá základní představu o uspořádanosti daného materiálu.

5 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] LEDNICKÝ, F. *Mikroskopie a morfologie polymerů. Díl 1. Mikroskopie polymerů a preparační techniky*. 1. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009. 71 s. ISBN 978-80-7372-486-3.
- [2] EHRENSTEIN, G. W. *Polymeric Materials: Structure - Properties - Application*. Munich: Hanser, 2001. 277 s. ISBN 3-446-21461-5.
- [3] CLARKE, A. R., EBERHARDT, C. N. *Microscopy Techniques for Materials Science*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2002. 424 s. ISBN 1 85573 5873.
- [4] MEISSNER, B.; ZILVAR, V. *Fyzika polymerů: Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. 1. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, n.p., 1987. 308 s.
- [5] LEDNICKÝ, F. *Mikroskopie a morfologie polymerů. Díl 2. Morfologie polymerů*. 1. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009. 97 s. ISBN 978-80-7372-489-0.
- [6] MARTINOVÁ, L. *Technická univerzita textilní v Liberci* [online]. 2008 [cit. 2008]. Struktura polymerů. Dostupné z WWW:
<http://www.ft.vslib.cz/depart/knt/web/index2.php?option=com_docman&task=doc_view&gid=48&Itemid=36>.
- [7] BÁLKOVÁ, R. *Další mikroskopické metody*. Brno, 2009/2010. 6 s. Výukové materiály. Vysoké učení technické v Brně.
- [8] LOTZ, B. The structure and morphology of crystalline polymers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. 1997, B 131, s. 13-21.
- [9] NORTON, D. R.; KELLER, A. The spherulitic and lamellar morphology of melt-crystallized isotactic polypropylene. *Polymer*. 1985, 26, s. 704-716.
- [10] WOODWARD, A. E. *Atlas of polymer morphology*. Munich, Vienna, New York: Hanser Publishers, 1989. 531 s. ISBN 3-446-15175-3.
- [11] HILTNER, A. Structure-property relationships of polymeric solids. New York: Plenum Press, 1983. Thermoreversible gelation of crystallisable polymers and its relevance for applications, s. 278. ISBN 0-306-41461-9.
- [12] KRATOCHVÍL, B.; ŠVORČÍK, V.; VOJTĚCH, D. *Úvod do studia materiálů*. 1. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. 190 s. ISBN 80-7080-568-4.
- [13] ZOK, F.; SHINOZAKI, D. M. Environmental fatigue crack growth in spherulitic polyethylene. *Journal of Material Science*. 1994, 13, s. 940-943.
- [14] BĚHÁLEK, L. *Technická univerzita v Liberci*. [online]. 2007 [cit. 2007]. Hodnocení nadmolekulární struktury plastů. Dostupné z WWW:
<<http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/Intech/Morfologie.pdf>>.
- [15] WAL, J. van der; MULDER, J. J.; GAYMANS, R. J. Fracture of polypropylene: 2. The effect of crystallinity. *Polymer*. 1997, 39, s. 5477-5481.
- [16] BASETT, D. C. *Principles of Polymer morphology*. Cambridge: Cambridge university Press, 1981.
- [17] WOODWARD, E. A. *Understanding Polymer Morphology*. Hanser Gardner Publications, 1995. 130 s. ISBN 1-56990-141-4.
- [18] ZHOU, J. et al. Atomic force microscopy study of the lamellar growth of isotactic polypropylene. *Polymer*. 2005, 46, s. 4077-4087.
- [19] HUY, T. et al. Molecular Deformation Mechanisms of Isotactic Polypropylene in α and β Crystal Forms by FTIR Spectroscopy. *Journal of Polymer Science*. 2004, 42, s. 4478-4488.
- [20] LI, H. et al. Influence of crystallization temperature on the morphologies of isotactic polypropylene single-polymer composite. *Polymer*. 2004, 45, s. 8059-8065.

