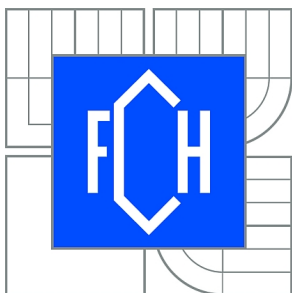




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



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

KINETIKA KRYSTALIZACE KOPOLYMERŮ PP

CRYSTALLIZATION KINETICS OF PP IMPACT COPOLYMERS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

LADISLAV KRAJČÍK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. RADKA BÁLKOVÁ, Ph.D.

BRNO 2011



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

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0544/2010	Akademický rok: 2010/2011
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Ladislav Krajčík	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce	Ing. Radka Bálková, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Kinetika krystalizace kopolymerů PP

Zadání bakalářské práce:

Získat údaje o vlivu násobné extruze na kinetiku krystalizace ICPP.

Termín odevzdání bakalářské práce: 6.5.2011

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

Ladislav Krajčík
Student(ka)

Ing. Radka Bálková, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2011

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

V této bakalářské práci byla změřena kinetika krystalizace tří kopolymerů PP s ethylén-propylénovým kaučukem po násobné extruzi a to ze závislosti růstu průměru sférolitů na čas pomocí polarizačního optického mikroskopu (POM). Izotermní krystalizace z taveniny byla provedena při třech teplotách (135, 140 a 150 °C). Rychlost krystalizace klesala s teplotou u všech vzorků, přičemž se lišila mezi jednotlivými vzorky s největší pravděpodobností z důvodu odlišné struktury (různé polymerační technologie). Třetí extruze ve srovnání s první rychlost krystalizace více méně neovlivnila. Pomocí zpoždovací sádrovcové destičky byl určen typ sférolitů a byla rozlišena α a β struktura PP. U dlouhodobě pozorovaných vzorků při 135 °C bylo v blízkosti taveniny pozorováno zpevňování lamel.

ABSTRACT

In this bachelor thesis, the kinetics of crystallization was studied for three PP copolymers with ethylene-propylene rubber after multiple extrusion. The crystallization rate was determined from the diameter growth of spherulites with time. The growth was observed in-situ by polarizing optical microscope (POM). Isothermal melt-crystallization was investigated at three temperatures (135, 140 and 150 °C). The crystallization rate decreased with temperature for all samples and varied among particular samples the most likely due to the different structure (different polymerization technology). The third extrusion has not affected the crystallization rate compared with the first one. The α and β structure of PP was distinguished with help of the first order retardation plate together with determination of the types of spherulites. The lamellar thickening near the border of melt was observed for all samples that crystallized at 135 °C for a long time.

Klíčové slova: kopolymer polypropylénu, etylén-propylénový kaučuk (EPR), násobná extruze, sférolit, morfologie, optický polarizační mikroskop, rychlost krystalizace

Key words: polypropylene copolymer, ethylene-propylene rubber (EPR), multiple extrusion, spherulite, morphology, optical polarizing microscope, crystallization rate

KRAJČÍK, L. *Kinetika krystalizace kopolymerů PP*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 57 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Radka Bálková, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

Rád bych poděkoval vedoucí své bakalářské práce Ing. Radce Bálkové Ph.D.
za trpělivost a odborné vedení v průběhu celé práce.

OBSAH

1. Úvod.....	6
2. Teoretická část.....	7
2.1. Kopolymery.....	7
2.1.1. Významné kopolymery	8
2.1.1.1. Blokované kopolymery	9
2.1.1.2. Roubované kopolymery.....	9
2.2. Morfologie polymerů.....	9
2.2.1. Amorfny polymery	11
2.2.2. Semikrystalické polymery	11
2.2.3. Nadmolekulární struktura polypropylenu.....	13
2.3. Krystalizace polymerů.....	15
2.3.1. Studium kinetiky krystalizace	16
2.3.2. Studium krystalizace za pomoci POM	16
2.3.3. Studium krystalizace pomocí DSC.....	16
2.3.4. Základy POM a DSC	17
3. Experimentální část	19
3.1. Materiál.....	19
3.2. Příprava vzorků	19
3.3. Sledování krystalizačního procesu	21
4. Výsledky.....	23
4.1. Zhodnocení rychlosti izotermní krystalizace kopolymerů	23
4.1.1. Rychlost růstu sférolitů jednoho vzorku.....	23
4.1.2. Rychlost růstu sférolitů v závislosti na teplotě.....	24
4.2. Zhodnocení morfologie růstu sférolitů	27
5. Závěr.....	53
6. Seznam použitých zdrojů	54
7. Seznam použitých zkratk a symbolů	56
Použité zkratky	56
Použité symboly	57

1. Úvod

V historii se odehrálo mnoho významných dob, které jsou pro lidstvo milníky. Tyto doby jsou doba kamenná, bronzová a železná. Každá doba dodala lidstvu nové objevy, nové materiály. Není tomu jinak ani v současnosti, akorát se změnily materiály. V dnešní době jsou nejvyužívanějším materiálem polymery. Bez nich by se život na zemi už nedal ani představit. Rozšířily se kvůli jejím dobrým fyzikálním a mechanickým vlastnostem a také kvůli nízkým nákladům na výrobu. Kromě homopolymerů jsou ale v praxi velice rozšířené polymerní směsi a kompozity, které tak byly ušité na míru požadovaným aplikacím. Mezi ně taky patří rázuvzdorné kopolymery polypropylénu, často užívané v automobilovém průmyslu.

Všechny materiály musí splňovat jistá kritéria, aby mohly být využitelné v praxi. Jsou to jejich vlastnosti a ty jsou dány strukturou. Struktura se může měnit na základě prostředí, což se pak odráží na změně vlastností. Studium struktury materiálů je tedy důležité pro pochopení vlastností a jejich změnu. Vlastnosti polymerů mimo jiné velmi závisí na procesních podmínkách jejich zpracování. V současné době oblast zpracování polymerů však musí pokrývat také požadavky recyklace již použitých materiálů. Z tohoto důvodu je velice důležité poznat vliv opakovaného zpracování na výsledné vlastnosti polymerů a jejich strukturu.

Strukturu polymerů lze studovat ze čtyř různých hledisek: atomární, molekulární, nadmolekulární a makroskopické. K pochopení makroskopických vlastností polymerů značně přispělo studium nadmolekulární struktury. U semikrystalických polymerů jsou vlastnosti dány podílem amorfní a krystalické fáze. Uspořádané strukturní útvary lze studovat přímo mikroskopickými metodami a nepřímo metodami diferenční kompenzační kalorimetrie a difrakcí rentgenova záření.

Škála používaných mikroskopů je široká. Mezi nejjednodušší ale dostatečné patří světelná mikroskopie, která se dočkala mnoha vylepšení. K záznamu pozorovaných objektů využívá digitální fotoaparát nebo kameru, které jsou propojeny s počítačem. Tímto způsobem je možné sledovat změny struktury polymerů „živě“, in-situ, a studovat tak kinetiku krystalizace. Pro detailnější pozorování struktur polymerů se využívají i jiné mikroskopy jako např. konfokální laserový rastrovací mikroskop (CLSM), transmisní elektronový mikroskop (TEM), elektronový rastrovací mikroskop (SEM) a mikroskop s rastrovací sondou (SPM).

V této práci byla studována kinetika krystalizace tří typů rázuvzdorných kopolymerů polypropylénu (PP) po třetí extruzi spolu se studiem morfologie sférolitické struktury a to přímo pod optickým polarizačním mikroskopem.

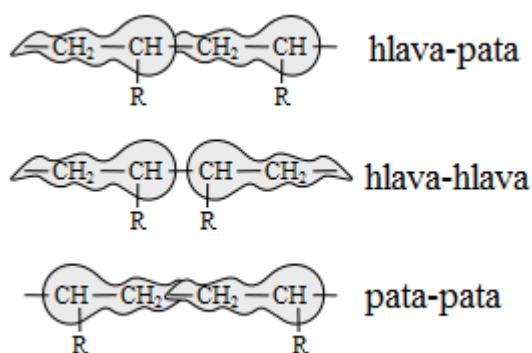
2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Kopolymery

Kopolymerem se nazývá polymer, který vznikl reakcí dvou nebo více druhů monomerů na rozdíl od směsí (blendů), které vznikají promísením dvou a více roztavených polymerů [1]. Kopolymer, který vznikl ze dvou druhů monomerů, se nazývá *bipolymer*, ze tří *terpolymer* a ze čtyř *kvaterpolymer*. Kopolymery mají značně vyšší rozsah využitelnosti v praxi než homopolymery a to je důvod proč vznikly. Cílem byla modifikace fyzikálních a chemických vlastností s ohledem na aplikace, proto se kopolymery označují jako polymery „šité na míru“.

Pro popis kopolymerů je důležité *sekvenční uspořádání* (obr. 1), které popisuje pořadí a vzájemnou orientaci merů podél makromolekulárního řetězce (MŘ). Znamé jsou tři sekvenční typy: (i) *hlava-pata*, (ii) *hlava-hlava* a (iii) *pata-pata*. Podle sekvenčního typu kopolymerního řetězce se kopolymery dělí na: (i) *alternující* (obr. 2.1), obsahují dva druhy merů, které se pravidelně střídají, (ii) *periodické* (obr. 2.2), obsahují mery dvou a více druhů, které se periodicky střídají, (iii) *blokové* (obr. 2.3), které jsou složené ze dvou a více homopolymerních bloků spojených chemickou vazbou, (iv) *statistické* (obr. 2.4), kde jsou mery různých druhů distribuovány v souladu se zákony matematické statistiky, nejčastěji Markovovy, (v) *náhodné* (obr. 2.5), s distribuční sekvencí řízenou Bernoulliho statistikou a (vi) *roubované* (obr. 2.6), mající na lineárním MŘ navázané boční větve ze strukturně odlišných merů. V některých případech ale nelze sekvenční strukturu přesně specifikovat, jako je tomu u diblokového kopolymeru α -methylstyrenu s isoprenem [1], kdy hovoříme o nespecifikovaném kopolymeru s libovolnou strukturou.

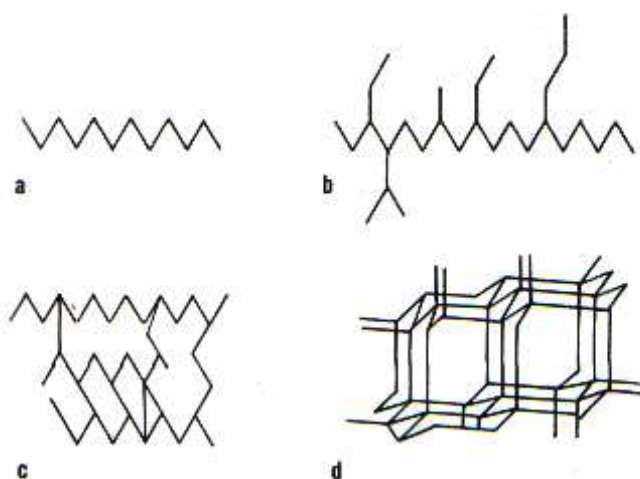
Z geometrického hlediska daného vazností monomerních jednotek (MJ) tak mohou být kopolymery pouze lineární (obr. 3a) a rozvětvené (obr. 3b). K síťování, ať už plošnému (obr. 3c) nebo prostorovému (obr. 3d) nedochází.



Obr. 1: Sekvenční uspořádání makromolekulárních řetězců



Obr. 2: Sekvenční typy kopolymerních řetězců



Obr. 3: Geometrické typy makromolekulárních řetězců

2.1.1. Významné kopolymery

V praxi se nejčastěji využívají blokové a roubované kopolymery pro velmi dobré fyzikální vlastnosti. Výjimkou ale není využití statistického kopolymery, kterým je např. nitrilový kaučuk vhodný pro různá těsnění a benzinové hadice, periodického kopolymery, např. formaldehydu a oxiranu nebo náhodného kopolymery, jehož zástupcem je kopolymer etenu s vinylacetátem používaný jako aditivum v taveninách (hot-melting additives).

2.1.1.1. Blokované kopolymery

Blokované polymery se obvykle připravují dvěma způsoby, buď řetězovými reakcemi v živých polymerizačních soustavách, nebo kondenzacemi polymerů s reaktivními koncovými skupinami. U živých řetězových reakcí je rovnováha monomer-polymer posunuta ve prospěch polymeru. Touto metodou lze teoreticky připravit kopolymery s libovolným počtem bloků. V praxi to ale neplatí, protože žádný monomer není „čistý“. Všechny monomery obsahují malé množství nečistot, které deaktivují jisté frakce růstových center, z čehož vznikají kopolymery s menším počtem bloků. Jelikož tyto frakce nelze oddělit od konečného produktu, klesá s počtem bloků strukturní i délková uniformita makromolekulárního (MM) blokovaného kopolymeru. Významným blokovým kopolymerem je etylén-propylenový kaučuk (EPR), který se mísí s polypropylénem (PP) za vzniku rázuvzdorného materiálu použitelného v širokém rozsahu teplot; vyrábí se z něho např. nárazníky pro auta [2].

2.1.1.2. Roubované kopolymery

Roubované kopolymery se nejčastěji připravují řetězovou polymerizací monomerů na aktivních centrech nebo navazováním hotových hemipolymerních nebo polymerních řetězců s reaktivními funkčními skupinami. Druhým způsobem se připravují např. kompatibilizátory pro slitiny poly(ϵ -kaprolaktamu) s polystyrénem a s polyoxyfenylenem; první způsob se využívá např. pro roubování celulosy a syntézu terpolymeru akrylonitril-butadien-styrenu (ABS). Důvodem je nízká citlivost radikálových růstových center na nečistoty. Celulóza se roubuje z důvodu vzniku buď silně hydrofilního ve vodě rozpustného, nebo naopak tvrdšího a hydrofobnějšího materiálu. ABS je houževnatý termoplast kombinující vlastnosti viskoelastického kaučukového polybutadienu a sklovitého kopolymeru styrénu a akrylonitrilu. V praxi se využívá např. pro exteriérové díly v automobilovém průmyslu.

2.2. Morfologie polymerů

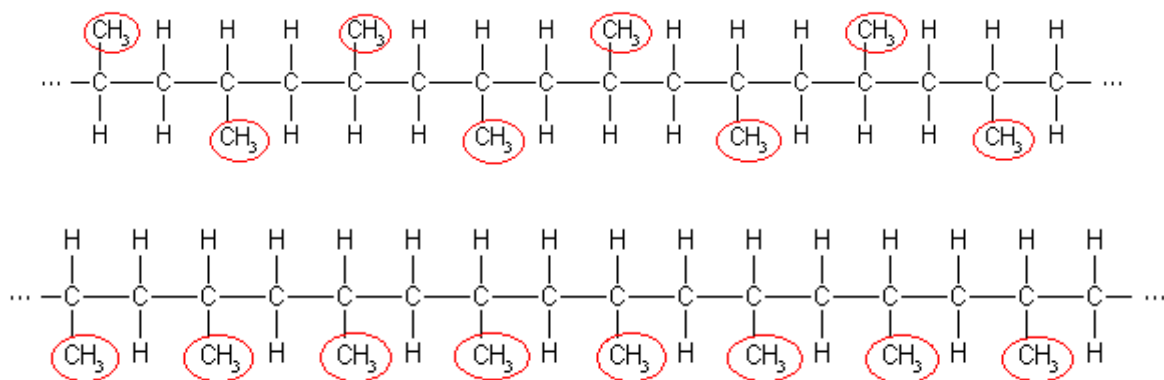
Slovo morfologie lze obecně definovat jako studium struktury nebo nauku o struktuře, tvaru či formách. Strukturu polymerů je možné popsat ze čtyř různých hledisek [1]: (i) *kovalentní* struktura shrnuje základní informace o chemické stavbě MŘ, (ii) *konfigurační* struktura popisuje uspořádání substituentů na centrech konfigurační izomerie MM, jestli jsou v nich tato přítomná, (iii) *konformační* struktura popisuje izomerii podmíněnou rotacemi částí MM kolem jednoduchých vazeb a (iv) *nadmolekulární struktura* udává uspořádání MM v prostoru polymerních těles.

Kovalentní struktura je synonymem struktury chemické, konfigurační a konformační struktura popisuje strukturu molekulární, tedy tvar, délku a distribuci MM včetně druhu a délky větví.

Konfigurace je určena chemickým vázáním merů, přičemž na základě odlišného prostorového uspořádání MJ rozlišujeme MM řetězce (i) *isotaktické*, konfigurace všech prochirálních center je shodná (obr. 4; příklad je uveden pro polypropylén),

(ii) *syndiotaktické*, relativní konfigurace prochirálních center se pravidelně střídají (obr. 4) a *ataktické*, kde relativní konfigurace prochirálních center je distribuovaná náhodně.

Na základě úhlu natočení (torzní úhel) části MM se rozlišují čtyři konformační formy: *cis*, *trans*, *gauche +*, *gauche -*.

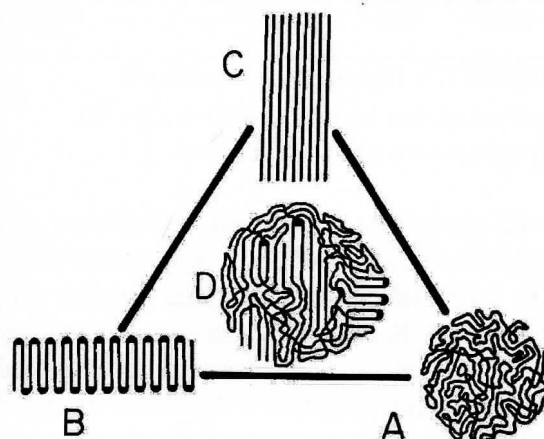


Obr. 4: Syndiotaktická (nahore) a izotaktická (dole) struktura PP

Pojem „morfologie polymerů“ poprvé zavedl A. Keller kolem roku 1961. V dnešní době je tento pojem synonymem pro nadmolekulární strukturu, která je řádově vyšší než atomární či molekulová struktura, a popisuje uspořádání molekul a MM v prostoru. Jedná se o samostatné odvětví polymerní vědy, která není omezena pouze na studium polymerů schopných krystalizace, ale zabývá se také orientačními efekty, rozložením fází ve vícetříčkových vícefázových polymerních materiálech a mechanismy vzniku těchto materiálů.

Uspořádání makromolekul v prostoru může být náhodné, částečně pravidelné nebo v některých případech téměř pravidelné. Na základě uspořádání se rozlišuje nadmolekulární struktura *amorfní*, *krystalická* a *semikrystalická*. U polymerních semikrystalických struktur rozlišujeme tyto uspořádané útvary: lamela, vlákno, klubko (globule), sférolit a shish-kebab.

Na obr. 5 jsou znázorněny základní možnosti uspořádání polymerního řetězce [3]. Navzájem propletené řetězce bez jakéhokoli uspořádání tvoří neuspořádaná klubka (A). Tento strukturní útvar se vyskytuje v roztoku, v tavenině a v amorfním stavu pod teplotou skelného přechodu (T_g). Lineární řetězce a řetězce s nízkým stupněm rozvětvení nebo malými bočními skupinami se mohou za vhodných podmínek skládat do krystalu (B) nebo je možné je napřímít (C). Výsledkem krystalizačního procesu z taveniny je však tvorba krystalitů s různě dokonalými uspořádanými oblastmi, které jsou oddělené amorfními částmi (D).



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

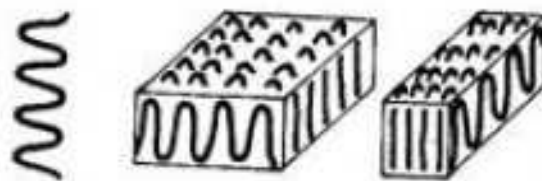
2.2.1. Amorfní polymery

Amorfní polymery jsou charakteristické tím, že nevykazují difrakci záření X tak jako krystalické materiály a nevykazují termodynamický přechod prvního řádu příslušející tání. Polymery, které nejsou schopné krystalizovat, se tedy nacházejí v amorfním stavu. Polymery, které jsou schopné krystalizovat, se ale v amorfním stavu vyskytují v tavenině, tedy nad teplotou tání nebo pod T_g po prudkém ochlazení, kdy řetězce nemají „čas“ k tomu, aby se uspořádaly.

Polymerní klubko představuje základní útvar amorfní struktury. Skládá se ze vzájemně propletených MM; klubka se také navzájem prolínají. Jedná se o energeticky nejvýhodnější makromolekulární útvar. Určitý stupeň orientace ale pozorujeme také u amorfního polymeru, kde existuje uspořádání na velmi krátkou vzdálenost, tedy nejpravděpodobnější vzdálenost mezi sousedními atomy (vazebná vzdálenost), vzdálenost k nejbližšímu sousedu v polymerním řetězci a vzdálenost sousedních řetězců při jejich nejtěsnějším přiblížení [4].

