

Kinetika krystalizace etylen-oktenových kopolymerů

Ondřej Kotula

Bakalářská práce
2015

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Ondřej Kotula
Osobní číslo: T12316
Studijní program: B2808 Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: Polymerní materiály a technologie
Forma studia: prezenční

Téma práce: Krystalizace etylen-oktenového kopolymery

Zásady pro vypracování:

- 1) Rešerše průzkum literatury na toto téma.
- 2) Měření kinetiky krystalizace za pomoci diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC).
- 3) Vyzkoušet sledování krystalizace etylen-oktenového kopolymery (EOC) za pomoci širokouhlého rozptylu rentgenového záření (WAXD) a polarizační světelné mikroskopie.
- 4) Srovnat přednosti a nevýhody těchto metod.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

[1] Huang JW. Dispersion, Crystallization Kinetics, and Parameters of Hoffman-Lauritzen Theory of Polypropylene and Nanoscale Calcium Carbonate Composite. *Polym Eng Sci.* 2009;49(9):1855-1864.

[2] Alamo RG, Viers BD, Mandelkern L. PHASE-STRUCTURE OF RANDOM ETHYLENE COPOLYMERS – A STUDY OF COUNIT CONTENT AND MOLECULAR-WEIGHT AS INDEPENDENT VARIABLES. *Macromolecules.* 1993;26(21):5740-5747.

[3] Chunn PS, Kao CI, Knight GW. STRUCTURE-PROPERTY RELATIONSHIPS IN POLYOLEFINS MADE BY CONSTRAINED GEOMETRY CATALYST TECHNOLOGY. *Plast Eng.* 1995;51(6):21-23.

[4] Kale LT, Plumley TA, Patel RM, Jain P, Tappi. Structure-property relationships of ethylene/1-octene and ethylene/1-butene copolymers made using insite technology. 1995 *Polymers, Laminations & Coatings Conference, Books 1 and 2.* Atlanta: Tappi Press; 1995. p. 423-433.

[5] Minick J, Moet A, Hiltner A, Baer E, Chum SP. CRYSTALLIZATION OF VERY-LOW-DENSITY COPOLYMERS OF ETHYLENE WITH ALPHA-OLEFINS. *J Appl Polym Sci.* 1995;58(8):1371-1384.

[6] Bensason S, Minick J, Moet A, Chum S, Hiltner A, Baer E. Classification of homogeneous ethylene-octene copolymers based on comonomer content. *J Polym Sci Pt B-Polym Phys.* 1996;34(7):1301-1315.

Vedoucí bakalářské práce: **prof. Ing. Petr Svoboda, Ph.D.**

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce: **16. ledna 2015**

Termín odevzdání bakalářské práce: **25. května 2015**

Ve Zlíně dne 2. března 2015


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 29. 5. 2015

Ondřej Kotula

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

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

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

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

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

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

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Cílem této bakalářské práce byl náhled do časového rozvoje nadmolekulární struktury kopolymeru etylenu s oktenem, který pod názvem Engage® vyrábí, zpracovává a distribuuje firma The Dow Chemical Company. Klíčovou charakteristikou polyolefinového elastomeru (POE) je právě obsah oktenu, na kterém závisí veškeré mechanické a fyzikální vlastnosti materiálu.

Za pomoci polarizační světelné mikroskopie a diferenciální skenovací kalorimetrie (dále jen DSC) byl pozorován vliv obsahu kopolymerní fáze na rychlost krystalizace, teplotu krystalizace a další faktory. Výsledkem bylo porovnání naměřených hodnot jednak pro jednotlivé kopolymery mezi sebou, a také s teoretickým průběhem dle Avramiho rovnice. Vzhledem k poruše zařízení nebylo možné provést měření na širokoúhlé rentgenové difrakci (WAXD).

Klíčová slova: etylen-oktenový kopolymer, EOC, kinetika krystalizace, Avramiho rovnice

ABSTRACT

The goal of this bachelor thesis was in sight to time development of supramolecular structure of ethyleneoctene copolymer which is produced, processed and distributed by The Dow Chemical Company. A key characteristic of polyolefin elastomer is octene content on which depends all mechanical and physical properties of the material.

With the help of polarizing optical microscopy and differential scanning calorimetry (hereinafter DSC), an effect on the content of the copolymer phase crystallization rate, crystallization and other factors was observed. The result was comparison of measured values for each copolymer between themselves and with the theoretical process described by Avrami equation. Due to equipment failure it was not possible to carry out measurements on a wideangle X-ray diffraction (WAXD).