- [21] LOTZ, B. Molecular aspects of structure and morphology of isotactic. *Journal of macromolecular science*. 2002, B41, s. 685-709.
- [22] AWAYA, H. Morphology of different types of isotactic polypropylene spherulites crystallized from melt. *Polymer*. 1988, 29, s. 591-596.
- [23] MAITI, P. et al. Lamellar Thickening in Isotactic Polypropylene with High Tacticity Crystallized at High Temperature. *Molecules*. 2000, 33, s. 9069-9075.
- [24] LOTZ, B.; WITTMANN, J. C. The molecular origin of lamellar branching in the α (monoclinic) form of isotactic polypropylene. *Journal of Polymer Science*. 1986, 24, s. 1541-1558.
- [25] OLLEY, R. H.; BASSETT, D. C. An improved permanganic etchant for polyolefines. *Polymer*. 1982, 23, s. 1707-1710.
- [26] SHAHIN, M. M.; OLLEY, R. H.; BLISSETT, M. J. Refinement of Etching Techniques to Reveal Lamellar Profiles in Polyethylene Banded Spherulites. *Journal of Polymer Science*. 1999, 37, s. 2279-2286.
- [27] SUN, J., et al. Study on crystalline morphology of poly(L-lactide)-poly(ethylene glycol) diblock copolymer. *Polymer*. 2004, 45, s. 5969-5977.
- [28] KRIKORIAN, V.; POCHAN, D. J. Crystallization Behavior of Poly(L-lactic acid) Nanocomposites: Nucleation and Growth Probed by Infrared Spectroscopy. *Macromolecules*. 2005, 38, s. 6520-6527.
- [29] BHATLA, A.; YAO, Y. J. Effect of Laser Surface Modification on the Crystallinity of Poly (L-Lactic Acid). Odesláno k publikaci v ASME J. of Manufacturing Science and Engineering. 38 s.
- [30] HE, Y., et al. Morphology and Melt Crystallization of Poly(L-lactide) Obtained by Ring Opening Polymerization of L-lactide With Zinc Catalyst. *Polymer engineering and science*. 2006, s. 1583-1589.
- [31] NAMPOOTHIRI, K. M.; NAIR, N. R.; JOHN, R. P. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology*. 2010, 101, s. 8493-8501.
- [32] CHANG, L.; WOO, E. M. Effects of molten poly(3-hydroxybutyrate) on crystalline morphology in stereocomplex of poly(L-lactic acid) with poly(D-lactic acid). *Polymer*. 2011, 52, s. 68-76.
- [33] SAWYER, C. Linda, GRUBB, T. David., MEYERS, F. Gregory. *Polymer Microscopy*. 3. vyd. New York: Springer, 2008, 540 s. ISBN 978-0-387-72627-4.
- [34] FREEDMAN, A. M., et al. On quantitative permanganic etching. *Polymer*. 1985, 27, s. 1163-1169.
- [35] HE, Y., et al. DSC analysis of isothermal melt-crystallization, glass transition and melting behavior of poly(L-lactide) with different molecular weights. *European Polymer Journal*. 2007, 43, s. 4431-4439.
- [36] VÝCHOPŇOVÁ, J.; ČERMÁK, R.; OBADAL, M. Morphology Variations of Polypropylene. *Modern Research and Educational Topics in Microscopy*, 2007, s. 704-712.
- [37] PARKER, J. A.; BASSETT, D. C.; OLLEY, R. H. On high pressure crystallization and the characterization of linear low-density polyethylenes. *Polymer*. 1994, 35, s. 4140-4145.
- [38] Úvod do mineralogie [online]. 2002 [cit. c2002]. Rekrystalizace. Dostupné z WWW: <http://www.museum.mineral.cz/mineraly/ucebnice/genet_min/g_18.php>.
- [39] TIGANIS, B. E.; SHANKS, R. A.; LONG, Y. Effects of Processing on the Microstructure, Melting Behavior, and Equilibrium Melting Temperature of Polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*. 1996, 59, s. 663-671.
- [40] FILLON, B., et al. Self-Nucleation and Recrystallization of Polymers, Isotactic Polypropylene, β Phase: β - α Conversion and β - α Growth Transitions. *Journal of Polymer Science*. 1993, 31, s. 1407-1424.

- [41] LOTZ, B. α and β phases of isotactic polypropylene: a case of growth kinetics Iphase reentrancy in polymer crystallization. *Polymer*. 1998, 39, s. 4561-4567.
- [42] ZHOU, H.; WILKES, G. L. Comparison of lamellar thickness and its distribution determined from d.s.c., SAXS, TEM and AFM for high-density polyethylene films having a stacked lamellar morphology. *Polymer*. 1997, 38, s. 5735-5747.
- [43] GALESKI, A.; PRACELLA, M.; MARTUSCELLI, E. Polypropylene spherulite morphology and growth Rate changes in blends with low-density polyethylene. *Journal of Polymer Science*. 1984, 22, s. 739-747.
- [44] FILLON, B., et al. Self-nucleation and recrystallization of isotactic polypropylene (α -phase) investigated by differential scanning calorimetry. *Journal of Polymer Science*. 1993, 31, s. 1383-1393.
- [45] PTÁČEK, Luděk a kolektiv. *Nauka o materiálu I*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, s.r.o., 2001. 505 s. ISBN 80-7204-193-2.
- [46] POKORNÝ, Pavel. *Světelná mikroskopie a její aplikace*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010, 54 stran. Vedoucí bakalářské práce Ing. Martin Lošťák.
- [47] CLAXTON, N. S.; FELLERS, T. J.; DAVIDSON, M. W. Laser scanning confocal microscopy. *The Florida State University*. 37 s.
- [48] Wikipedia, the free encyclopedia [online]. 2011 [cit. 2011]. Wikipedia. Dostupné z WWW: <http://en.wikipedia.org/wiki/Confocal_laser_scanning_microscopy>.
- [49] ČUDEK, P. MDME – Elektronová mikroskopie [online]. 2007. 13 s. Semestrální práce. Vysoké učení technické v Brně, FEKT . Dostupné z WWW: <<http://jaja.kn.vutbr.cz/~cudek2/MDME/Elektronova%20mikroskopie.pdf>>.
- [50] EHRENSTEIN, G. W.; RIEDEL, G.; TRAWIEL, P. *Thermal analysis of plastics : theory and practice*. Germany : Hanser Gardner Publications, 2004. 368 s. ISBN 1-56990-362-X.
- [51] GRELLMANN, W. *Polymer testing*. Germany: Hanser Gardner Pubns, 2007. 700 s. ISBN 978-1-56990-410-7.
- [52] ZHANG, G., et al. Morphology, crystallization and melting behaviors of isotactic polypropylene/high density polyethylene blend: effect of the addition of short carbon fiber. *Journal of Material Science*. 2000, 35, s. 673-683.
- [53] SHUAI, X. et al. Miscibility and Phase Structure of Binary Blends of Poly(L-lactide) and Poly(vinyl alcohol). *Journal of Applied Polymer Science*. 2000, 81, s. 762-772.
- [54] ZHANG, G., et al. Miscibility and Phase Structure of Binary Blends of Polylactide and Poly(vinylpyrrolidone). *Journal of Applied Polymer Science*. 2003, 88, s. 973-979.
- [55] TOCHÁČEK, J. et al. Processing stability of polypropylene impact-copolymer during multiple extrusion - Effect of polymerization technology. *Polymer Degradation and Stability*. 2010, 96, s. 491-498.
- [56] HOLZ, N.; GOIZUETA, G. S.; CAPIATI N. J. Linear Low-Density Polyethylene Addition to Polypropylene /Elastomer Blends: Phase Structure and Impact Properties. *Polymer engineering and science*. 1996, 36, s. 2765-2770.
- [57] FILLON, B., et al. Self-nucleation and Enhanced Nucleation of Polymers. Definition of a Convenient Calorimetric Efficiency Scale and Evaluation of Nucleating Additives in Isotactic Polypropylene (α phase). *Journal of Polymer Science*. 1993, 31, s. 1395-1405.