2.2.2. Semikrystalické polymery

Makromolekula bez dlouhých postraních větví a objemných bočních skupin se do určité míry za vhodných podmínek může uspořádat. Vhodné podmínky pro její uspořádávání (krystalizaci) představuje roztok, kde je relativně malá koncentrace MM. Dlouhé řetězce se mají tendenci uspořádat paralelně, přičemž se vždy po určité délce ohýbají (skládají) a vzniká *lamela*. Jedná se o trojrozměrný destičkovitý útvar (obr. 6) s tloušťkou 10–15 nm a šířkou kolem 1 μm . Počet monomerních jednotek na jeden sklad se značně liší dle složení základního řetězce a teploty krystalizace.



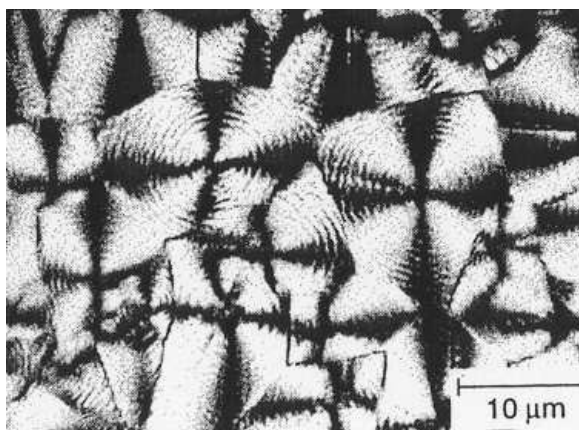
Obr. 6: Schéma skládaných řetězců tvořící lamely [5]

Lineární MM lze v oblasti měknutí, ale i při nižších teplotách, napřímit a paralelně orientovat. Děje se tak při procesu zvlákňování (dloužení, většinou z taveniny) a výsledným strukturním útvarem je *vlákno* složené z fibril MM. Paralelní uspořádání řetězců není dokonalé a je nutné ho stabilizovat (většinou tepelně), jinak se vlákno smrští.

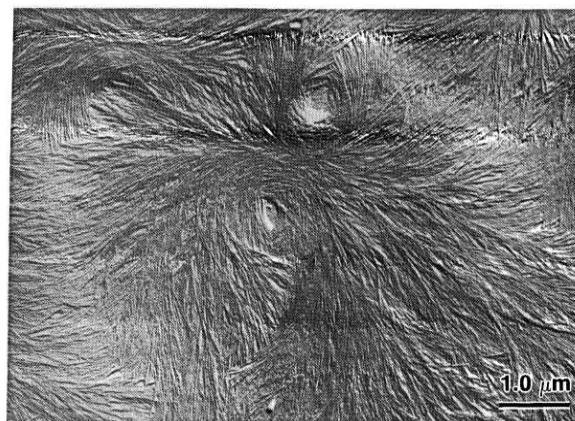
Při běžném chlazení výrobků tvarovaných z taveniny, ve které se polymerní řetězce vyskytují ve formě klubek, nejsou vhodné podmínky pro vznik destičkovitých lamel a řetězce se přednostně skládají do lamelárních útvarů, kterými je *sférolit*, *dendritický sférolit* a *shish-kebab*.

Sférolit je centrálně symetrický strukturní útvar o průměru cca 0,1–1 mm rostoucí ze zárodku. Struktura zárodků, počet zárodků a rychlost jejich vzniku řídí nadmolekulární strukturu a vlastnosti výsledného polymeru.

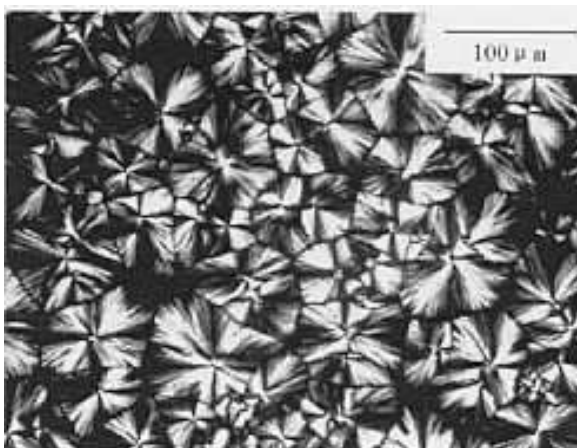
Sférolit je základním strukturním útvarem semikrystalických polymerů. Do této struktury se skládají řetězce izotaktický polypropylén, iPP, vysokohustotní polyetylén, HDPE (obr. 7), polyamid 6, PA6 (obr. 8), polyetylén-tereftalát, PET, polyetheretherketon, PEEK, izotaktický polystyrén, iPS [6], poly(L-laktid), PLLA (obr. 9, 10), a jistě další. Sférolitická struktura se nejčastěji sleduje pomocí polarizačního optického mikroskopu (POM) při krystalizaci z taveniny, pro některé polymery se využívá SEM [4, 7, 8]. Lamelární struktura se zobrazuje pomocí TEM [4, 6, 9] popřípadě mikroskopie atomárních sil (AFM) [10, 11]. POM snímky sférolitů PE lze nalézt v [4, 12], snímky PLLA v [7] a snímky kopolymerů PLLA-*b*-PEG v [10].



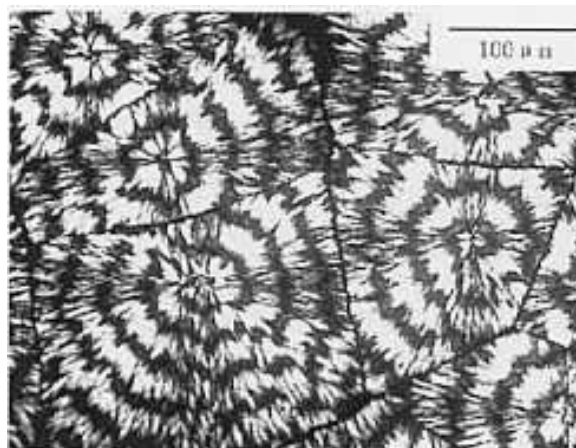
Obr. 7: Prstencové sférolity PE, POM [4]



Obr. 8: Replika sférolitů PA6, SEM [12]



Obr. 9: Sfěrolity PLLA, POM [10]



Obr. 10: Sfěrolity dvoublokového kopolymeru PLLA-PEG, POM [10]

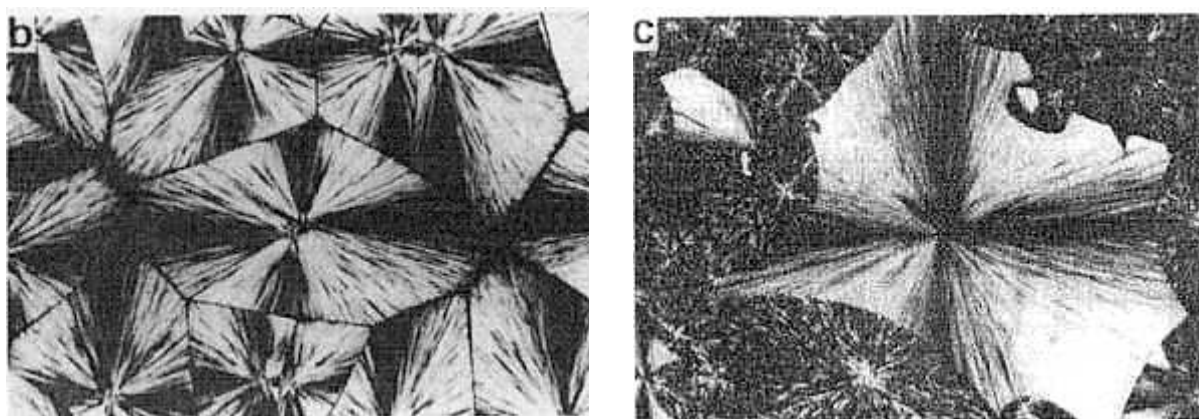
2.2.3. Nadmolekulární struktura polypropylenů

Polypropylen je semikrystalický plast. V praxi se nejvíce využívá iPP, který je z morfologického hlediska velmi zajímavý, protože vytváří velké množství struktur, což se v konečném důsledku projeví na vlastnostech. Stejně tak jako ostatní semikrystalické polymery lze strukturu PP nahlížet ze tří základních rovin: (i) *typ sférolitů*, (ii) *krystalografická struktura* a (iii) *lamelární struktura*. Morfologie sférolitů se nejčastěji a díky zpoždovacím destičkám studuje pomocí POM, semikrystalická struktura pomocí širokoúhlé nebo malouhlé difrakci rentgenova záření (WAXS, SAXS) a lamelární struktura pomocí TEM a diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC).

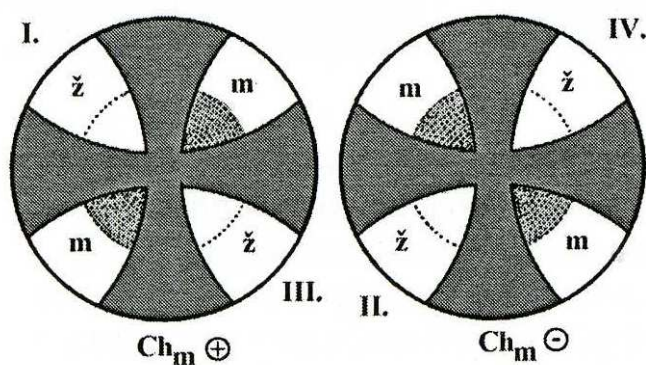
Struktura PP byla pozorována ve čtyřech krystalografických modifikacích. Jejich souhrn je uveden v tabulce 1 [14]. Nejčastěji se PP vyskytuje v monoklinické modifikaci zvané „ α “. Struktura hexagonální, β , vzniká při nízké krystalizační teplotě a rychlém chlazení.

Pomocí POM byly rozlišeny čtyři typy sférolitů označené I-IV [14, 15], které vykazují Maltézský kříž, jak je to patrné u snímků α -PP a β -PP na obr. 11, kde jsou zobrazené sférolity typu II a III. Jejich vztah ke krystalografické modifikaci je uvedený v tabulce 2. Většina komerčních PP nevykazuje jeden typ sférolitů, ale smíšené typy, které nevykazují Maltézský kříž. Jejich vznik závisí na podmínkách krystalizace, molekulové hmotnosti PP, aditivech atd. Mimo smíšený typ sférolitů definovaný Nortonem a Kellerem byly pro iPP v práci [15] definované další čtyři typy sférolitů: pseudo-negativní, pseudo-pozitivní, nově-smíšený a s tvarem květiny.

Sférolity typu I a II a samozřejmě typ smíšený včetně odlišení struktury β je možné velmi snadno určit s použitím sádrovcové zpoždovací destičky, kdy jsou jednotlivá ramena Maltézského kříže zbarvená žlutě a modře v přesném pořadí (typ I, II) jak je to znázorněné na obr. 12 [16] nebo náhodně. Struktura β vykazuje vysoký stupeň dvojlomu a od α se nápadně liší. Z mineralogického hlediska patří sférolity do skupiny jednoosých krystalů a zpoždovací destičkou se určuje optický charakter daný dvojlomem (tabulka 2).



Obr. 11: Sfěrolity iPP; vlevo typ II (struktura α) a vpravo typ III (struktura β); POM [14]



Obr. 12: Charakteristické zbarvení sfěrolitů za použití sádrovcové destičky [16]

Tabulka 1: Krystalografická modifikace PP [14]

Krystalografická struktura PP	Název	Poznámka
Monoklinická	α	Nejčastěji se vyskytující
Hexagonální	β	Příležitostně v malém množství
Triklinická	γ	Vznik za vysokého tlaku
	δ	V PP s velkým podílem amorfni fáze

Tabulka 2: Strukturní charakteristiky různých typů sfěrolitů PP [14]

Typ sfěrolitu PP	Struktura	Dvojlom	Isotermní teplota krystalizace [°C]
I	α	Pozitivní	< 134
Smišený	α	Pozitivní/negativní	134–138
II	α	Negativní	> 138
III	β	Negativní	<122
IV	β	Negativní	132–136

2.3. Krystalizace polymerů

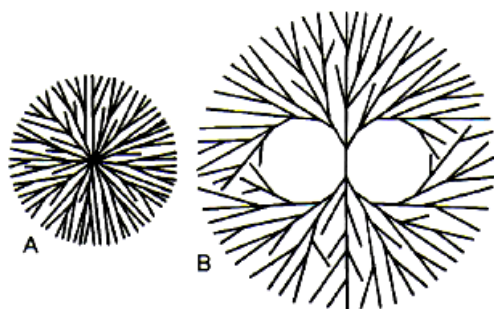
Krystalizace polymerů představuje skládání makromolekul do uspořádaných (krystalických) útvarů. Nejčastějším krystalickým tvarem jsou sférolity, které vznikají při krystalizaci z koncentrovaného roztoku nebo z taveniny. Růst sférolitů v počátečních stádiích závisí přednostně na tom, jak vzniká jeho zárodek (monokrystal). Strukturu zárodků, počet zárodků a rychlost jejich vzniku a růstu řídí nadmolekulární struktura a vlastnosti polymerů. Základní proměnnou v celém procesu je teplota krystalizace a rychlost chlazení popř. podchlazení. Rozlišujeme krystalizaci *izotermní* a *neizotermní*. Zárodek vzniklý za izotermní teploty má srovnatelné rozměry ve všech směrech a hned od počátku roste ve všech směrech rovnoměrně [3]. Vzniká radiální kulový sférolit (obr. 13). 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. Růst dále pokračuje rovnoměrně ve všech směrech. Vzniká sférolit s chomáčkovitou strukturou nazývanou dendritický sférolit nebo dendrit (obr. 14). Dendrity vznikají při rychlé krystalizaci.

Mechanismus nukleace izotermní krystalizace se rozlišuje dvojí, *termální* a *atermální*. Termální nukleace (homogenní či náhodná) znamená, že po ochlazení taveniny na teplotu krystalizace roste počet nukleačních center v tavenině náhodně s rostoucí dobou krystalizace. Atermální nukleace (heterogenní nebo predeterminovaná) znamená, že při ochlazení taveniny na teplotu krystalizace vznikne určitý počet zárodků sférolitu, který se dále s časem nemění. Jen zřídka je nukleace výhradně termální nebo výhradně atermální. Obvykle dochází k více či méně současné nukleaci oběma těmito mechanismy.

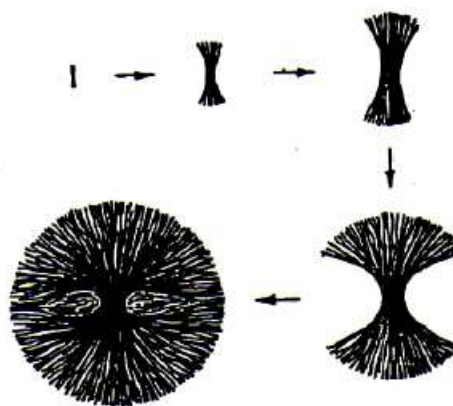
Při růstu radiálních sférolitů dochází k větvení lamel nebo ohybu (popřípadě obojí), čímž dochází k rovnoměrnému zaplnění objemu. Větvení lamel se uskutečňuje pod úhlem, který je charakteristický pro daný polymer. Konečná velikost sférolitů je nepřímo úměrná koncentraci krystalizačních zárodků. Při malém podchlazení (vysoká teplota krystalizace) rostou pomalou rychlostí velké, dokonale vyvinuté sférolity.

Za izotermických podmínek je rychlost růstu sférolitů (jeho průměru) konstantní, s časem lineární. Výjimkou z tohoto pravidla jsou případy, kdy viskozita taveniny či roztoku je nízká a přísun krystalizujícího materiálu difuzí je stericky omezený [3]. Rychlost růstu sférolitu na teplotě krystalizace vykazuje maximum (zvonový tvar křivky), které leží zhruba uprostřed mezi T_g a rovnovážnou teplotou tání. Při růstu sférolitů se uplatňují dva základní mechanismy: (i) *podchlazení*, jakožto hnací termodynamická síla krystalizace a (ii) *difúze* krystalizujícího materiálu k rostoucímu povrchu sférolitů. Sférolity mohou vznikat na heterogenních zárodcích (nepolymerní částice) nebo na zárodcích homogenních (samotný polymer). Delší řetězce iniciují krystalizaci snadněji. Snižování velikosti sférolitů přidáním heterogenních nukleačních činidel se využívá k modifikaci mechanických vlastností polymeru. Výsledná velikost sférolitu závisí na vzájemné vzdálenosti sousedních sférolitů a tato závisí na hustotě vzniklých zárodků (poměr nukleace a růstu). Jeli nukleace pomalá vzhledem k růstu, vznikají velké sférolity v poměrně malém počtu, naproti tomu rychlá nukleace vede ke vzniku četných, malých a nevyvinutých sférolitů.

Sférolitická krystalizace vždy probíhá ve dvou stádiích [3]: (i) *primární krystalizace*, která je charakterizována radiálním růstem a (ii) *sekundární krystalizace*, která probíhá zpožděně za primární růstovou frontou a způsobuje zvětšování krystalitů (crystal thickening), vytváření vedlejších krystalických lamel a zdokonalování krystalitů (crystal perfection).



Obr. 13: Schéma radiálních kulových sférolitů [3]



Obr. 14: Schéma vzniku dendritického sférolitu [3]

2.3.1. Studium kinetiky krystalizace

Kinetika krystalizace se běžně vyhodnocuje buď z nárůstu krystalického podílu v průběhu krystalizace nebo z měření průměru rostoucích sférolitů. V prvním případě se proces růstu studuje pomocí DSC, v druhém případě in-situ zaznamenáváním růstu pod POM.

2.3.2. Studium krystalizace za pomoci POM

Studium krystalizace za pomoci POM a vyhřívaného stolku je nejčastěji prováděno za izotermických podmínek, jak tomu bylo v práci [2], kde byla studována rychlost krystalizace směsi iPP-LDPE při teplotě 129 a 135 °C. Bylo zjištěno, že rychlost růstu sférolitů iPP nebyla ovlivněna přítomností inkluzí nízkohustotního polyetylénu (LDPE) a to až do objemového podílu 50 %; LDPE byl zabudován do sférolitu iPP. Za izotermních i neizotermních (konstantní rychlost chlazení) podmínek byl studován iPP a PLLA s cílem zkrátit dobu krystalizačního procesu při vysokých teplotách a získat zvonovou křivku, tedy závislost rychlosti růstu sférolitů v širokém rozsahu krystalizačních teplot [17]. Při konstantním chlazení 1 °C/min byla sledována rychlost růstu PLLA v teplotním rozsahu 155–120 °C [7].

Kromě rychlosti růstu se tato technika využívá pro zobrazení morfologie polymerních materiálů v průběhu krystalizace a po ní, jak tomu bylo např. pro blokový kopolymer PLLA s polyetylen-glykolem [10], pro kopolymer PP s etylénem (5-6 %), který byl v rámci simulace recyklace až třikrát extrudován [18, 19], pro samonukleovaný iPP a iPP s nukleačními činidly [20, 21], při studiu strukturního přechodu β – α a naopak u iPP [22, 23], při studiu optického charakteru iPP ve struktuře α a β s vazbou na orientaci lamel [24].

2.3.3. Studium krystalizace pomocí DSC

Nárůst krystalického podílu v průběhu krystalizace je možné popsat růstovým zákonem, jež lze odvodit nezávisle na detailním modelu ukládání MM řetězců do krystalu. Teorie je založená na předpokladech růstu podílu zkrystalizované fáze ze zárodků a nárůst pokračuje

až do srůstu, při kterém se proces zastaví. Rovnice, která popisuje krystalizační proces se nazývá Avramiho rovnice

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-kt^n), \quad (1)$$

kde t je čas od začátku krystalizace, $\alpha(t)$ je objemový podíl zkrystalizované fáze v čase t , k je konstanta pro danou teplotu krystalizace; k závisí na typu krystalizace. Koeficienty k a n závisí na mechanizmech nukleace růstu. Při analýze Avramiho rovnice je nezbytné všimnout si mechanismu nukleace krystalitu, který je termální a atermální.

Průběhy závislosti krystalického podílu na době krystalizace vykazuje tři základní etapy: *náběh*, *rychlý růst* a *oblast nasycení*. Jako hrubá charakteristika rychlosti krystalizace se často užívá *poločas krystalizace*. Tato veličina je definovaná jako doba, při které podíl zkrystalizovaného materiálu dosáhne poloviny maximálně dosažitelné hodnoty. Poločas krystalizace, závisící především na teplotním chlazení taveniny, je důležitým materiálovým parametrem také využívaným v průmyslové oblasti.