Keywords: ethylene-octene copolymer, EOC, crystallization kinetics, Avrami equation

Poděkování

Rád bych tímto poděkoval zejména svému vedoucímu práce, profesoru Svobodovi, za podnětné téma a ochrannou ruku a Ing. Lukáši Kostkovi, který mi vyšlapal cestičku v metodách vyhodnocení kinetiky krystalizace za pomoci DSC. Bez jejich příspěvků by tato práce nevznikla. Další díky patří celému vedení institutu technologické fakulty Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně za samotnou možnost studia a rozvoje sebe sama a v neposlední řadě také všem rodinným příslušníkům za podporu při studiu a přátelům, kteří nepochybovali, že na konci této cesty čeká úspěch.

„Nejdřív si zjistěte fakta, pak je můžete falšovat, jak chcete.“

Mark Twain

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

OBSAH

ÚVOD.....	10
I TEORETICKÁ ČÁST.....	11
1 ETYLEN-OKTENOVÝ KOPOLYMER (EOC).....	12
1.1 VÝROBA.....	12
1.2 STRUKTURA.....	12
1.3 VLASTNOSTI.....	12
1.4 POUŽITÍ.....	13
2 MORFOLOGIE.....	14
2.1 KRYSTALICKÝ STAV.....	14
2.2 AMORFNÍ STAV.....	14
3 KRYSTALIZACE.....	15
3.1 OBECNÝ POPIS.....	15
3.2 TERMODYNAMICKÝ POPIS.....	16
3.3 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ KRYSTALIZACI.....	17
3.3.1 Negativní vlivy.....	17
3.3.2 Pozitivní vlivy.....	17
3.3.3 Rychlost krystalizace.....	17
4 CHARAKTER METOD.....	19
4.1 POLARIZAČNÍ SVĚTELNÁ MIKROSKOPIE.....	19
4.2 DIFERENČNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE.....	19
II PRAKTICKÁ ČÁST.....	21
5 POUŽITÉ PŘÍSTROJE A POMŮCKY.....	22
6 METODY ZPRACOVÁNÍ.....	23
6.1 POLARIZAČNÍ MIKROSKOPIE – KINETIKA IZOTERMNÍ KRYSTALIZACE.....	23
6.1.1 Příprava vzorku.....	23
6.1.2 Postup měření.....	23
6.1.3 Vyhodnocení.....	23
6.2 DSC - KINETIKA NEIZOTERMÁLNÍ KRYSTALIZACE.....	24
6.2.1 Nastavení programu.....	24
6.2.2 Příprava vzorku.....	25
6.2.3 Vyhodnocení.....	25
7 DISKUZE VÝSLEDKŮ.....	27
7.1 POLARIZAČNÍ MIKROSKOPIE – KINETIKA IZOTERMÁLNÍ KRYSTALIZACE.....	27
7.1.1 Vyjádření k účinnosti metody.....	27
7.1.2 EOC 20.....	27
7.1.3 EOC 17.....	31
7.2 DSC - NEIZOTERMNÍ KINETIKA KRYSTALIZACE.....	32
7.2.1 Vyjádření ke spolehlivosti lineárních závislostí.....	34
7.2.2 EOC 17.....	35
7.2.3 EOC 20.....	36
7.2.4 EOC 35.....	37
7.2.5 EOC 38.....	38

7.2.6	EOC 39.....	39
7.2.7	Porovnání naměřených závislostí.....	40
ZÁVĚR		45
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....		46
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....		48
SEZNAM OBRÁZKŮ		50
SEZNAM TABULEK.....		51
SEZNAM GRAFŮ		52
SEZNAM PŘÍLOH.....		53

ÚVOD

Lidstvo se ve svém nezadržitelném vývoji snaží o překonávání hranic ve všech odvětvích své činnosti už od samotného počátku lidstva, jak jej známe. Od zpracovávání kamene a dřeva, které bylo vůbec prvním masově využívaným polymerním materiálem v dějinách, přes první latexové míče původních obyvatel Jižní Ameriky až k dnešním speciálním polymerním výrobkům, schopným chránit budovy před ničujícími zemětřeseními, nahrazovat životně důležité části orgánů lidského těla nebo třeba jen usnadnit radostný pohyb pod vodní hladinou.