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

ΔH_m^0 – entalpie tání 100 % čistého polymeru
 ΔH_m – entalpie tání polymeru
 ΔH – entalpická změna
AFM – mikroskopie atomárních sil
aPMMA – ataktický polymethylmethakrylát
aPS – ataktický polystyren
Au – zlato
BK – blokový kopolymer
C – uhlík
CLSM – konfokální laserová rastrovací mikroskopie
 c_p – tepelná kapacita
cPP – kopolymer polypropylenu
DSC – diferenciální kompenzační kalorimetrie
EPR – etylen-propylenový kaučuk
 H_2O – voda
 H_2O_2 – peroxid vodíku
 H_2SO_4 – kyselina sírová
 H_3PO_4 – kyselina fosforečná
HDPE – vysoce hustotní polyethylen
 HNO_3 – kyselina dusičná
HP – homopolymer
HRTEM – vysoce rozlišovací transmisní elektronová mikroskopie
 CH_2Cl_2 – dichlormethan
INN – innovene
iPP – izotaktický polypropylen
IR – infračervená spektroskopie
K – kompatibilizátor
 $KMnO_4$ – manganistan draselný
LDPE – nízko hustotní polyethylen
 L_k – délka krystalitů
m – hmotnost
MFI – index toku taveniny
 N_2 – dusík
NMR-M – mikroskopie nukleární magnetické rezonance
OM – optická mikroskopie/mikroskop
PA6 – polyamid 6
PA66 – polyamid 66
PCL- polykaprolakton
PCM – fázová kontrastní mikroskopie
Pd – paladium
PE – polyetylen
PEEK – polyether ether keton
PEG – polyetylenglykol
PEG – polyetylenglykol

PET – polyetylentereftalát
 PLC – polykaprolakton
 PLLA – poly-L-laktid
 PMMA – polymethylmethakrylát
 POM – polarizační optická mikroskopie
 POM – polyoxymethylen
 PP – polypropylen
 PS – polystyren
 PTFE – polytetrafluorethylen
 PVC – polyvinylchlorid
 Q – teplo
 R_D – teplotní odpor konstantanového disku
 RLM – reflexní světelná mikroskopie
 SAM – rastrovací akustická mikroskopie
 SAXS – maloúhlový rozptyl paprsků X
 SEM – rastrovací elektronová mikroskopie
 SPH – spheripol
 sPS – syndiotaktický polystyren
 STM – rastrovací tunelová mikroskopie
 T – teplota
 T_c – teplota krystalizace
 T_{cc} – teplota studené krystalizace
 TEM – transmisní elektronová mikroskopie
 T_g – teplota skelného přechodu
 T_m – teplota tání
 T_{mPP} – teplota tání polypropylenu
 UNI – unipol
 V – celkový objem fáze
 V_a – objem amorfní fáze
 V_c – objem krystalické fáze
 v_h – rychlost ohřevu
 WAXS – širokoúhlový rozptyl paprsků X
 w_c – stupeň krystalinity
 XRD – difrakce rentgenového záření
 XRM – rentgenová mikroskopie
 α – krystalinita
 α, β, χ – označení struktury poly-L-laktidu
 $\alpha, \beta, \chi, \delta$ – označení struktury polypropylenu