DSC je pro studium procesu krystalizace využíváno často. Příkladem je studium rychlosti krystalizace kopolymerů PP s etylénem (5, 6 %) při šesti a čtyřech teplotách v závislosti na počtu extruzí simulujících recyklaci [18, 19], vliv opakovaného (10krát) zpracování iPP při dvou teplotách krystalizace [25], studium vlivu nukleace α -iPP [20, 21], studium strukturního přechodu β - α a naopak u iPP [22, 23], studium izotermní krystalizace při deseti teplotách pro PLLA s různou molekulovou hmotností [7], krystalizační chování elastomerního PP za izotermních (pět krystalizačních teplot) a neizotermních (pět rychlostí chlazení) podmínek [26] nebo studium kinetiky krystalizace směsi PP/LLDPE (lineární nízkohustotný polyetylen) [27].

2.3.4. Základy POM a DSC

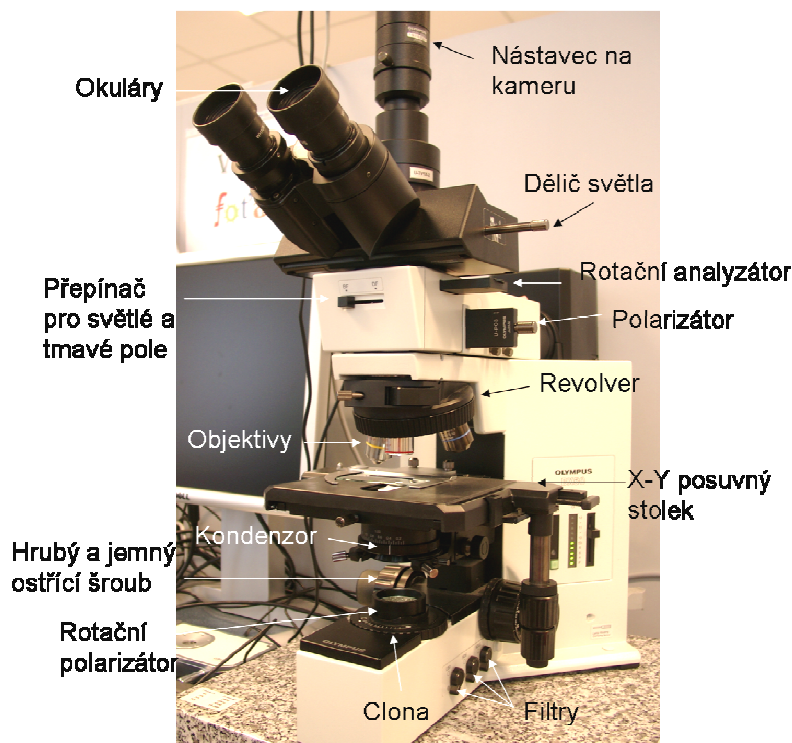
Optická (světelná) mikroskopie je nejstarší a nejjednodušší metoda pro přímé pozorování mikrosvěta. Běžně umožňuje pozorovat objekty a struktury do 1000 násobného zvětšení bez speciálních úprav mikroskopu (obr. 15). K pozorování využívá viditelné světlo a soustavu čoček vestavěné do mikroskopu. Konkrétní 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. Nejčastěji jsou objekty pozorovány ve světlém poli v přímém uspořádání mikroskopu s osvětlením zdola, což vyžaduje tenké vzorky propustné pro dané světlo.

Polarizační optický mikroskop je vybaven dvěma polarizačními filtry. Jeden z nich je polarizátor a druhý analyzátor. Použitím polarizátoru ve světelném svazku je zajištěn dopad lineárně polarizovaného světla na vzorek; analyzátozem, který je obvykle ve zkřížené poloze k polarizátoru, odhalíme depolarizaci světla způsobenou útvary v objektu. Jedná se o dvojlomné útvary, krystaly či orientované struktury, nebo rozhraní mezi útvary o různých indexech lomu [28].

Pozorované objekty mohou být rozděleny dle optických vlastností na amplitudové (objekty zbarvené) a fázové (objekty nebarevné). Pomocí POM se v materiálových vědách studuje a hodnotí:

- morfologie, velikost objektů,
- průhlednost, zakalenost,

- index lomu a rozptylu,
- pleochroismus (změna barvy některých barevných minerálů při otáčení výbrusu v polarizovaném světle),
- bod tání,
- polymorfie (krystaly ve dvou i více prostorových grupách; např. uhlík v soustavě krychlové je diamant, v soustavě šesterečné grafit,
- kinetika růstu krystalů aj.



Obr. 15: *Přímý optický mikroskop Olympus BX50, Olympus popisem jeho součástí*

Diferenční kompenzační kalorimetrie je termoanalytická metoda, při které se měří změna tepelné energie na základě rozdílu příkonů (energie dodaná za jednotku času) potřebných na ohřev vzorku a referenční látky v závislosti na teplotě nebo času. Měření pevných látek, popřípadě kapalin, se provádí pod inertní atmosférou při konstantní rychlosti ohřevu popřípadě chlazení. Diferenční kompenzační znamená „vyrovnávání rozdílů“. „Rozdíl“ se týká tepelné energie mezi vzorkem a referenčním materiálem a „vyrovnávání“ se vztahuje k zaznamenání rozdílu a jeho vyvážení v kalorimetru.

Pro metodu DSC existují dva typy kalorimetrů, kalorimetr s tepelným tokem a kalorimetr s kompenzací výkonu [4, 29]. První typ kalorimetru (*heat-flux DSC*) měří přímo tepelný tok a je vhodný pro rychlé reakce. Komerčně dostupný je tento typ přístroje pouze u výrobce Perkin Elmer. Druhý typ kalorimetru (*power-compensation DSC*) měří teplotu vzorků a referenčního materiálu, které jsou oba umístěné v jedné cele. Zařízení je vhodné pro měření T_g . Mezi nejznámější výrobce těchto kalorimetrů patří TA Instruments, Mettler-Toledo a Shimadzu.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Materiál

Rychlost krystalizace za izotermických podmínek byla studována u tří typů kopolymerů iPP s (EPR), které byly připravené třemi různými polymeračními technologiemi. Jednalo se o technologii INNOVENE, vzorky jsou dále označené jako IC6, SPHERIPOL, vzorky dále označené jako SPH, a UNIPOL, vzorky dále označené jako UNI. Materiál byl po třetí extruzi zpracovaný vstřikováním těles o standardní velikosti typu 1B (ISO 527-2) na Polymerním institutu Brno.

Důvodem opakované extruze bylo studium procesní stability kopolymerů [30]. Tato práce doplňuje rozsáhlejší studii těchto kopolymerů po první, třetí a páté extruzi. Index toku taveniny (MFR), obsah EPR a celkový obsah etylénu (C2) jsou pro jednotlivé vzorky uvedené v tabulce 3.

Tabulka 3: Vlastnosti vzorků IC6, SPH a UNI [30]

Vzorek	MFR [dg/min]	EPR [hm. %]	C2 [hm. %]	Interval snímkování [s]			
				135 °C	140 °C	150 °C	135 °C
IC6	6	7,2	6,4	5	5	30	30
SPH	6,7	9,2	6,5	10	15	60	60
UNI	5,9	12,3	8,5	10	30	180	60

3.2. Příprava vzorků

Ke studiu kinetiky krystalizace byly ze vstřikovaných těles uřezané koncové „lopatky“ (obr. 16) a z nich byly pomocí žiletky nebo skalpelu nařezané malé kousky velikosti asi 1×1 mm. Tyto byly vloženy na podložní sklíčko Marienfeld velikosti 75×25×1 mm a vloženy do vyhřívaného stolku LINKAM LTS 350 pod optický polarizační mikroskop BX50, Olympus (POM; obr. 17). Snímek takto připraveného vzorku je na obr. 18. Ve vyhřívaném stolku (který je možné také chladit kapalným dusíkem) proběhl proces tání a krystalizace.

Kinetika krystalizace byla studována při třech izotermních teplotách, 135, 140 a 150 °C. Vzorky byly po vložení do vyhřívaného stolku ohřáté na teplotu 220 °C rychlostí 15 °C/min. Po dosažení této teploty byly přikryté krycím sklíčkem velikosti 18×18 mm a toto bylo na vzorky lehce přitisknuto s cílem vytvořit tenký film. Po uzavření stolku byly vzorky na teplotě 220 °C ponechány 10 min a poté rychlostí 20 °C/min chlazeny na požadovanou teplotu krystalizace. Podmínky ohřevu a chlazení byly řízené pomocí programu Linksys 32.



Obr. 16: Koncové lopatky vstříkovaných těles



Obr. 17: Optický polarizační mikroskop BX50, Olympus



Obr. 18: Vzorek kopolymeru na podložním sklíčku ve vyhřívaném stolku LINKAM LTS 350 pod mikroskopem BX50, Olympus

3.3. Sledování krystalizačního procesu

Po dosažení izotermní teploty byl proces krystalizace sledován pomocí POM za použití objektivu s dlouhou pracovní vzdáleností a zvětšením 50krát a průběžně zaznamenávám fotoaparátem Camedia C5060, Olympus s nastaveným zvětšením 4krát. Snímky byly pořízené ve standardní kvalitě (640×480). Interval snímkování je pro jednotlivé vzorky uvedený v tabulce 3. Struktura vzorků po izotermní krystalizaci byla nasnímána také pomocí objektivů se zvětšením 4krát a 20krát a z bohatého příslušenství POM byly použité filtry LBD, ND6, ND25 a zpožďovací sádrovcová destička TP530, Olympus. Filtr LBD přizpůsobuje teplotu chromatičnosti světelného zdroje teplotě chromatičnosti denního světla, ND filtry jsou filtry neutrální, které slouží ke snížení množství světla procházejícího objektivem beze změny jeho zabarvení a zpožďovací sádrovcová destička vymezuje vlnovou délku 530 nm a objekty zbarvuje primárně do červena, u dvojlovných vzorků dochází ke změně zbarvení.

Krystalické útvary, sférolity, byly při snímkování objektivem se zvětšením 50krát ponechány růst do zaplnění velikosti rozměrů PC obrazovky, tedy 186×248 μm a proces krystalizace byl ukončen vypnutím ohřevu. Všechny tři vzorky byly ale při teplotě 135 °C ponechány při izotermní teplotě až několik hodin, aby byl zaznamenán proces krystalizace celého vzorku a tento proces byl snímán pomocí objektivu se zvětšením 4krát.

Snímky byly zpracované pomocí softwaru obrazové analýzy anaLysis. Rozměry byly nakalibrovány pomocí kalibračního měřítka (Olympus) o celkové délce 1 mm a jemném dělení po 10 μm .

Na snímcích byl měřený průměr rostoucích sférolitů s cílem určit rychlost krystalizace. V případě, že tyto nebyly od začátku růstu kulové, byla provedená aproximace kulatého tvaru. Průměr sférolitů byl měřený s přesností 0,78 μm .

3.4. Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)

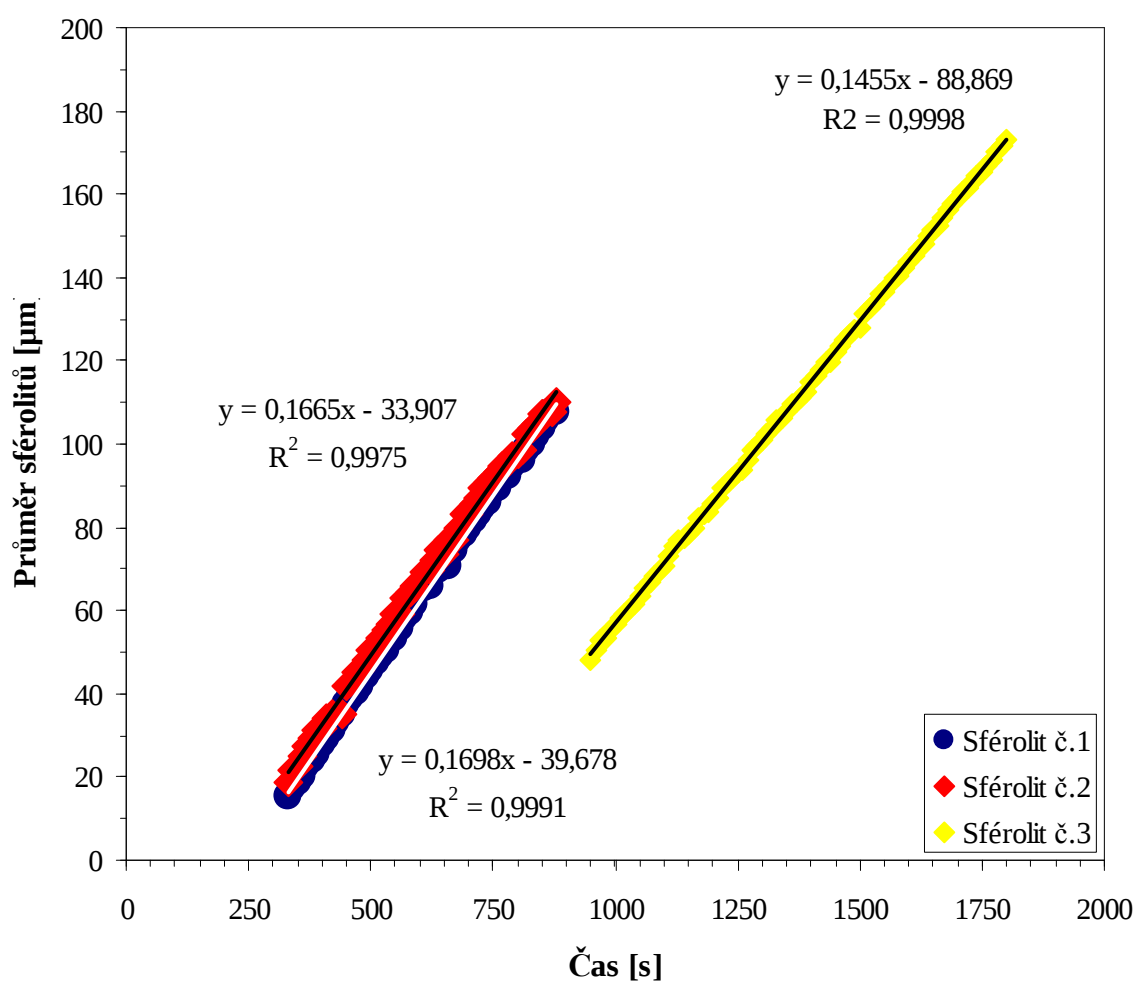
Teplota tání a stupeň krystalinity studovaných kopolymerů byl určen pomocí kalorimetru DSC 2920, TA Instruments. Vzorky o hmotnosti cca 10 mg byly testované v otevřené hliníkové pánvičce pod dusíkovou atmosférou o průtoku 70 ml/min. Vzorky byly ohřívány rychlostí 10 °C/min do teploty 200 °C. Vyhodnocený byl pouze první ohřev; po chlazení byla struktura kopolymerů mírně změněna, takže již neodpovídala původní struktuře. Pro výpočet krystalinity byla použita hodnota měrného tepla tání pro PP 207 J/g a pro PE 293 J/g [4].

4. VÝSLEDKY

4.1. Zhodnocení rychlosti izotermní krystalizace kopolymerů

4.1.1. Rychlost růstu sférolitů jednoho vzorku

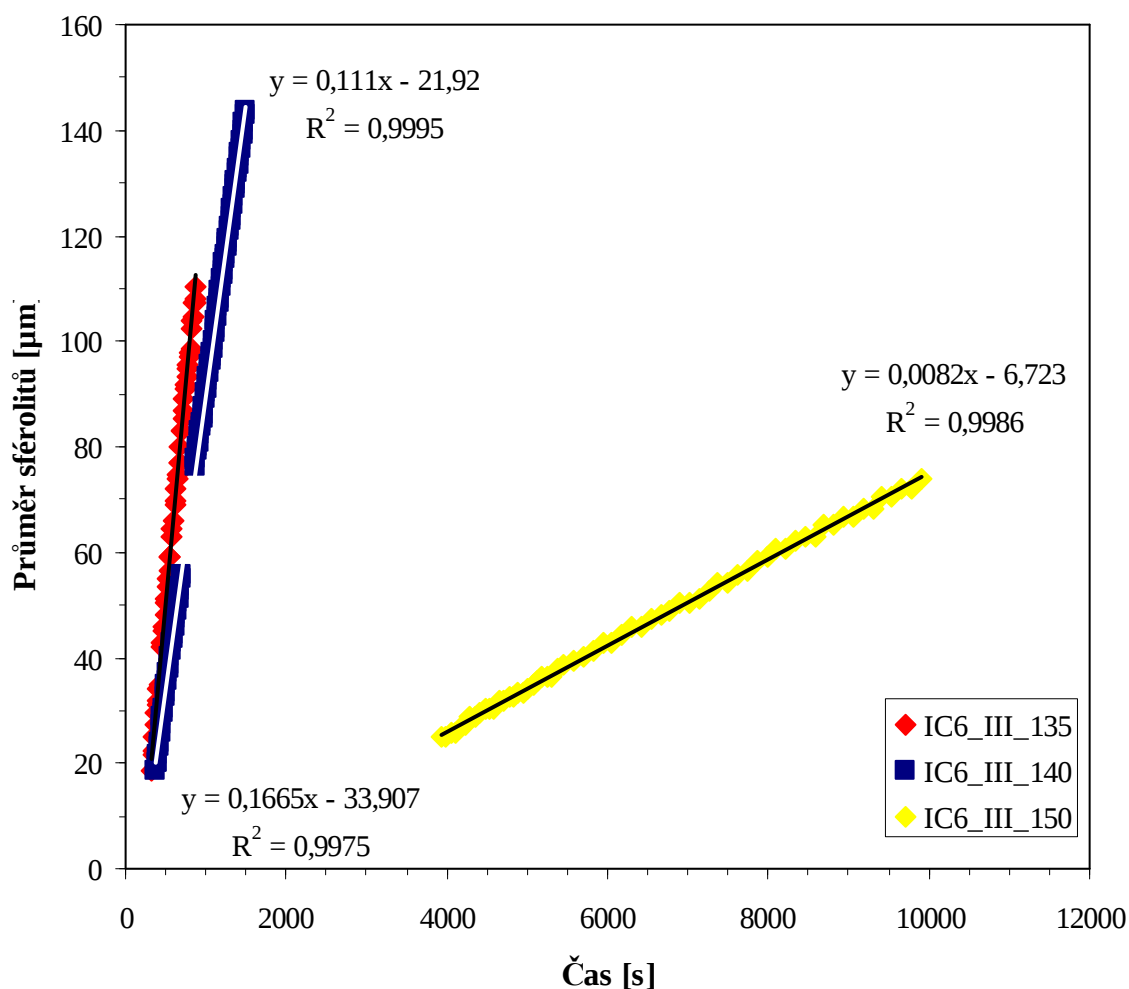
Rychlost růstu (v_s) tří sférolitů z taveniny vzorku IC6 ukazuje obr. 19. Z grafu vyplývá, že nárůst průměru všech sférolitů je lineární a téměř stejný. Sférolit jedna a dva rostly vedle sebe (v rámci zorného pole) až do svého doteku. Sférolit tři byl zachycen na snímku až po 950 s izotermní krystalizace, nejednalo se tedy o růst od zárodku. Růst tohoto sférolitu byl sledován až do doteku s jiným sférolitem. Z rovnic regrese je patrné, že rychlost růstu sférolitů byla shodná, v tomto případě 0,16 $\mu\text{m/s}$.



Obr. 19: Závislost změny průměru tří sférolitů vzorku IC6 na čase při 135 °C

4.1.2. Rychlost růstu sférolitů v závislosti na teplotě

Z obr. 20 je patrné, že se zvyšující se teplotou klesá v_s . Nejvyšší rychlosti bylo dosaženo při teplotě 135 °C, nižší při teplotě 140 °C a nejnižší při 150 °C. Celkový rozdíl činil tři řády. Na obr. 20 je uveden příklad růstu sférolitů vzorku IC6; stejný charakter byl pozorován u vzorků SPH a UNI.



Obr. 20: Závislost změny průměru sférolitů vzorku IC6 na čase pro teploty 135, 140 a 150 °C

Stejně tak, jako byla rychlost růstu sférolitů lineární v rámci jednoho vzorku a jedné teploty (obr. 19) a v rámci jednoho vzorku a různých teplot (obr. 20), tak byla v_s lineární u všech vzorků pro všechny vybrané teploty isothermní krystalizace. Jako příklad závislosti růstu sférolitů je na obr. 21 uvedena závislost růstu sférolitů všech vzorků pro teplotu 140 °C.

Srovnání rychlosti růstu sférolitů všech vzorků je uvedeno na obr. 22. Jak je zřejmé, s rostoucí teplotou rychlost krystalizace klesá u všech vzorků, tyto se ale mezi sebou liší. Ačkoliv byla v_s při 135 °C pro kopolymery IC6 a SPH stejná, při 140 °C došlo u kopolymery IC6 k poklesu rychlosti o 25 %, zatímco u vzorku SPH došlo k poklesu o 70 %. Naopak

při teplotě 150 °C došlo k rapidnímu poklesu v_s u kopolymeru IC6, zatímco u SPH jenom k mírnému. K lineárnímu snížení v_s se zvyšující se teplotou krystalizace došlo u kopolymeru UNI.