Polymery, jak je známe dnes, datují své počátky právě do období prvních kolumbovských výprav. Tehdejší námořníci si při své cestě za poznáním přivezli mimo všech „skutečných cenností“ i několik zdánlivě nepoužitelných maličkostí, jako byly právě kusy onoho zvláštního materiálu, který tak výborně odolával vodě a svou houževnatostí udivoval neje-den zvědavý mozek. Dnes už se samozřejmě bez poly-1,2-cis isoprenu neobejde téměř žádný velký zpracovatel elastomerních polymerů. A byl to právě přírodní kaučuk, který naznačil další vývoj lidstva v otázce zpracovávaných materiálů.

Ač to může být k nelibosti, nástrojem největšího rozvoje je zpravidla válka. I neomluvitelné hrůzy několika fanatických jedinců ale přinášejí záblesky lepšího života pro ty, kteří chybují méně fatálně, a tak se za relativně krátké období druhé světové války podařilo vyvinout opravdu plnohodnotné plasty, které se v probíhajícím desetiletí dostaly do popředí zpracovatelského průmyslu. Začala doba plastová.

Existuje domněnka, že z hlediska organické chemie již není co objevovat a nové sloučeniny jsou ve většině jen modifikacemi již známých látek. Stejně tak se traduje v oblasti makromolekulární chemie. Jako prsty nemohou fungovat bez nervů a nervy bez mozku a dále až ke kmenovým buňkám, nemohou jednotlivé přírodní vědy pracovat bez vědomí o principech všech příbuzných disciplín. Stačí jen postavit sklenici vody mezi matematika, ovládajícího programovací jazyk přírody, fyzika, který nejvíce ze všech touží zjistit, proč právě voda a proč právě tady, chemika, vždy připraveného změnit vodu v substanci jemu potřebnou a biologa, který by ze všeho nejraději sklenici vyprázdnil za účelem udržení homeostázy. Nicméně vývoj zastavit nelze, a proto dnes lidé neúnavně pokračují v objevování nového na základě známého.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 ETYLEN-OKTENOVÝ KOPOLYMER (EOC)

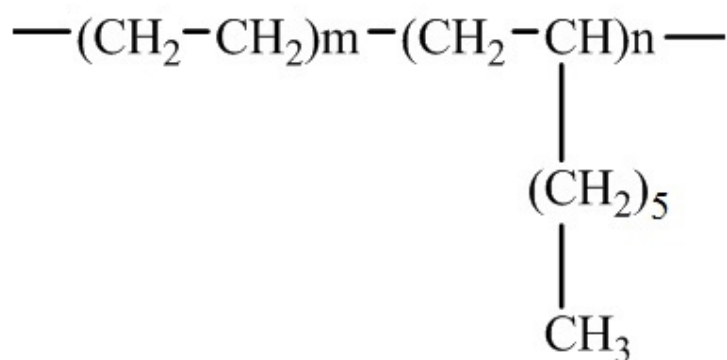
Název v tomto znění je v zahraniční literatuře, kde se obdobné materiály vyskytují buďto jako polyefin elastomers (polyolefinové elastomery, POE), nebo pod svými obchodními názvy, málo obvyklý. Použitý typ má dnes pod obchodní značkou Engage® registrována firma Dow Chemical Company. Materiál se řadí mezi takzvané termoplastické elastomery, což je kategorie vyplňující svými jedinečnými vlastnostmi mezeru mezi recyklovatelnými termoplasty a mechanicky odolnými elastomery.

1.1 Výroba

Přestože oficiální postup výroby zůstává firemním know how, Franco, et al. ve své práci popisují systém přípravy v kapalně fázi v průtočném, míchaném reaktoru. K samotné polymeraci je nezbytný metallocenový katalyzátor zajišťující maximálně lineární charakter. Obdobně jako u jiných výrob, i zde se distribuce molekulové hmotnosti řídí obsahem vodíku v reaktoru. [10].

1.2 Struktura

Níže je znázorněna struktura monomerní jednotky kopolymeru (obr. 1). Jedná se o klasického představitele blokových kopolymerů.