Rychlost izotermní krystalizace při teplotě 135 °C pro vzorky rostoucí 0,5 h nebo 4 h (tabulka 4) by měla být stejná, jak tomu bylo v případě vzorku IC6 (obr. 22 a 23). Jak je ale z obou obrázků zřejmé, rychlosti růstu u vzorků UNI a SPH se liší. Z mikroskopického pozorování krystalizace lze usoudit, že nižší rychlost růstu u vzorku UNI byla způsobená tenčí vrstvou taveniny, jejímž důsledkem by mohl být pomalejší způsob „dopravy“ materiálu k rostoucím sférolitům. U vzorku SPH byl experiment proveden na podložním skle, které svou plochou zcela přesně nedosedlo na vyhřívaný stůl. Došlo tak k prudšímu podchlazení a krystalizace probíhala při nižší teplotě a rychlost krystalizace byla vyšší.

Protože tato práce doplňuje rozsáhlejší studii vlivu násobné extruze na vlastnosti studovaných kopolymerů, je více než vhodné srovnat data růstu krystalizace po třetí extruzi s daty po první extruzi, i když tato nebyla v rámci práce naměřena. Data jsou uvedena v tabulce. Z nich je zřejmé, že třetí extruze neměla na krystalizační kinetiku téměř žádný vliv.

Tabulka 4: Celková doba izotermní krystalizace pro jednotlivé vzorky kopolymerů

Teplota [°C]	Izotermní doba krystalizace [min]		
	IC6	SPH	UNI
135	32	27	40
140	50	62	104
150	340	216	180
135 ¹	250	246	170

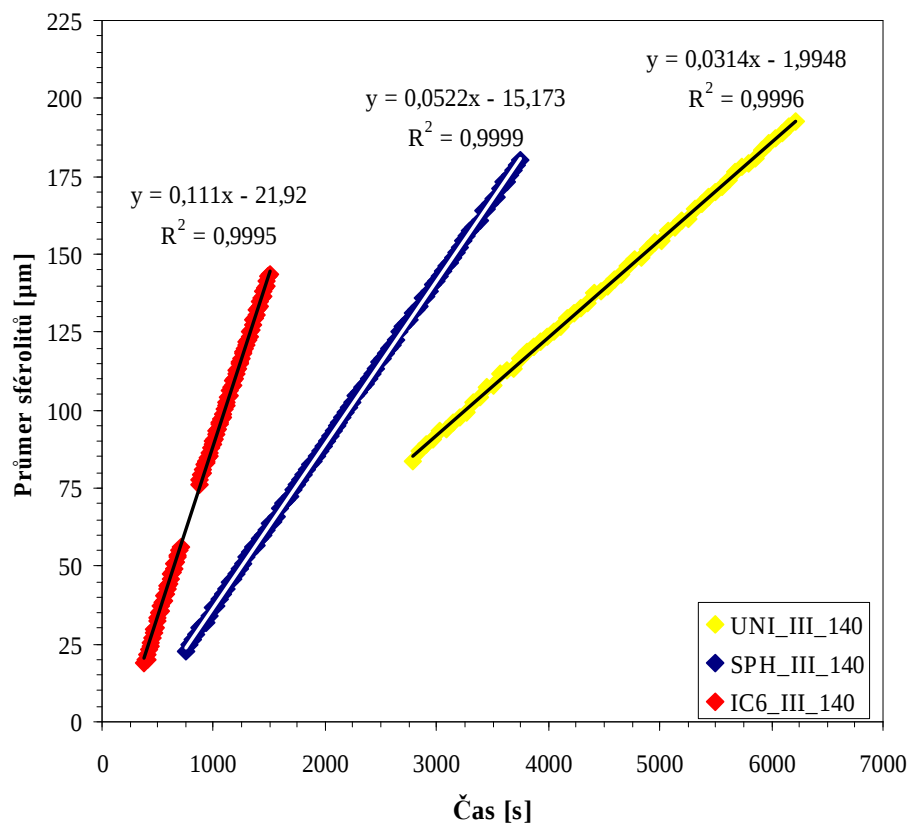
¹ – měření bylo provedeno pod objektivem 4×

Tabulka 5: Hodnoty rychlosti růstu sférolitů po první a třetí extruzi

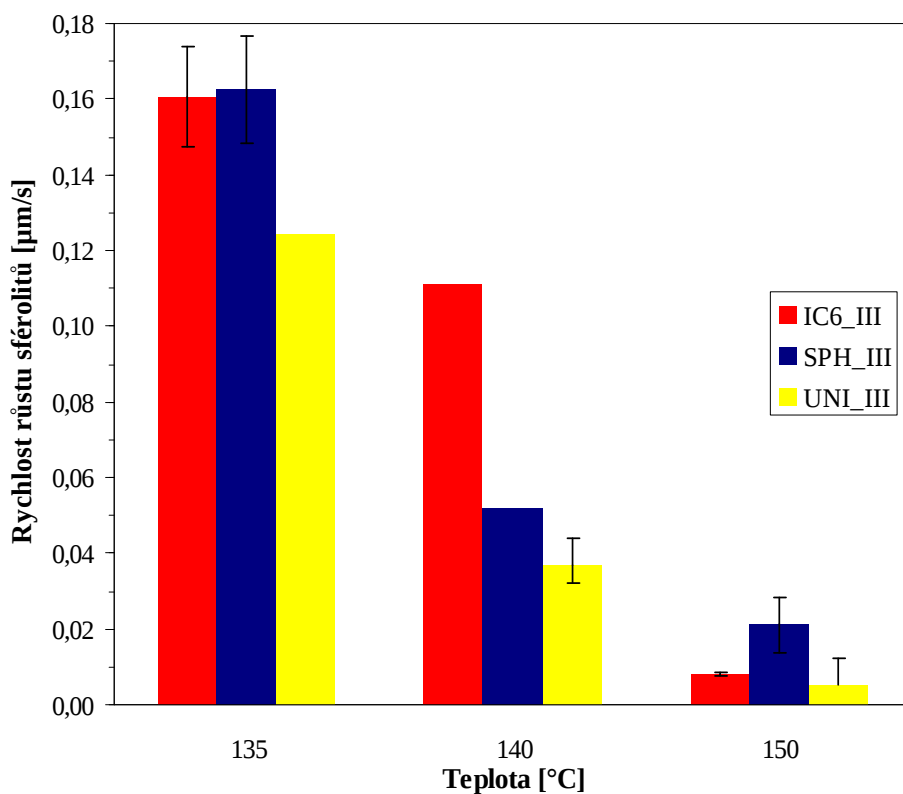
Teplota [°C]	Rychlost růstu sférolitů					
	IC6 ¹	IC6 ³	SPH ¹	SPH ³	UNI ¹	UNI ³
135	0,161 ±0,013	0,206 ±0,004	0,162 ±0,014	0,156 ±0,003	0,124	0,1 ±0,01
140	0,111	0,0538 ±0,0001	0,052	0,0648 ±0,0003	0,037 ±0,005	X
150	0,008 ±0,0005	0,0082 ±0,0004	0,021 ±0,007	0,009 ±0,001	0,005	0,005 ±0,001

¹ – po první extruzi

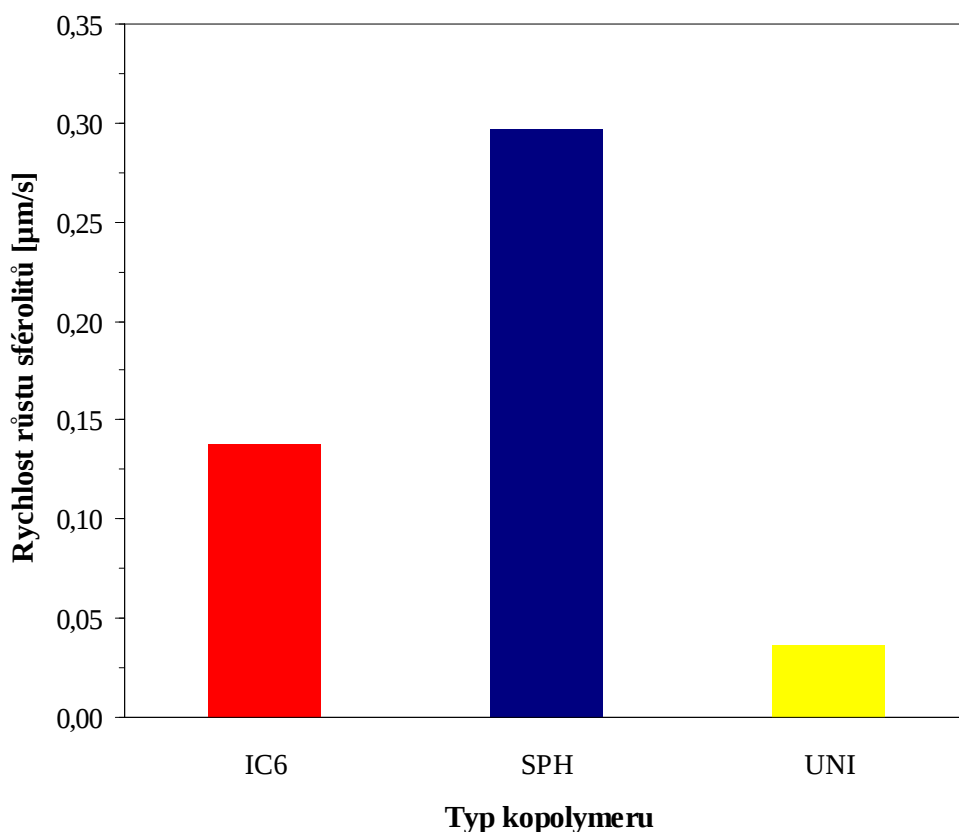
³ – po třetí extruzi



Obr. 21: Rychlost růstu sférolitů vzorků IC6, UNI a SPH při 140 °C



Obr. 22: Rychlost růstu sférolitů vzorků IC6, SPH a UNI při teplotách 135, 140 a 150 °C



Obr. 23: Rychlost růstu sférolitů vzorků IC6, SPH a UNI při 135 °C po 4 h měření

4.2. Zhodnocení morfologie růstu sférolitů

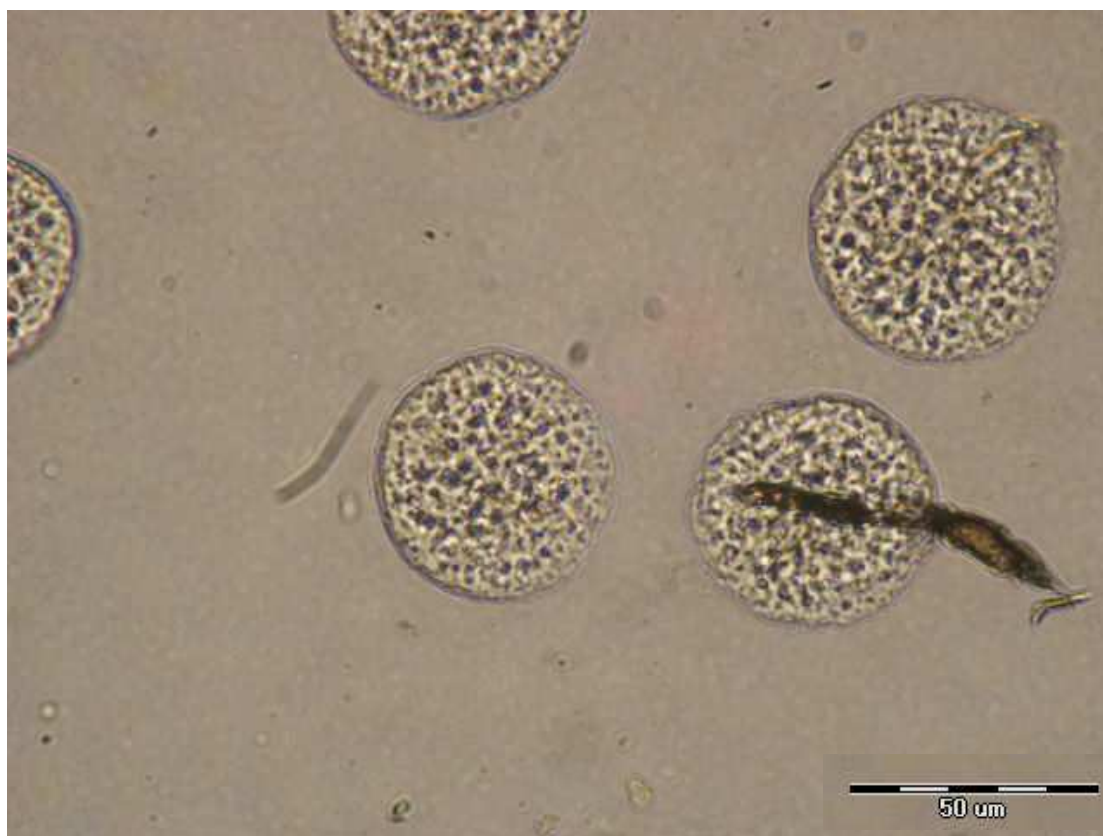
Proces krystalizace byl zaznamenáván in-situ pomocí fotoaparátu. Víceméně všechny sférolity vykazaly kulový tvar bez zjevné deformace, ačkoli u směsi iPP-LDPE v [2] byl mírný stupeň deformace rostoucích sférolitů u některých vzorků pozorovaný a byl přisouzen stlačení vzorku mezi mikroskopická skla. Jak je zřejmé ze snímků uvedených níže, u všech vzorků byla EPR fáze při růstu zakomponována do sférolitů, nedošlo tedy k jejímu vytlačení na okraj. Stejný efekt, který byl pozorován v této práci, pozorovali také v [2] při studiu izotermické krystalizace směsí iPP-LDPE, kde obsah LDPE byl až 50 %.

Snímky růstu všech tří vzorků rostoucích při 135 °C zachycené víceméně ve stejných časových intervalech (8, 11, 14 min) jsou uvedené na obr. 24–31. Ze stejných časů je patrný rozdíl rychlosti růstu sférolitů u jednotlivých vzorků. Morfologii sférolitů kopolymernu IC6 zobrazují snímky 24–26. Je zřejmé, že sférolity mají kulovitý tvar, rostly všemi směry stejně a zřetelná je zabudovaná EPR fáze (tmavé tečky ve sférolitu). Vzhled sférolitů se u vzorku SPH na obr. 27 a 28 liší. Důvodem je nižší tloušťka vzorku a jiná rovina zaostření, proto EPR fáze tvoří světlé skvrny. Velmi podobný vzhled mají také sférolity vzorku UNI na obr. 29–31.

Pokud jeden sférolit narazil na druhý, došlo ke vzniku hranice, jak je tomu na obr. 26, 28, 49. Při postupném dorůstání sférolitů se tak vytvořily mnohostěny, jak je krásně viditelné na obr. 39. Tento snímek byl pořízen za použití zpoždovací destičky, proto je barevný. Cílem bylo odlišit pozici lamelárních svazků, které byly v polarizovaném světle při zkřížení polarizátorů bílé. Na obr. 39 je modré zbarvení v kvadrátu I a III, takže má sférolit optický charakter negativní a jedná se tedy o α sférolit typu II (viz kapitola 2.2.3.). Na obrázku je také zřetelná změna struktury, která vznikla při chlazení. Došlo ke změně typu sférolitu z II na I, což je dáno změnou barvy z modré na žlutou a naopak. Při chlazení dále došlo ke vzniku β -fáze, která má nápadně jinou morfologii než α .



Obr. 24: Snímek sférolitů IC6 v 8. minutě izotermní krystalizace při 135 °C; POM



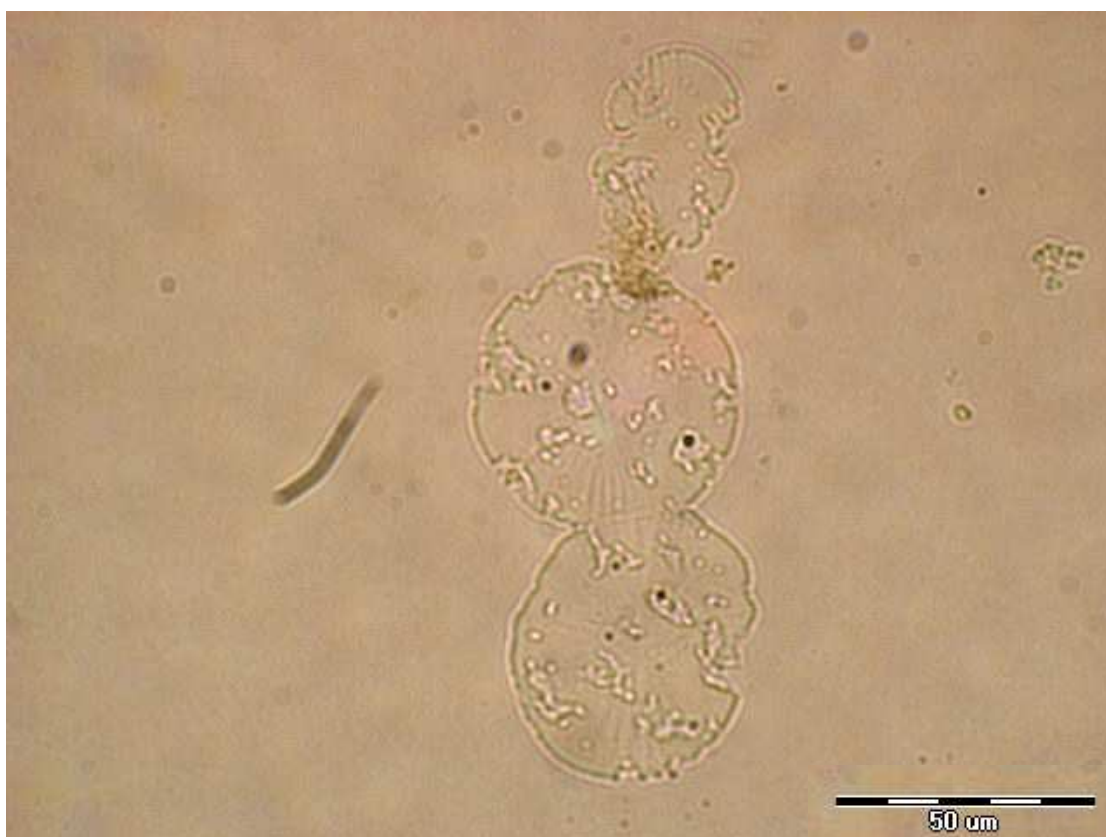
Obr. 25: Snímek sférolitů IC6 v 11. minutě izotermní krystalizace při 135 °C; POM



Obr. 26: Snímek sférolitů IC6 ve 14. minutě izotermní krystalizace při 135 °C; POM



Obr. 27: Snímek sférolitů SPH v 8. minutě izotermní krystalizace při 135 °C; POM



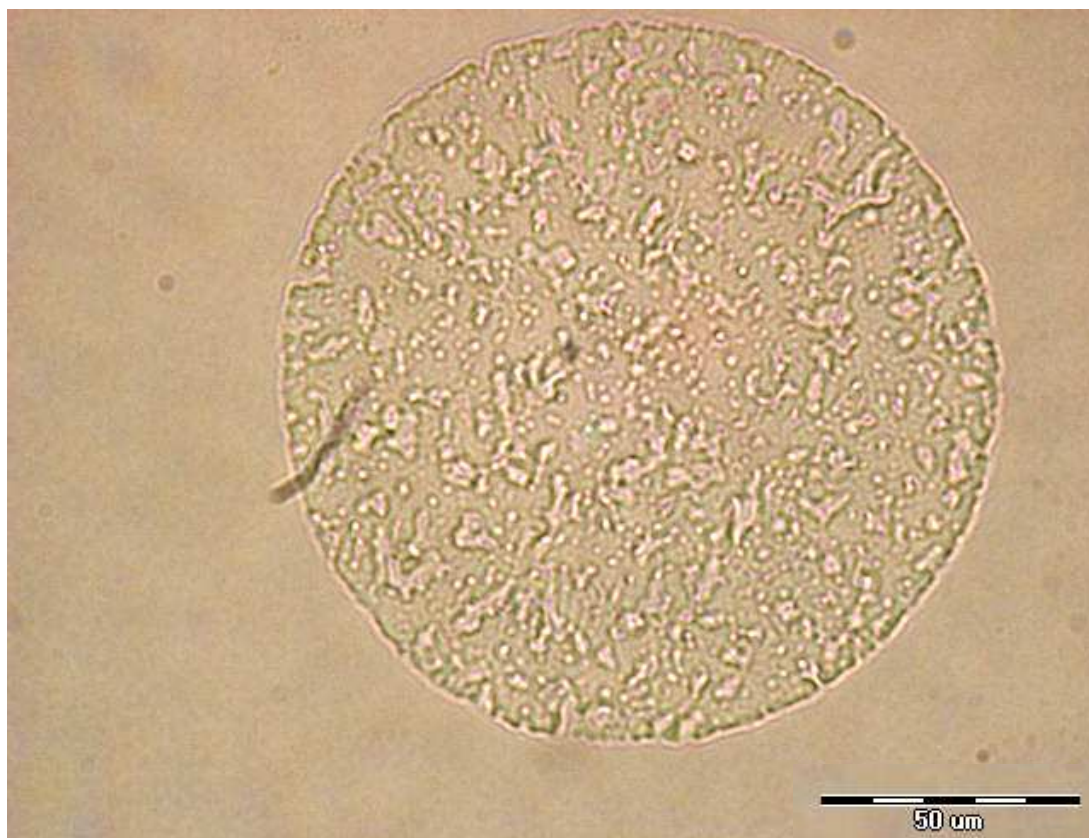
Obr. 28: Snímek sférolitů SPH v 11. minutě izotermní krystalizace při 135 °C; POM



Obr. 29: Snímek sférolitu UNI v 11. minutě izotermní krystalizace při 135 °C; POM



Obr. 30: Snímek sférolitu UNI ve 14. minutě izotermní krystalizace při 135 °C; POM



Obr. 31: Snímek sférolitu UNI ve 26. minutě izotermní krystalizace při 135 °C; POM

Jak je známo, při pozorování sférolitů semikrystalických polymerů vzniká při zkřížení polarizátoru (P) a analyzátoru (A) Maltézský kříž (obr. 11). U většiny uvedených snímků nebylo nastaveno zkřížení *P* a *A* z důvodu zaostření obvodu sférolitů, aby bylo možné změřit průměr sférolitů co nejpřesněji. Bílá místa v radiálním směru jsou však viditelná u vzorků na snímcích 32–51. Z nich je také zřejmé, že se morfologie jednotlivých vzorků měnila. Průběh růstu sférolitu kopolymeru IC6 při 140 °C je na obr. 32–38. Ze vzniku Maltézského kříže je zřejmé, že se jedná o typ sférolitů I nebo II. Upřesnění optického charakteru sférolitu bylo možné při použití zpoždovací destičky, jak je viditelné z obr. 39. Jedná se o snímek pořízený po zchlazení vzorku (vysvětleno níže). Morfologie sférolitů kopolymeru SPH ve 12. a 44. minutě růstu (obr. 40 a 41) vykazuje smíšený typ sférolitu, díky tomu, že nevznikl Maltézský kříž. U vzorku UNI (obr. 43) se jedná taky o smíšený typ. Je ale zřejmé, že morfologie smíšeného typu sférolitů se liší. V literatuře byly popsány různé smíšené typy sférolitů [14, 15].



Obr. 32: Snímek sférolitu IC6 v 8. minutě izotermní krystalizace při 140 °C; POM



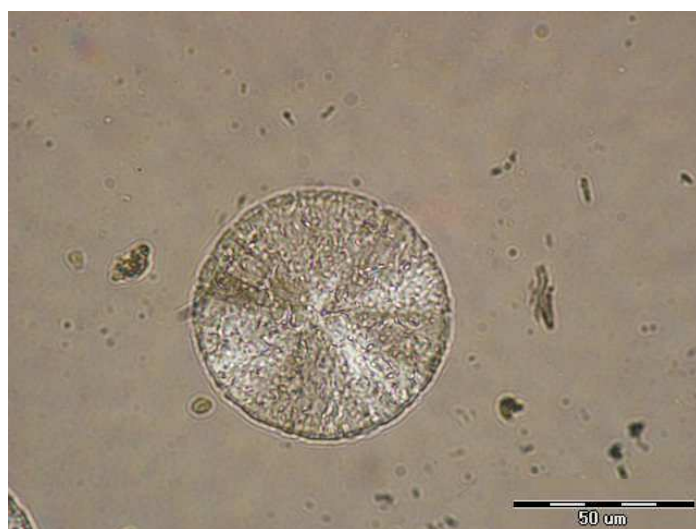
Obr. 33: Snímek sférolitu IC6 ve 12. minutě izotermní krystalizace při 140 °C; POM



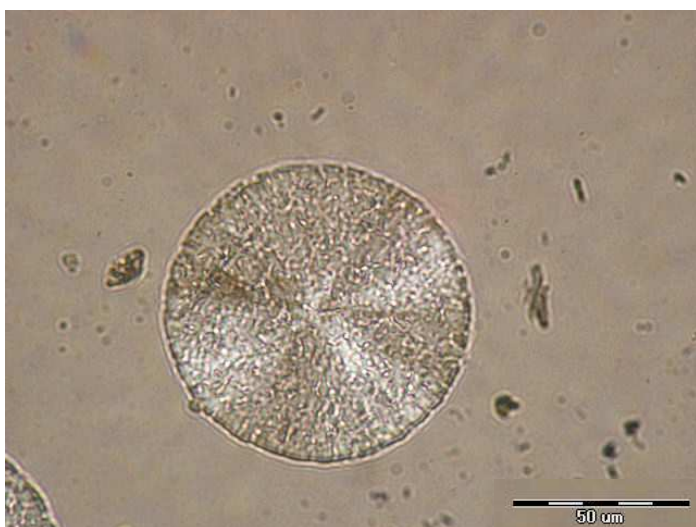
Obr. 34: Snímek sférolitu IC6 v 15. minutě izotermní krystalizace při 140 °C; POM



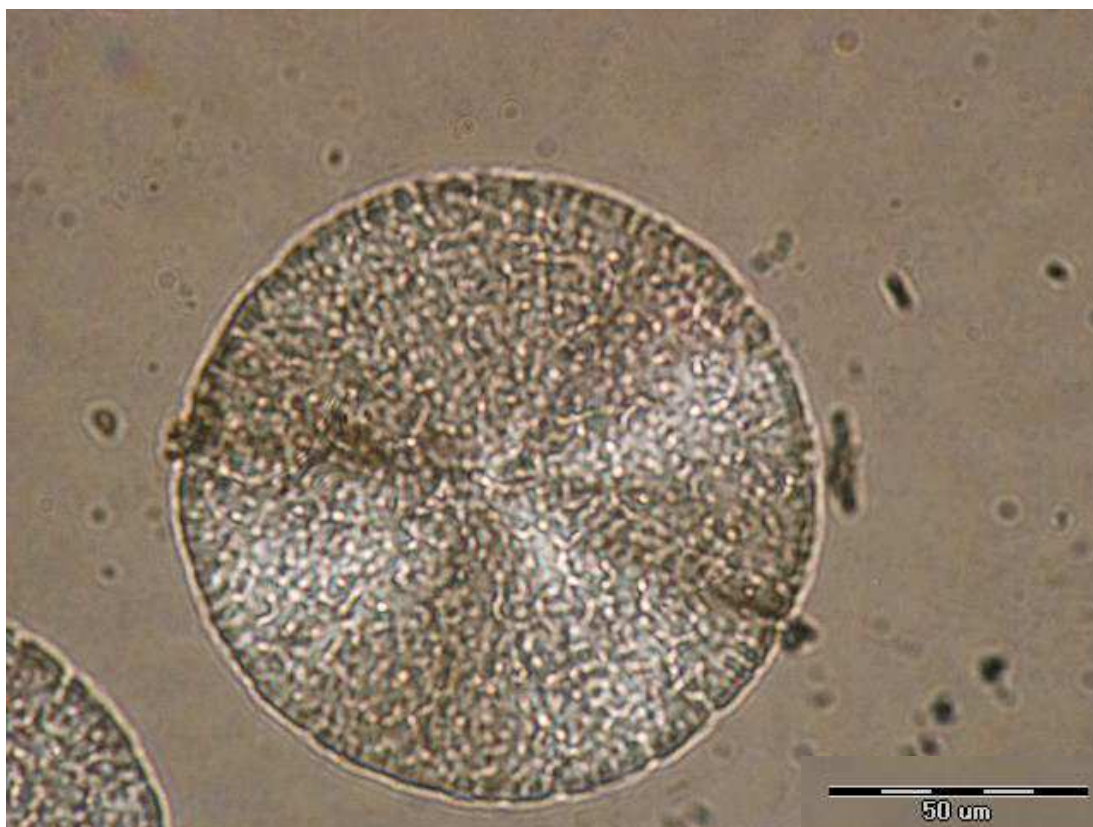
Obr. 35: Snímek sférolitu IC6 v 19. minutě izotermní krystalizace při 140 °C; POM



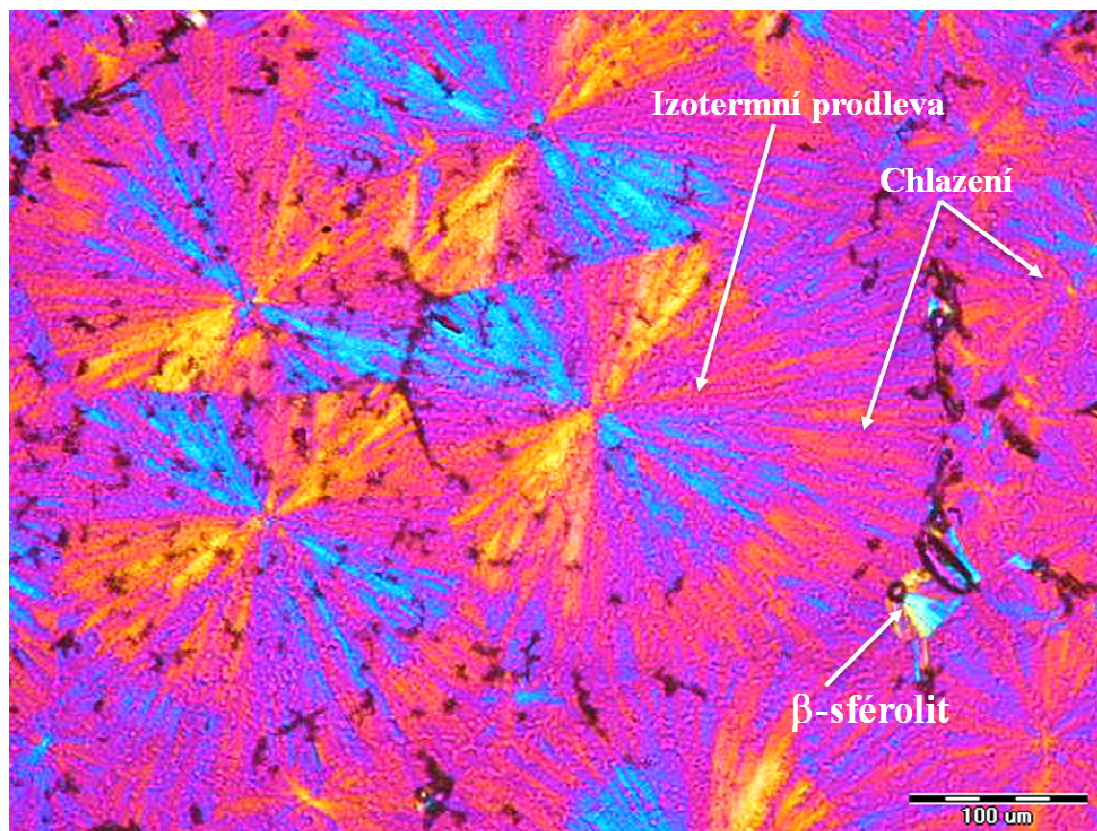
Obr. 36: Snímek sférolitu IC6 ve 22. minutě izotermní krystalizace při 140 °C; POM



Obr. 37: Snímek sférolitu IC6 ve 25. minutě izotermní krystalizace při 140 °C; POM



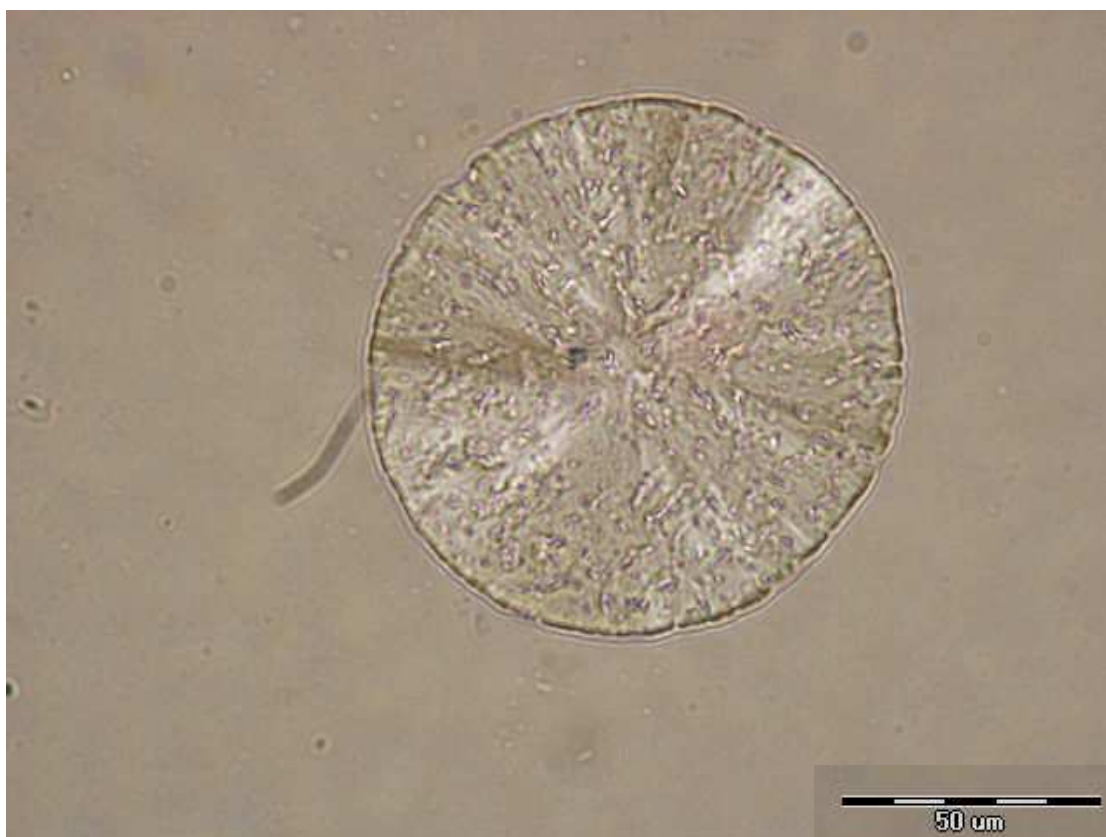
Obr. 38: Snímek sférolitu IC6 ve 32. minutě izotermní krystalizace při 140 °C; POM



Obr. 39: Snímek sférolitů IC6 s použitím zpoždovací destičky při 140 °C; POM



Obr. 40: Snímek sférolitu SPH ve 12. minutě izotermní krystalizace při 140 °C; POM



Obr. 41: Snímek sférolitu SPH ve 44. minutě izotermní krystalizace při 140 °C; OM



Obr. 42: Snímek sférolitů UNI v 15. minutě izotermní krystalizace při 140 °C; POM



Obr. 43: Snímek sférolitů UNI ve 44. minutě izotermní krystalizace při 140 °C; POM

Na obrázcích 44–51 je zachycen růst sférolitů vzorků IC6 při teplotě 150 °C. Je vidět růst několika sférolitů se zabudovanou EPR fází. Začátek růstu sférolitů SPH a UNI jsou uvedené spolu se snímky ve 122. minutě růstu na obr. 52–55. Sférolit vzorku SPH rostl blízko kraji taveniny a jeho struktura není po 122. min kulová pro nedostatek stavebního materiálu.



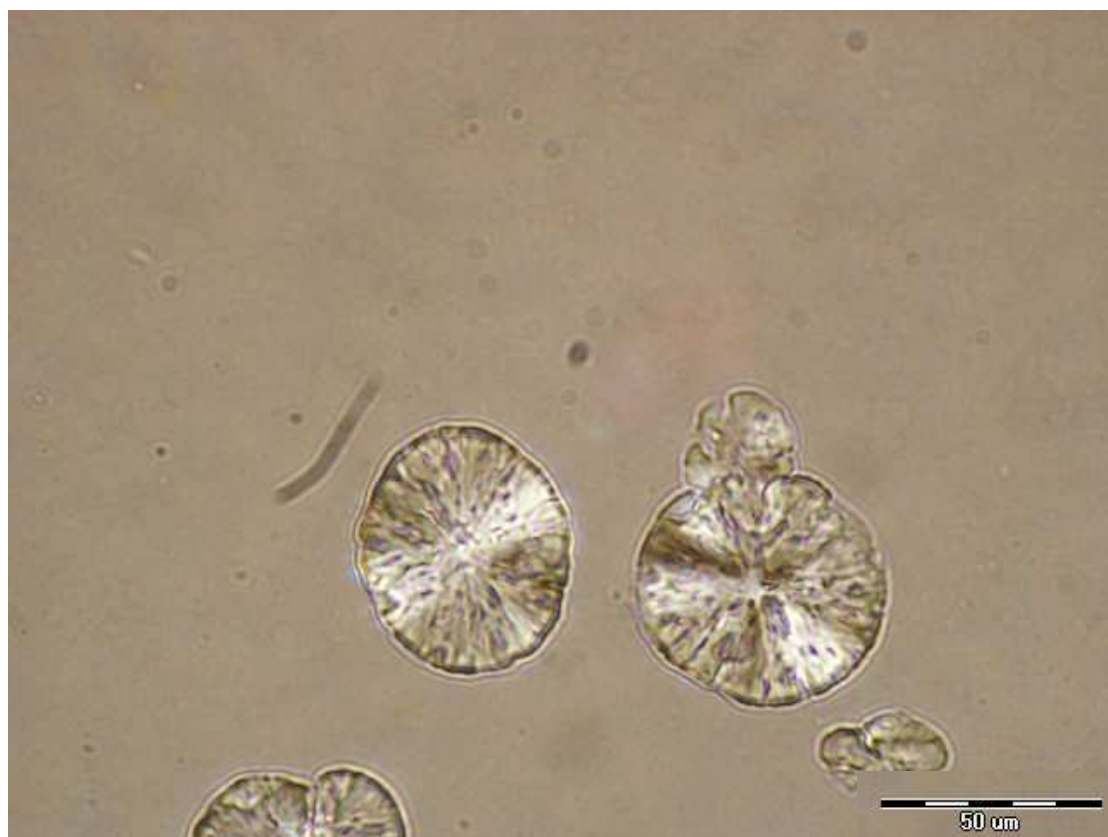
Obr. 44: Snímek sférolitů IC6 v 1. minutě izotermní krystalizace při 150 °C; POM



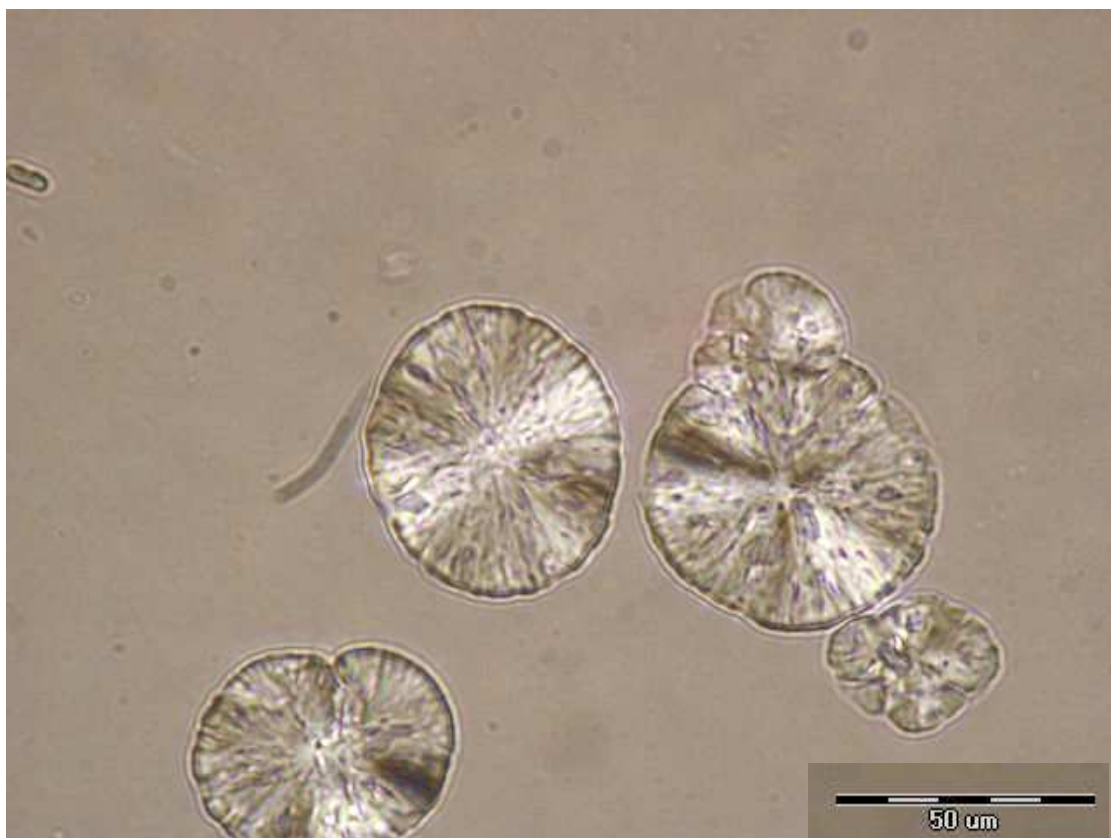
Obr. 45: Snímek sférolitů IC6 v 19. minutě izotermní krystalizace při 150 °C; POM