obr. 1 – monomerní jednotka etylen-oktenu v EOC

1.3 Vlastnosti

Zpravidla platí, že se všechny vlastnosti řídí obsahem komonomeru [4]. Zakalení, způsobené lomem viditelného světla na rozhraní sférolitů lze výrazně pozorovat u vzorků, obsahujících 17 a 20 hm. % oktenu. Materiály s vyšším podílem kopolymeru jsou již zcela čiré, jen nepatrně zkreslující obraz důsledkem rozdílného indexu lomu. Podíl krystalické fáze

vykazuje s nižším obsahem komonomeru klesající tendenci [12]. Pak také platí většinou nižší zpracovatelské teploty, hustota tvrdost. Z hlediska mechanických vlastností jednotlivé veličiny nevykazují jednoznačně rostoucí či klesající tendenci (viz tab. 1 a tab. 2). Výrobce navíc udává, že materiál vykazuje dobrou stabilitu v teplotním rozmezí použitelnosti, také odolnost vůči UV záření, má vynikající elektroizolační vlastnosti a zvýšené možnosti úspěšného odpadového hospodářství. Ze samotné struktury lze samozřejmě vyčíst nepolární charakter, nadprůměrná chemická odolnost polárními látkami a možnost radiačního nebo oxidačního síťování [14].

tab. 1 – základní vlastnosti zkoumaných materiálů I, převzato z [14]

typ Engage®	W _{oct.} [hm. %]	ρ [g/cm ³]	ITT [g/10 min]	tvrdost Shore A	T _m (DSC 10 K/min) [°C]	T _g [°C]
8150	39	0,868	0,5	75	55	-56
8100	38	0,870	1	75	60	-55
8452	35	0,875	3	77	67	-53
8450	20	0,902	3	94	98	-42
8540	17	0,908	1	96	103	-39

tab. 2 – základní vlastnosti zkoumaných materiálů II, převzato z [14]

typ Engage®	σ_{oh} [MPa]	σ_p [MPa]	ϵ [%]
8150	11,8	10,9	780
8100	13,6	10,3	820
8452	16,6	9,8	920
8450	72,6	24,8	730
8540	104,0	28,9	710

1.4 Použití

Ze zpracovatelského hlediska se na materiál může nahlížet jako na primární složku, nebo přísadu do směsi polymerů. Mluvíme-li o produktu jako přísadě, nejčastěji je používán právě pro úpravu rázové houževnatosti a pevnosti v tahu a ohybu, či pro zvýšení odolnosti vůči nižším teplotám. Z obou hledisek pak lze relativně libovolně volit metody zpracování. Obvykle se jedná o vstřikované hračky (čistý) nebo části automobilů (ve směsi) nebo vytlačované pláště kabelů. Jak bylo zmíněno výše, existuje i ve formě sesíťovaného termose- tu například i ve formě pěny. [14]

2 MORFOLOGIE

Pojmem morfologie polymerů se rozumí nauka o struktuře. V případě, že polymer není schopný pravidelného uspořádání, hovoříme o tzv. amorfním stavu. Je-li tomu naopak a v látce nacházíme určitou pravidelnost ve všech třech rozměrech, jedná se o krystalický stav [1].

2.1 Krystalický stav

Existence výlučně krystalického stavu polymeru je pouze matematickou aproximací, nezbytnou pro spolehlivé fungování zavedených pouček a formulací. Ve skutečnosti jsme sice schopni dosáhnout vhodnými podmínkami krystalinity i nad 95 % [2], nicméně ani takový podíl není absolutní a proto se v technické praxi omezuje na pojem „semikrystalický stav“. Ten už mimo samotné pravidelné struktury plynule přechází v amorfní fázi. Malé shluky makromolekul jsou schopné tvořit jednotlivé lamely o rozměrech v desítkách až stovkách *nm*. Lamely se následně skládají do větších útvarů – sférolitů, které jsou již pozorovatelné ve viditelné oblasti za pomoci optického mikroskopu. Sférolity v polarizovaném světle tvoří klasické struktury maltézského kříže [1].

Hlavními společnými prvky krystalických polymerů jsou zejména vysoce ohebné lineární, či mírně větvené řetězce, bez přítomnosti větších substituentů. Běžnými představiteli jsou polyolefiny, polytetrafluorethylen (PTFE) nebo polyoxymethylen (POM).

2.2 Amorfní stav

Amorfní stav je pouze jiným označením pro statisticky nahodilý systém makromolekul, který dospěl do svého stavu vlivem termodynamických veličin, nicméně není v termodynamické rovnováze [3]. Vzniká uspořádání statistického klubka, které není v čase zcela konstantní a může vlivem vnějších sil měnit svou podobu. To mimo jiné zapříčiňuje vznik zapletenin mezi jednotlivými klubky, jejichž četnost se zvyšuje s rostoucí molekulovou hmotností, a tedy ovlivnění mechanických a teplotních charakteristik [1]. Amorfního stavu lze docílit i velice rychlým ochlazením (podchlazením) polymerní taveniny jinak krystalizujícího polymeru [13].