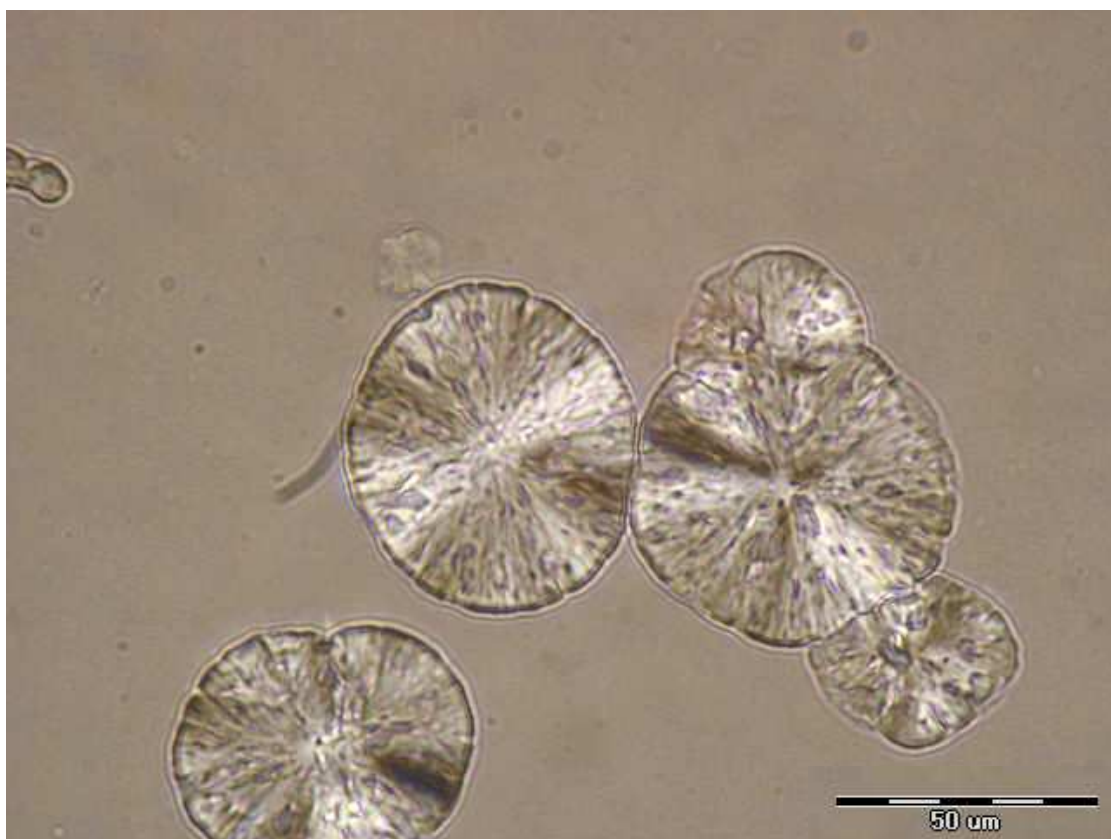
Obr. 46: Snímek sférolitů IC6 ve 35. minutě izotermní krystalizace při 150 °C; POM



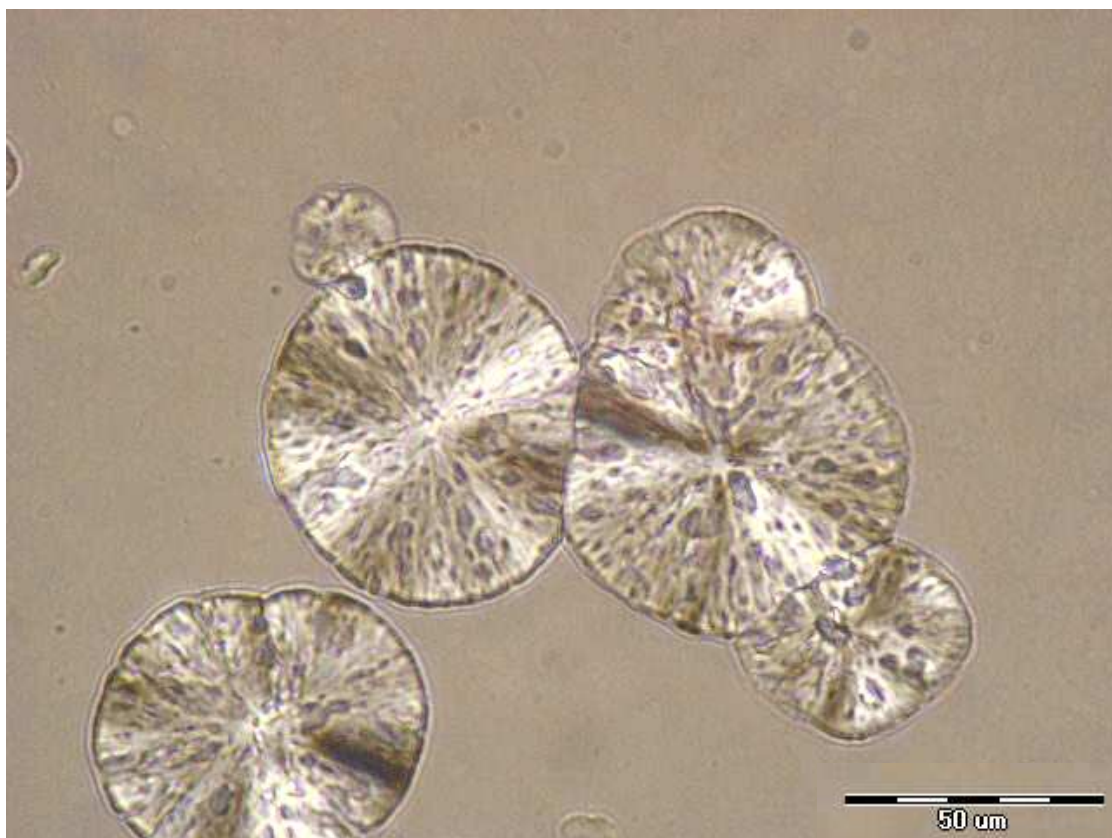
Obr. 47: Snímek sférolitů IC6 v 55. minutě izotermní krystalizace při 150 °C; POM



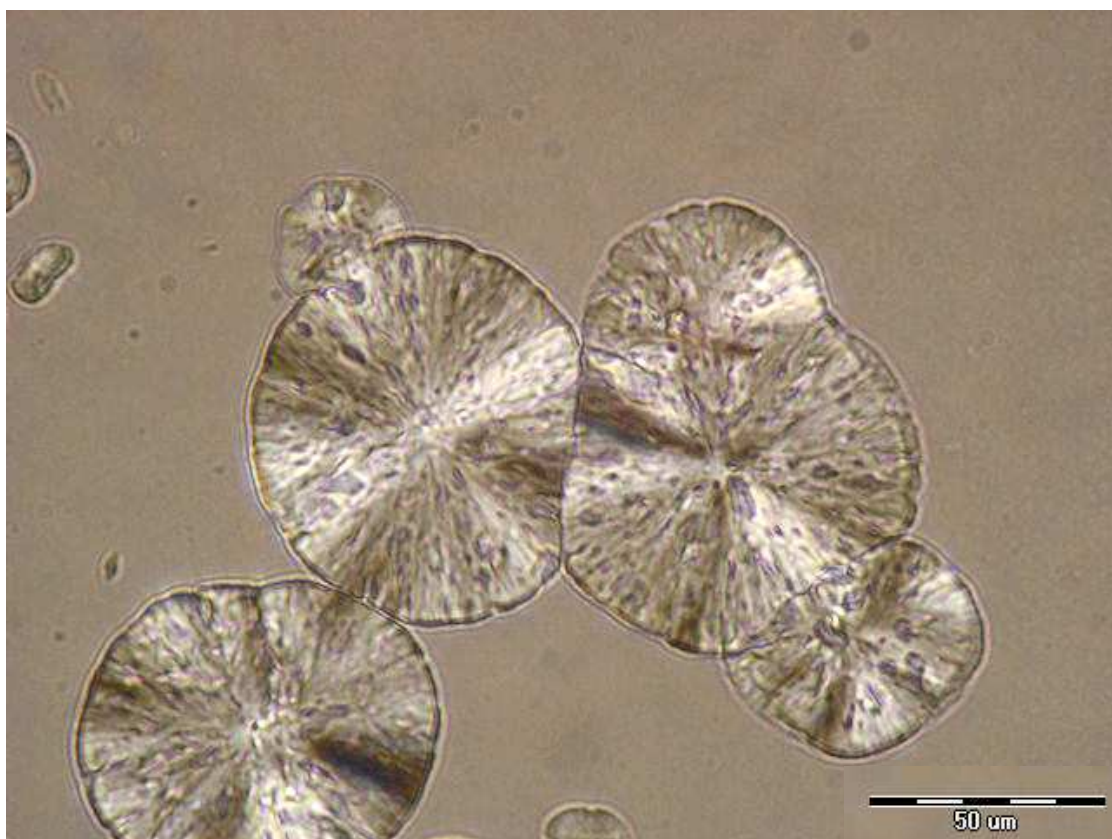
Obr. 48: Snímek sférolitů IC6 v 75. minutě izotermní krystalizace při 150 °C; POM



Obr. 49: Snímek sférolitů IC6 v 93. minutě izotermní krystalizace při 150 °C; POM



Obr. 50: Snímek sférolitů IC6 ve 109. minutě izotermní krystalizace při 150 °C; POM



Obr. 51: Snímek sférolitů IC6 ve 122. minutě izotermní krystalizace při 150 °C; POM



Obr. 52: Snímek sférolitu SPH v 28. minutě izotermní krystalizace při 150 °C; POM



Obr. 53: Snímek sférolitu SPH ve 122. minutě izotermní krystalizace při 150 °C; POM



Obr. 54: Snímek sférolitu UNI v 57. minutě izotermní krystalizace při 150 °C; POM



Obr. 55: Snímek sférolitu UNI ve 122. minutě izotermní krystalizace při 150 °C; POM

Pozorování jednotlivých sférolitů bylo přerušeno poté, kdy rozměry sférolitů zaplnily zorné pole obrazovky PC (248×186 μm). Jak bylo uvedeno výše, při chlazení došlo ke změně struktury. Snímky všech vzorků po izotermní krystalizaci a zchlazení jsou uvedené na obr. 57–65. Na všech jsou odlišitelné sférolity rostoucí za izotermních podmínek. Na obr. 64 je snímek z procesu chlazení vzorku SPH po 3. minutě od přerušení izotermní prodlevy na teplotě 150 °C. Ze snímku je patrné, že v této velmi krátké době došlo k postupnému vzniku velkého množství zárodků, které rostly do mnoha malých sférolitů.

Ze snímků lze vyčíst charakter morfologie, tedy počet, velikost a typ sférolitů, což je shrnuto v tabulce. Vznik β -fáze byl pozorován pouze u vzorku IC6, kde vznikla při 135 °C izotermně a při krystalizaci na 140 °C vznikla až během chlazení. Vzorek IC6 při všech teplotách vykázal sférolity typu II. Sférolity vzorku SPH byly v pořadí s rostoucí teplotou typu II, smíšené, a typu II a smíšené. U vzorku UNI byly pozorovány sférolity typu II pro teplotu 135 °C a sférolity smíšeného typu pro teploty 140 a 150 °C, přičemž morfologie sférolitů pro teplotu 150 °C se od ostatních lišila. Důvodem byl odtok taveniny ve směru k a za sférolity, což způsobilo nerovnováhu při růstu sférolitu. Z uvedeného je zřejmé, že kopolymery vzniklé třemi různými technologiemi se lišily ve struktuře, jak to do jisté míry prokázala také DSC analýza.

Tabulka 6: Charakteristika morfologie vzorků

	IC6			SPH			UNI		
Teplota [°C]	135	140	150	135	140	150	135	140	150
Množství sférolitů*	3	3	3	2	2	3	2	1	1
Typ sférolitů	II	II	II	II	II	II+S	II	S**	S
β -fáze	ano	ano	–	–	–	–	–	–	–

*Kvantifikace množství sférolitů: 3 – hodně, 2 – středně, 1 – málo

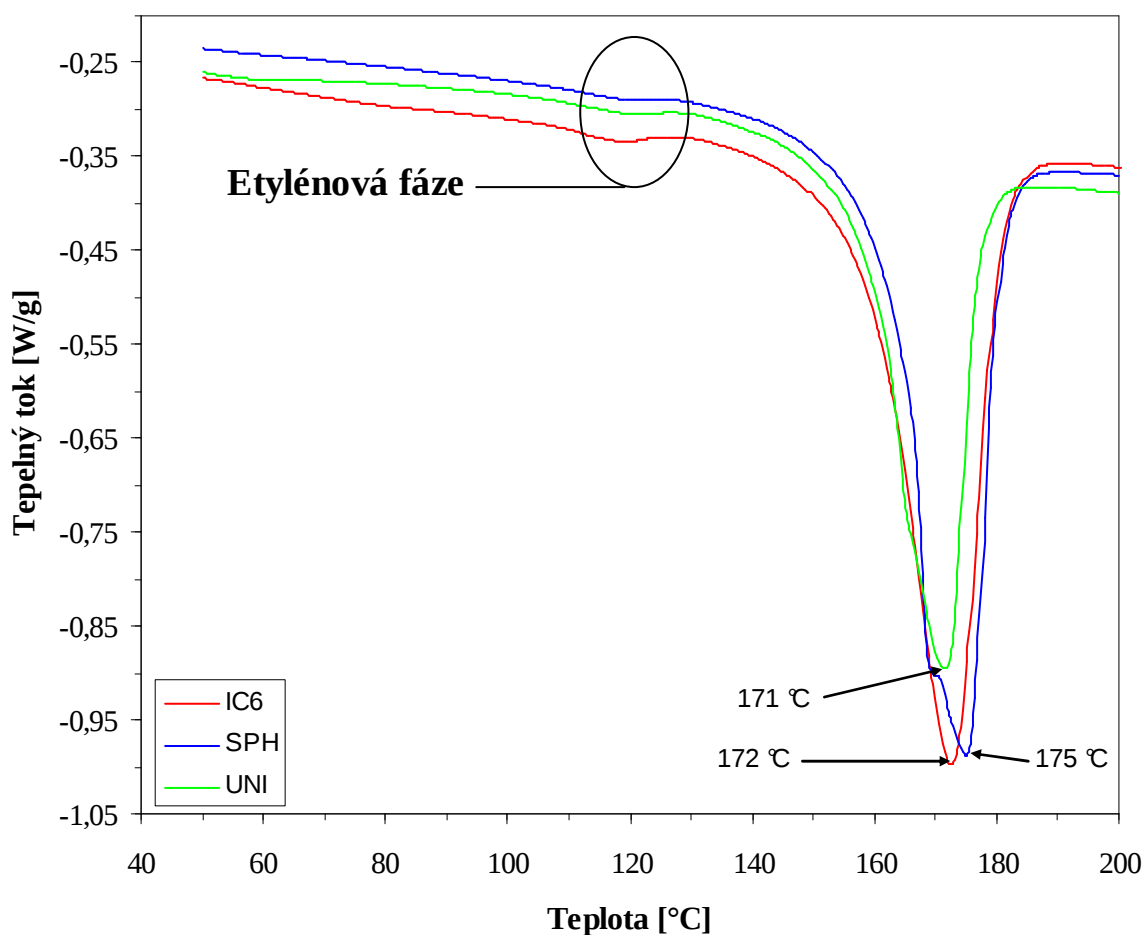
** S – smíšený typ sférolitu

Všeobecně, s rostoucí teplotou klesal počet vzniklých sférolitů, přičemž velmi nízký byl při 150 °C. Tento výsledek je do určité míry ve shodě s rychlostí vzniku zárodků (nebyl detailně studován) a růstu sférolitů, který byl při této teplotě shledán markantně nižší ve srovnání s teplotou krystalizace 135 a 140 °C. U vzorku UNI vznikly pouze dva sférolity (obr. 65).

Na snímcích 58, 59 a 61 je zřejmé, že došlo k odtoku taveniny ze vzorku. Důvodem se zdá být lokálně odlišné povrchové napětí krycího sklíčka. Odtok taveniny byl velmi významný při nízkém podchlazení, tedy při zchlazení na teplotu 150 °C, kdy je tavenina více viskózní. U této teploty docházelo k celkovému většímu rozliti vzorku, jak je patrné na obrázku 63 a 65. Jestliže při toku taveniny nedošlo ke vzniku zárodku, tloušťka vzorku byla tak nízká, že zárodek nevznikl ani po dlouhé době. Pokud vznikl zárodek při určité hraniční tloušťce taveniny, kterou se zdá být hodnota 2 μm (z měření tloušťky vzorků po krystalizaci) a posun taveniny byl rychlý, jak to bylo v případě vzorku UNI, tvar rostoucího sférolitu byl nedokonalý (obr. 53).

Při chlazení došlo ke krystalizaci také tenké a/nebo odtečené vrstvy vzorku, přičemž vznikaly velmi zřetelné svazky lamel v modifikaci α , ale v typu I (viz obr. 66)

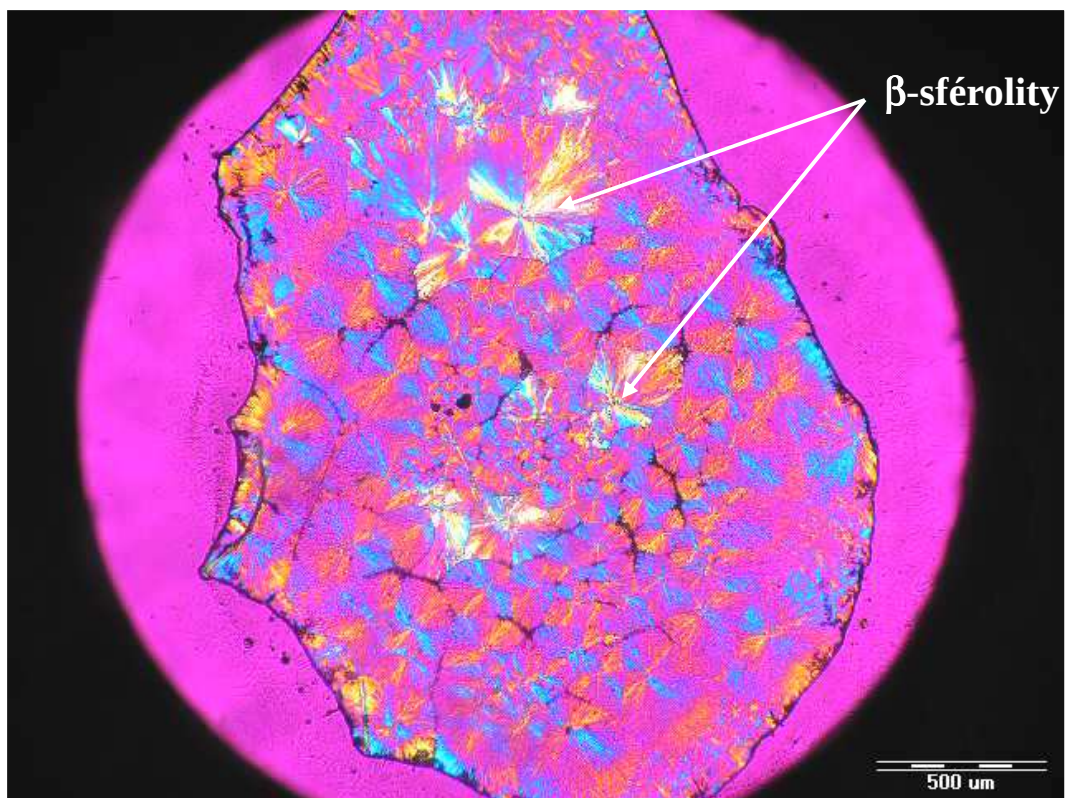
DSC křivky prvních ohřevů všech vzorků jsou uvedeny na obrázku 56. Z dvoupíku tání vzorku SPH lze vyčíst, že obsahoval dvě dominantní odlišně velké uspořádané oblasti (krystality). Vzorky UNI a IC6 se lišily šířkou píků, což poukazuje na různou distribuci velikosti krystalických domén, ale rozdíl nebude příliš velký. Základní charakteristiky DSC měření vzorků jsou uvedené v tabulce 7.



Obr. 56: DSC křivky prvních ohřevů vzorků IC6, SPH a UNI s uvedenou teplotou tání PP

Tabulka 7: Teplota tání a krystalinita

	IC6	SPH	UNI
Teplota tání [°C]	172	175	171
Krystalinita [%]	26,7	24,5	18,8



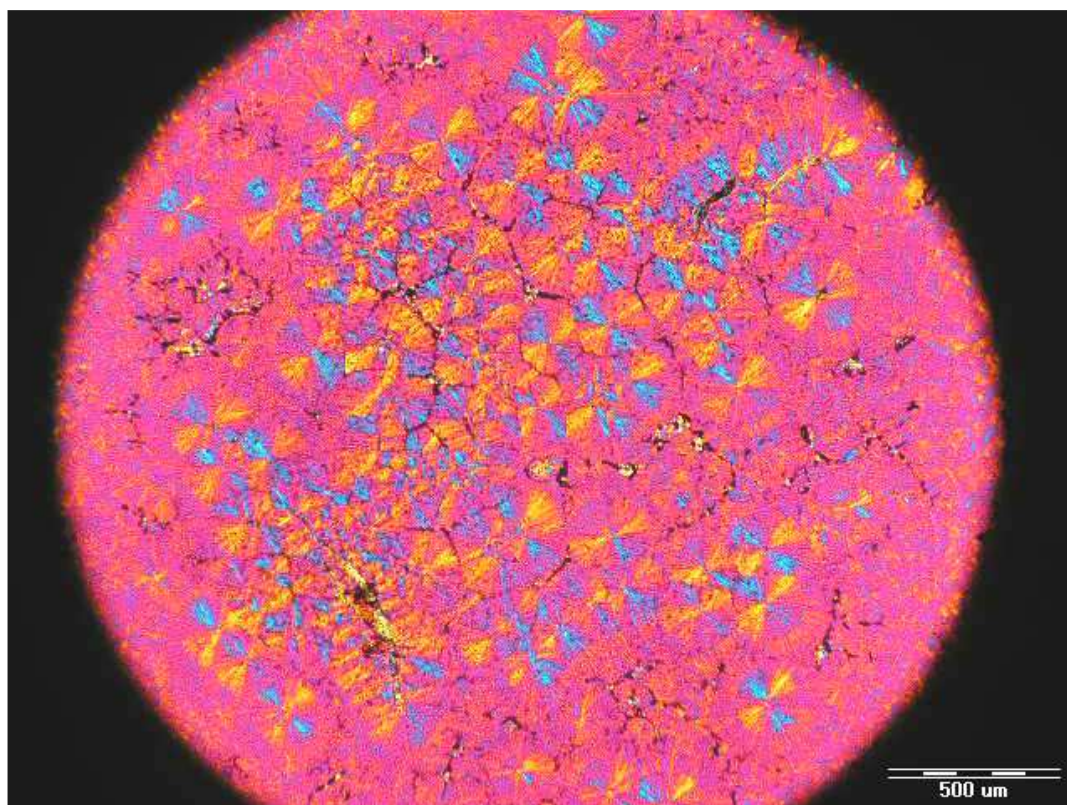
Obr. 57: Snímek vzorku IC6 po 32 min izotermní krystalizace při 135 °C a ochlazení; POM, způžďovací destička



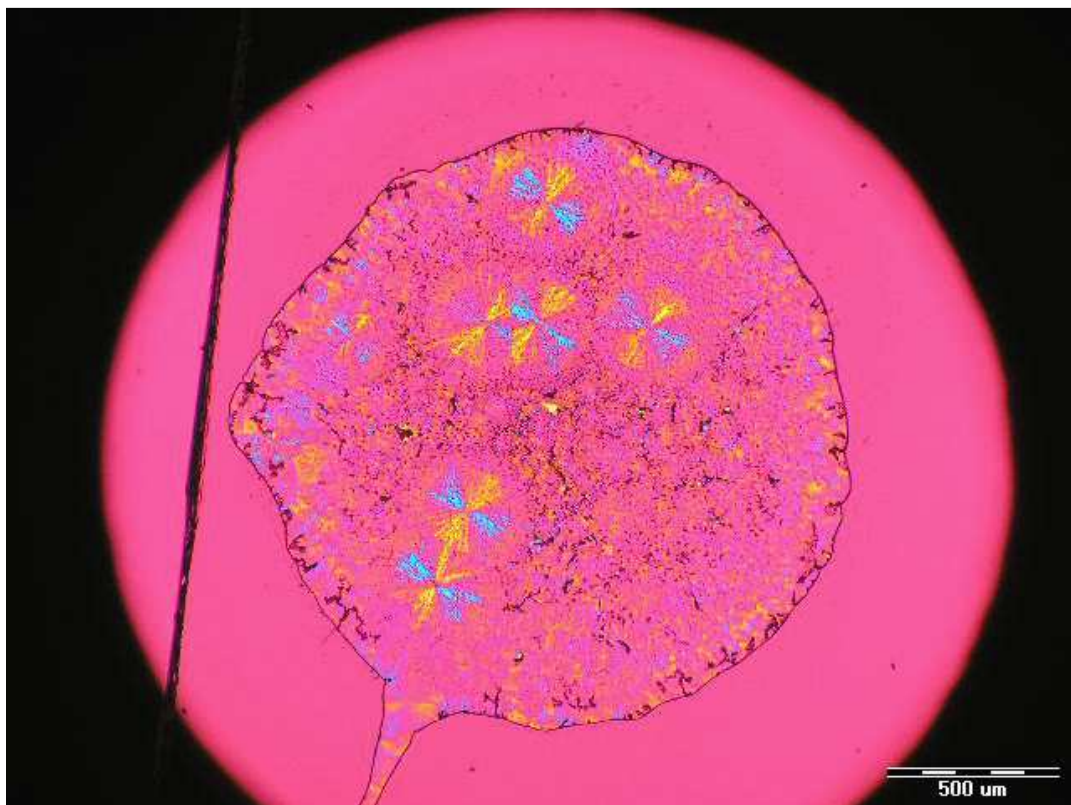
Obr. 58: Snímek vzorku SPH po 27 min izotermní krystalizace při 135 °C a ochlazení; POM, LDB filtr



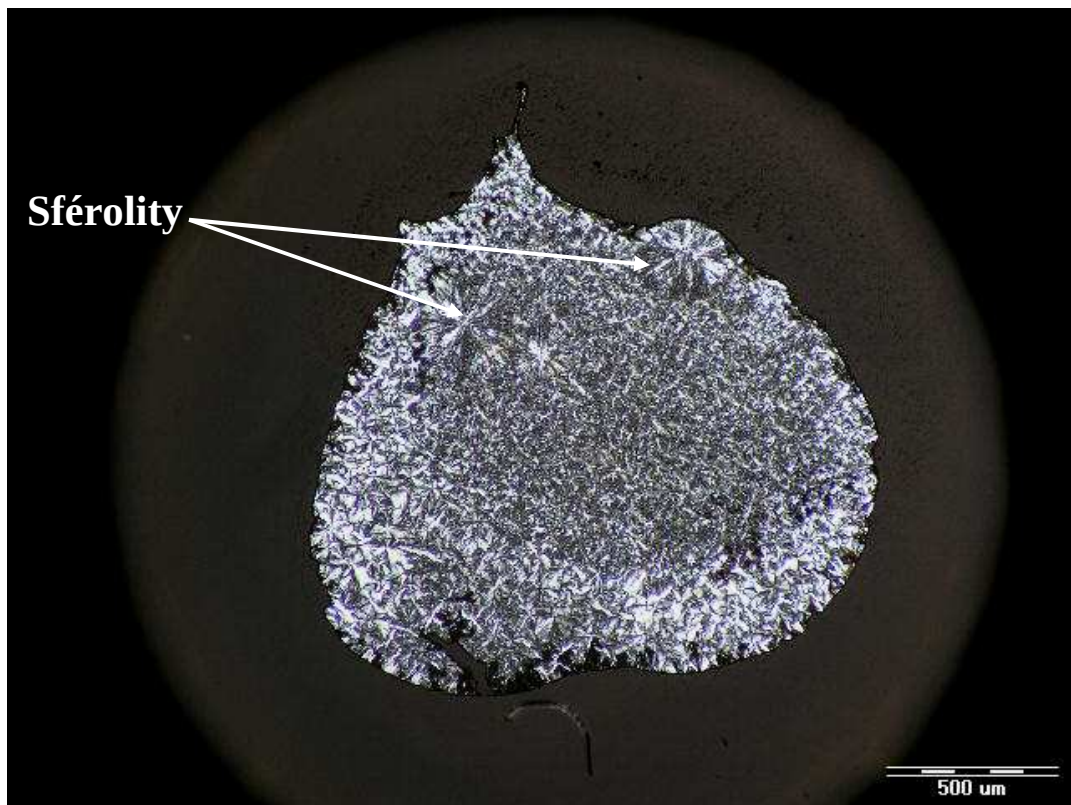
Obr. 59: Snímek vzorku UNI po 40 min izotermní krystalizace při 135 °C a ochlazení; POM, LDB filtr



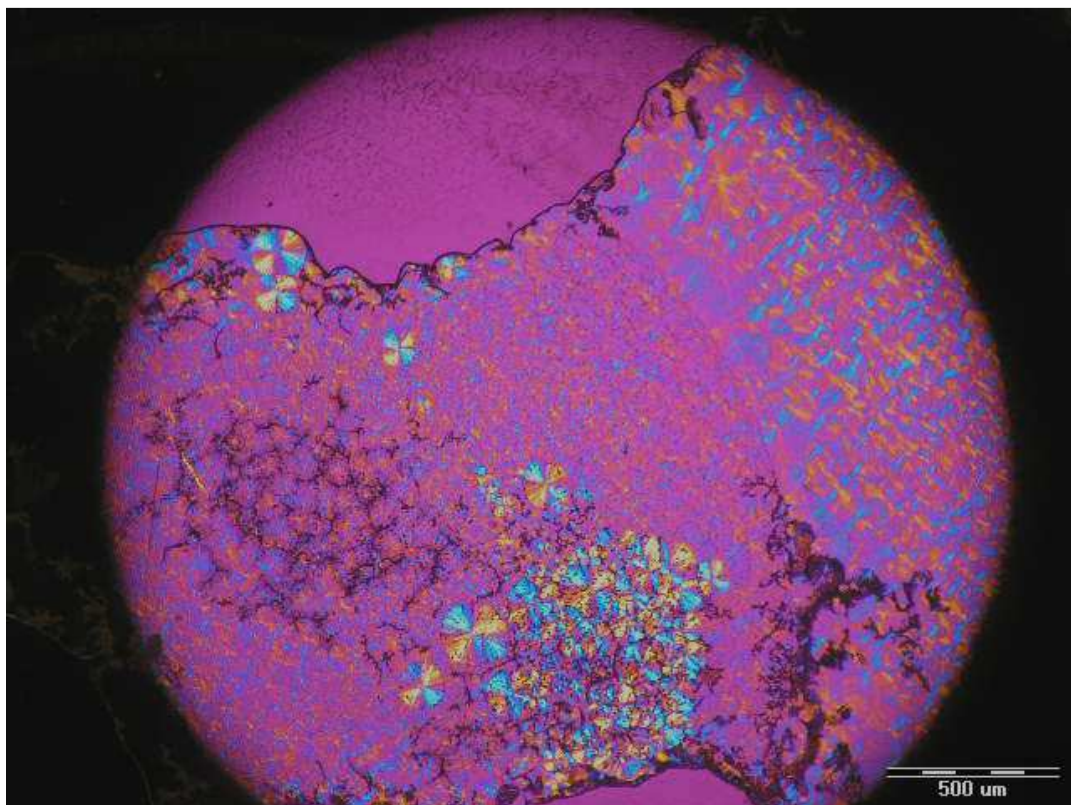
Obr. 60: Snímek vzorku IC6 po 50 min izotermní krystalizace při 140 °C a ochlazení; POM, zpoždovací destička



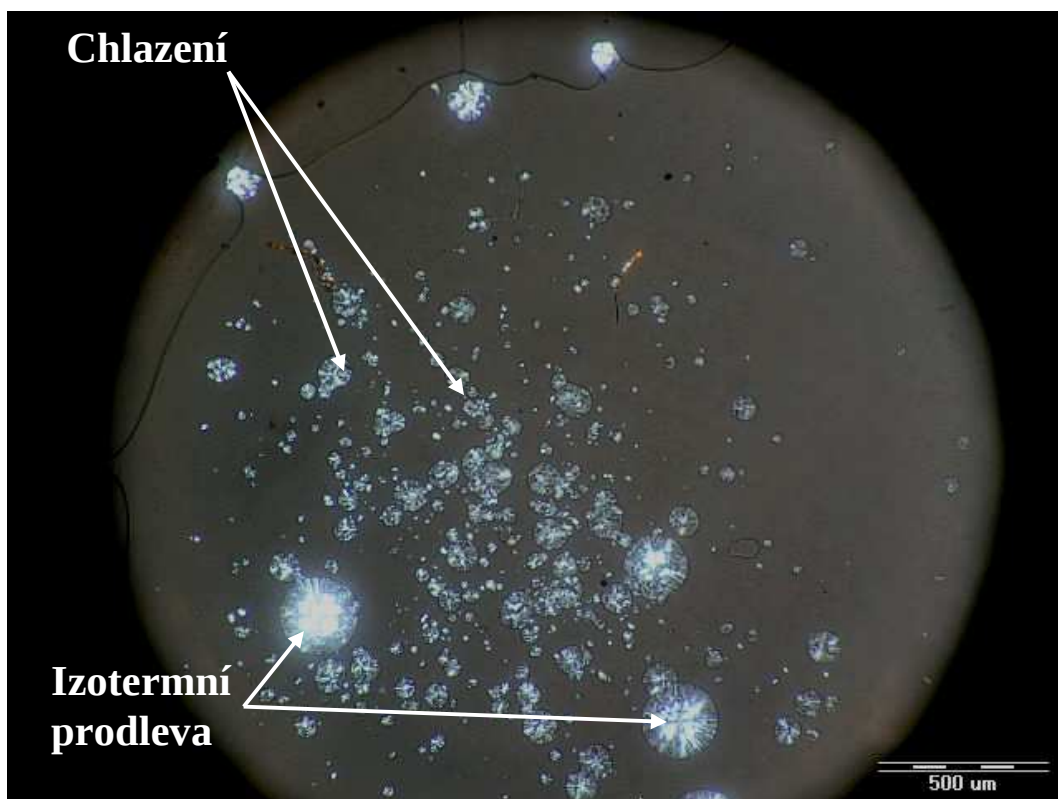
Obr. 61: Snímek vzorku SPH po 62 min izotermní krystalizace při 140 °C a ochlazení; POM, způžďovací destička



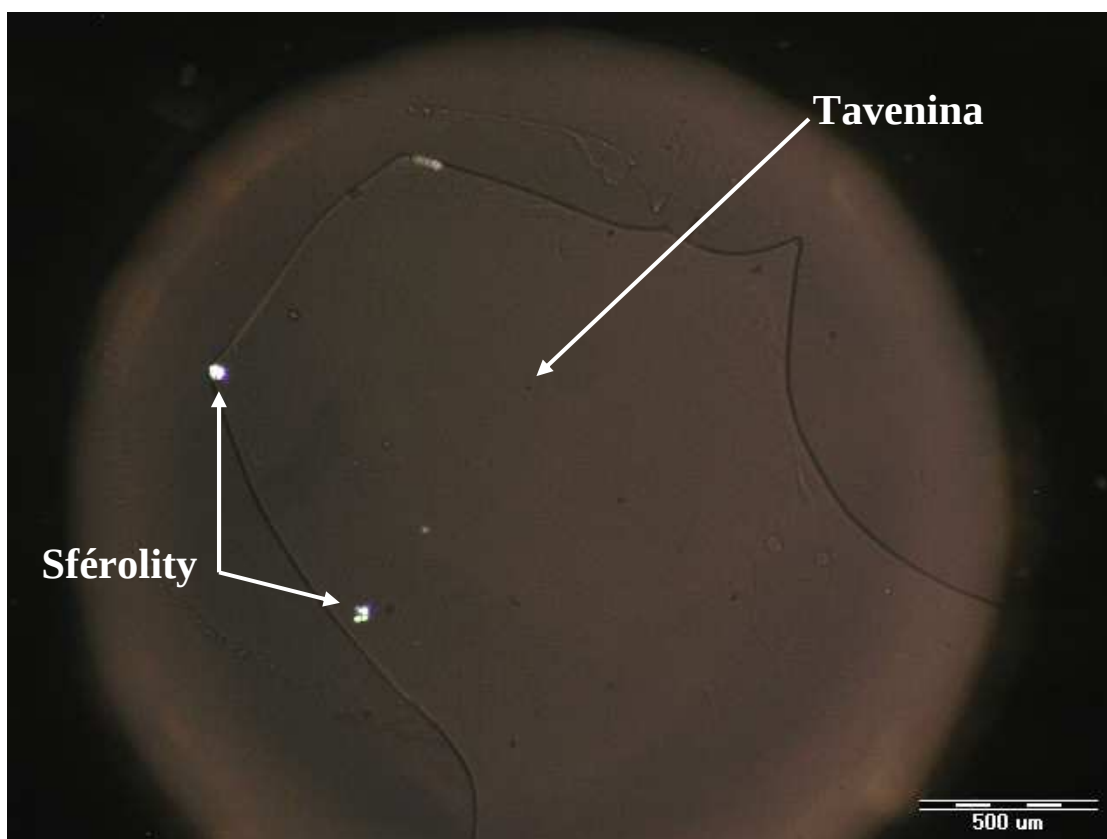
Obr. 62: Snímek vzorku UNI po 104 min izotermní krystalizace při 140 °C a ochlazení; POM, LBD filtr



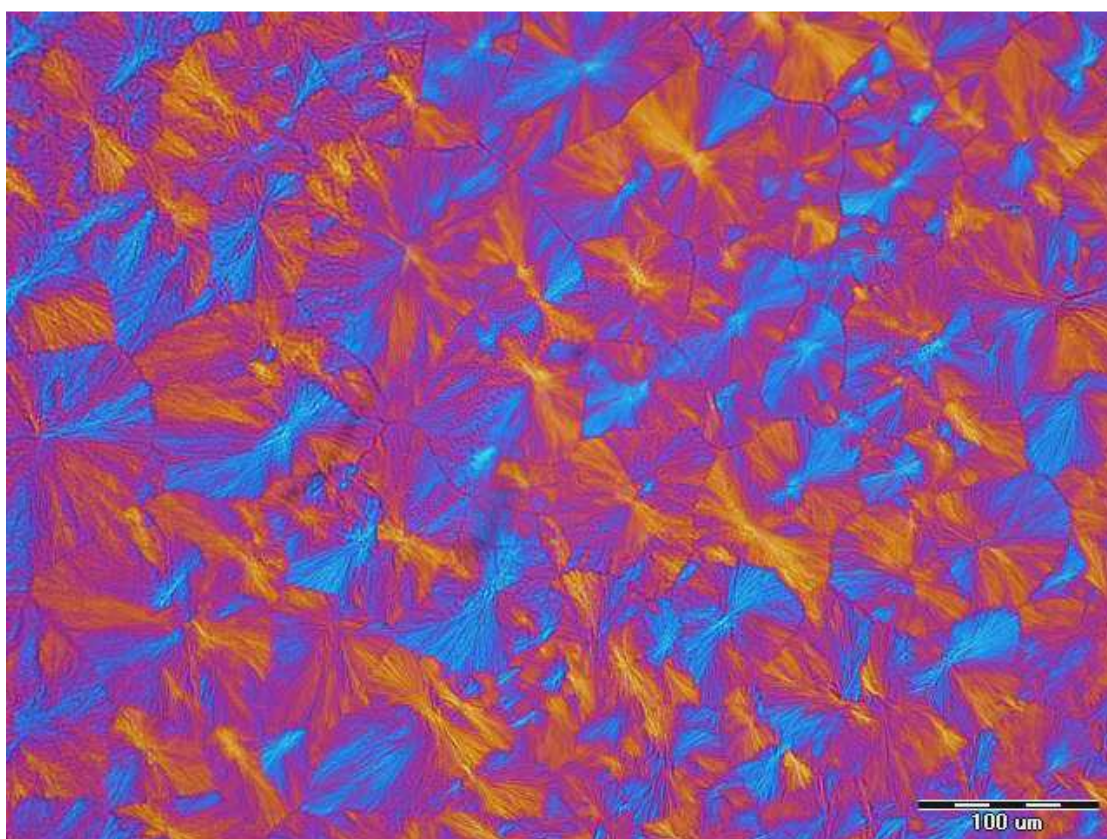
Obr. 63: Snímek vzorku IC6 po 340 min izotermní krystalizace při 150 °C a ochlazení; POM, zpoždovací destička, LBD filtr



Obr. 64: Snímek vzorku SPH po 216 min izotermní krystalizace při 150 °C a 3 min chlazení; POM, LBD filtr



Obr. 65: Snímek vzorku UNI po 183 min izotermní krystalizace při 150 °C; POM

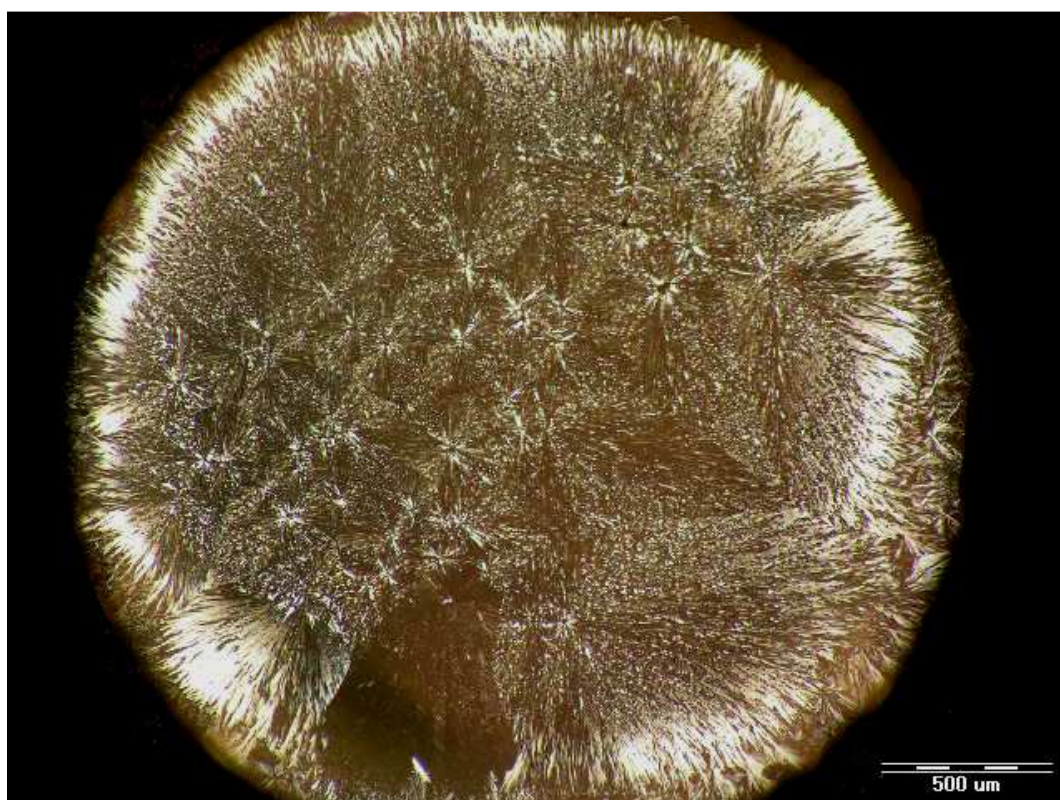


Obr. 66: Snímek sférolitů typu I ve vzorku IC6 vzniklých po ochlazení z izotermního růstu při 150 °C v tenké vrstvě taveniny; POM, zpožďovací destička, LBD filtr

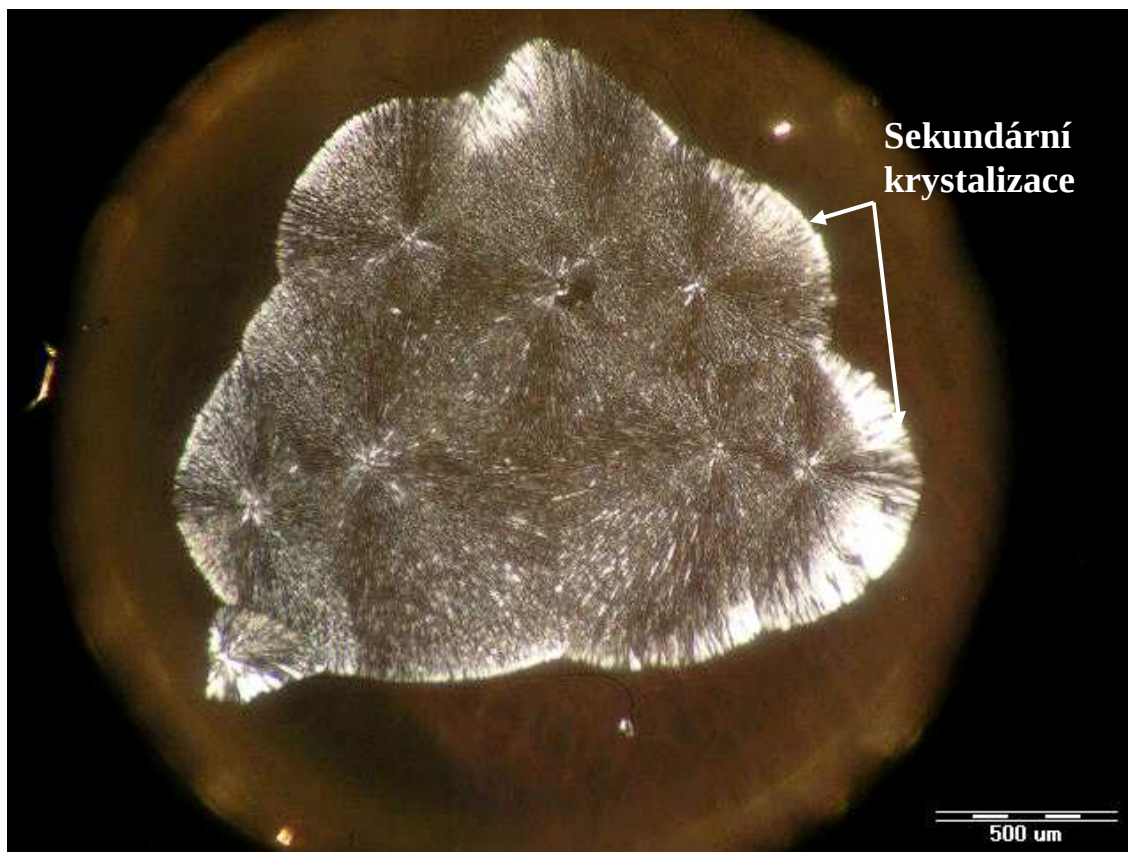
Snímky po krystalizaci vzorků při 135 °C, kdy byl sledován proces růstu u celého vzorku (ne jednotlivé sférolity) jsou zobrazené na obr. 67–69. Po vzniku zárodků rostly sférolity až do spotřebování celé taveniny izotermně, jak je zřejmé z velkého rozměru sférolitů, zvláště při vzniku malého množství zárodků, jak tomu bylo u vzorku SPH (obr. 68). Velmi nápadným rysem těchto tří snímků jsou výrazné „svítící“ oblasti na okrajích vzorků. Jedná se o důsledek sekundární krystalizace [3], která způsobila zvětšení tloušťky (zpevnění) lamel, což vede k velmi uspořádané struktuře. Tento jev byl pozorován u iPP s vysokou takticitou při izotermní krystalizaci nad 157 °C [9]. Ke zpevnění lamel došlo při určitém přiblížení taveniny k rostoucímu sférolitu, kdy došlo ke snížení rychlosti růstu sférolitů (nebylo měřeno, ale pozorováno). Tato vzdálenost se u jednotlivých vzorků lišila. Pro jednotlivé vzorky je v tabulce 8 uvedený čas prvního pozorovaného vzniku sekundární krystalizace spolu se vzdáleností sférolitů od okraje taveniny (tam, kde byla viditelná). U vzorku UNI (obr. 69) navíc došlo k tomu, že v rámci procesu zpevňování lamel došlo ve směru zbylé taveniny pouze k radiálnímu růstu lamel (tvar tyčinky). Detailnější vysvětlení procesu zpevňování lamel by bylo nad rámec této bakalářské práce.

Tabulka 8: Doba vzniku sekundární krystalizace spolu se vzdáleností od okraje taveniny

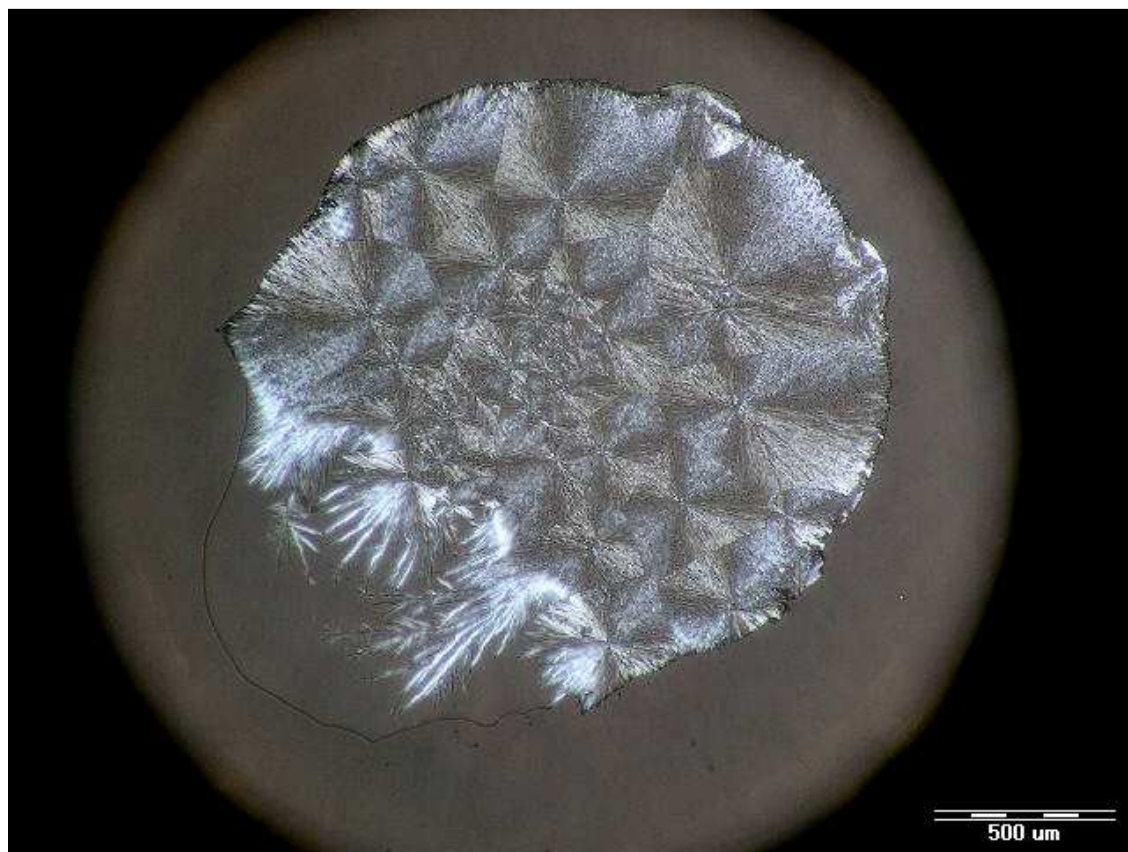
	IC6	SPH	UNI
Doba vzniku zpevněných lamel od začátku izotermní prodlevy [min]	28	54	13
Vzdálenost sférolitu od okraje taveniny, kde bylo viditelné první zpevnění lamel [μm]	–	50	198



Obr. 67: Snímek sférolitické struktury vzorku IC6 vzniklé při 135 °C po 250 min; POM



Obr. 68: Snímek sférolitické struktury vzorku SPH vzniklé při 135 °C po 246 min; POM



Obr. 69: Snímek sférolitické struktury vzorku UNI vzniklé při 135 °C po 170 min; POM, LBD filtr

5. ZÁVĚR

V této bakalářské práci byla studována kinetika izotermní krystalizace tří vzorků kopolymerů iPP-EPR po třetí extruzi prostřednictvím přímého sledování růstu sférolitů iPP. Jednotlivé vzorky se lišily pouze typem polymerační technologie, podle které byly označené jako IC6 (INNOVENE), UNI (UNIPOL) a SPH (SPHERIPOL). Rychlost růstu sférolitu pro danou teplotní oblast (135–150 °C) měla u všech vzorků lineární průběh. Rychlost krystalizace s rostoucí teplotou klesala u všech typů kopolymerů, přičemž při 150 °C došlo ke snížení rychlosti o 80 % ve srovnání s izotermní krystalizací při 135 °C.

Rychlost růstu jednotlivých kopolymerů se mezi sebou lišila s nejvyšší pravděpodobností z důvodu odlišnosti struktury. Nejpomalejší růst při všech teplotách vykázal vzorek UNI, který při 135 °C rostl pomaleji o 25% ve srovnání se zbývajících dvěma kopolymery. Při teplotě 140 °C rostl nejrychleji vzorek IC6 a to nejméně o polovinu rychleji než zbývajících dva, přičemž při teplotě 150 °C prokázal nejrychlejší růst vzorek SPH.

Srovnáním rychlosti růstu sférolitů po 1. a 3. extruzi lze konstatovat, že 3. extruze neměla na kinetiku krystalizace téměř žádný vliv. Velmi malý rozdíl byl sledován pouze u vzorku IC6.

Izotermní krystalizace a morfologie sférolitické struktury byla pozorována pod optickým polarizačním mikroskopem při zkřížených polarizátorech a za použití zpoždovací sádrovcové destičky. Díky tomuto vybavení bylo možné rozlišit α a β strukturu matrice (iPP), dobře viditelná byla EPR fáze, která byla zabudována do struktury sférolitu. Struktura iPP všech vzorků byla monoklinická (α), pouze u vzorku IC6 byla pozorována β fáze, která vznikla během izotermní krystalizace při 135 °C a při chlazení po ukončení izotermní krystalizace při 140 °C. U všech kopolymerů převládal typ sférolitu II. Pouze u vzorku UNI byly při teplotách 140 a 150 °C identifikované sférolity spíše smíšeného typu. Důvodem byl malý počet sférolitů malé velikosti.

Všeobecně lze konstatovat, že pro všechny teploty krystalizace vznikl největší počet sférolitu u vzorku IC6, méně u vzorku u SPH a nejméně u vzorku UNI.

Po ukončení izotermní krystalizace došlo k velkému nárůstu zárodků a ke vzniku malých sférolitu typu I. Ke změně struktury došlo také u izotermně rostoucích sférolitů.

U všech vzorků rostoucích izotermně při teplotě 135 °C po dlouhou dobu, došlo ke zpevnění koncových radiálních lamel sférolitů v blízkosti taveniny spotřebovávané na růst sférolitů. Pod pojmem zpevnění se rozumí zvětšení tloušťky lamel, ke které dochází při tzv. sekundární krystalizaci.

6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] VOHLÍDAL, Jiří. *Makromolekulární chemie*. Praha: [s. n.], 1995. 267 s. ISBN 80-7184-101-3.
- [2] GALESKI, A.; PRACELLA, M.; MARTUSCELLI, E. Polypropylene Spherulite Morphology and Growth Rate Changes in Blends with Low-Density Polyethylene. *Journal of Polymer Science: Polymer physics edition*. 1984, 22, s. 739–747.
- [3] LEDNICKÝ, František. *Mikroskopie a morfologie polymerů : Morfologie polymerů*. 1. Praha: Fastr typo-tisk, 2009. 97 s. ISBN 978-80-7372-487-0.
- [4] EHRENSTEIN, G. W. *Polymeric Materials : Structure - Properties - Application*. Munich : Hanser, 2001. 277 s. ISBN 3-446-21461-5.
- [5] 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>>.
- [6] SHAHIN, M. M., et al. Refinement of Etching Techniques to Reveal Lamellar Profiles in Polyethylene Banded Spherulites. *Journal of Polymer Science*. 1999, 37, s. 2279–2286.
- [7] HE, Yong, et al. Morphology and Melt Crystallization of Poly(L-lactide) Obtained by Ring Opening Polymerization of L-lactide With Zinc Catalyst. *Polymer engeneering and science* [online]. 2006, ddd, [cit. 2011-04-26]. Dostupný z WWW: <www.interscience.wiley.com>.
- [8] VÝCHOPŇOVÁ, J.; ČERMÁK, R.; OBADAL, M. Morphology Variations of Polypropylene. *Modern Research and Educational Topics in Microscopy*. 2007, s. 704–712.
- [9] MAITI, P. et al. Lamellar Thickening in Isotactic Polypropylene with High Tacticity Crystallized at High Temperature. *Molecules*. 2000, 33, s. 9069–9075.
- [10] SUN, Jingru, et al. Study on crystalline morphology of poly(L-lactide)-poly(ethylene glycol) diblock copolymer. *Polymer* 45. 2004, s. 5969–5977.
- [11] 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.
- [12] ZOK, F.; SHINOZAKI, D. M. Enviromental fatigue crack growth in spherulitic polyethylene. *Journal of Material Science*. 1994, 13, s. 940–943.
- [13] RYBNIKAR, Frantisek; GEIL, P. H. Melting and Recrystallization of PA-6/PA-66 Blends. 1992.
- [14] NORTON, D. R.; KELLER, A. The spherulitic and lamellar morphology of melt-crystalized isotactic polypropylene. *Polymer*. 1985, 26, s. 704–716.
- [15] AWAYA, H. Morphology of different types of isotactic polypropylene spherulites crystallized from metl. *Polymer*. 1988, 29, s. 591–596.
- [16] GREGOROVÁ, Miroslava; FOJT, Bohuslav; VÁVRA, Václav. *Mikroskopie horninotvorných a technických materiálů*. 1. Brno: Moravské zemské muzeum, 2002. 325 s. ISBN 80-7028-195-2
- [17] DI LORENZO, M. L.; SILVESTRE, Clara. Measurement of spherulite growth rates using tailored temperature programs. *Thermochimica Acta*. 2003, s. 67–73.
- [18] 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.

- [19] SUNG, Yu-taek, et al. Rheological properties and crystallization kinetics of polypropylene block copolymer with repeated extrusion. *Korea-Australia Rheology Journal*. 2005, 17, 1, s. 21–25.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] LOTZ, B. α and β phases of isotactic polypropylene: a case of growth kinetics "phase reentrancy" in polymer crystallization. *Polymer*. 1998, 39, 19, s. 4561–4567.
- [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] MASPOCH, M. Li., et al. Effects of recycling on the microstructure and the mechanical properties of isotactic polypropylene. *Journal of Materials science*. 2001, 36, s. 2607–2613.
- [26] LI, Jian, et al. Isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of elastomeric polypropylene. *Polymer Testing* 21. 2002, s. 583–589.
- [27] QIN, Jianglei, et al. Melting behavior and isothermal crystallization kinetics of PP/mLLDPE blends. *Journal of polymer research*. 2008, aaa, s. 413–420.
- [28] LEDNICKÝ, František. *Mikroskopie a morfologie polymerů: Mikroskopie polymerů a preparační technologie*. 1. Praha: Fastr typo-tisk, 2009. 71 s. ISBN 978-80-7372-486-3.
- [29] GRELLMANN, W. *Polymer testing*. Germany : Hanser Gardner Pubns, 2007. 700 s. ISBN 978-1-56990-410-7.
- [30] TOCHÁČEK, Jiří, et al. Processing stability of polypropylene impact-copolymer during multiple extrusion – Effect of polymerization technology. *Polymer Degradation and Stability*. 2011, 96, 4, s. 491–498.

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

Použité zkratky

Zkratka	Význam
A	analyzátor
ABS	akrylonitril-butadien-styren
AFM	mikroskopie atomárních sil
C2	etylen
CLSM	konfokální laserový rastrovací mikroskop
DSC	diferenční kompenzační kalorimetrie
EPR	etylén-propylenový kaučuk
HDPE	vysokohustotný polyetylén
IC6	Innovene
iPP	izotaktický polypropylén
iPS	izotaktický polystyrén
LDPE	nízkohustotný polyetylen
LLDPE	lineární nízkohustotný polyetylén
MFR	Index toku taveniny
MJ	monomerní jednotka
MM	makromolekuly
MŘ	makromolekulární řetězec
P	polarizátor
PA6	polyamid 6
PEEK	polyetheretherketon
PET	polyetylén-tereftalát
PLLA	poly(L-laktid)
POM	polarizační optický mikroskop
PP	polypropylén
SAXS	malouhlá difrakce rentgenova záření
SEM	elektronový rastrovací mikroskop
SPH	Spheripol
SPM	mikroskop s rastrovací sondou
TEM	transmisní elektronový mikroskop
UNI	Unipol
WAXS	širokouhlá difrakce rentgenova záření

Použité symboly

Symbol	Název veličiny
k	konstanta pro danou teplotu krystalizace
t	čas od začátku krystalizace
T_g	teplotou skelného přechodu
v_s	rychlost růstu
α	objemový podíl zkrystalizované fáze