Mezi nejznámější zástupce amorfních polymerů se řadí polystyren (PS), polymethylmetakrylát (PMMA) nebo polyvinylchlorid (PVC). Společným znakem amorfních polymerů bývají tuhé, neohebné řetězce a substituenty s výrazným sterickým efektem.

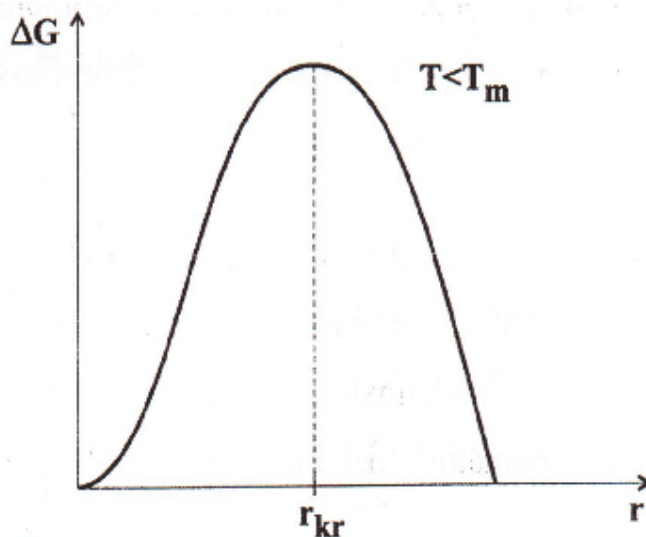
3 KRYSTALIZACE

Podíl krystalické fáze, neboli krystalinita polymeru je velmi diskutovanou problematikou, na kterou v průběhu let vzniklo nespočet prací. Jelikož při krystalizaci dochází v materiálu ke změnám projevujícím se na výsledném tvaru, stavu povrchu a mechanických vlastnostech, musí každý zpracovávatel tento faktor zohlednit při návrhu výrobku i strojního zařízení.

3.1 Obecný popis

Proces krystalizace můžeme obecně rozdělit do 3 základních fází.

Nukleace – je v podstatě iniciací procesu ochlazením pod teplotu tání. Ať už vznikají krystalizační centra nuceně, například přidávkem nukleačního činidla (heterogenní nukleace), nebo jen samovolným tepelným pohybem makromolekul (homogenní nukleace) v tavenině, jedná se o vznik zárodečných jader uspořádané struktury [1]. V případě, že zárodek nukleace nepřesahuje energetickou bariéru kritické velikosti, nastává vznik zárodku. Proces je velmi úzce spjatý s teplotní historií polymeru. Malé, částečně uspořádané části mohou přetrvat v tavenině relativně dlouhou dobu a po ochlazení na sebe berou roli nukleačního zárodku [13]



obr. 2 – kritická energie nukleačního zárodku, převzato z [5]

Růst a tvorba krystalů – v této fázi se z nukleačních zárodků stávají plnohodnotně orientované útvary (lamely), které již vykazují charakter krystalové mřížky na větší vzdálenost. Lamely na sebe přiléhají a částečně přitom zachovávají parametry nukleačního zárodka, přičemž délka a šířka vždy výrazně převyšují hodnoty tloušťky. Proces se zpomaluje s úbytkem volného prostoru a další růst probíhá už jen velmi pozvolna, až se téměř úplně zastaví (limitně pokračuje do nekonečna) a my získáváme finální podobu struktury [1].

Sekundární krystalizace – projevuje se zejména při dlouhodobém působení vnějších vlivů, jako přímé sluneční záření, vlhkost, zvýšená teplota, chemicky aktivní prostředí. Konkrétní výrobek může po čase, stráveném v podobně aktivním prostředí vykazovat tendenci ke krystalizaci. Dodáním energie dochází k přeorientování makromolekul [1,5].

3.2 Termodynamický popis

Z hlediska fyzikální chemie se proces krystalizace řadí mezi fázové přechody 1. druhu. Jde totiž o změnu skupenství z kapaliny v pevnou látku, přechod tedy provádí celkový pokles volné Gibbsovy energie ΔG . Krystalická fáze představuje tuhou složku, tudíž její volná energie G_k dosahuje nižších hodnot, než je tomu v případě kapaliny – amorfní složky G_l .

$$\Delta G = G_k - G_l < 0 \quad (1)$$

Z obecné definice Gibbsovy energie pak získáme závislost na entalpickém a entropickém členu.

$$\Delta G = (H_k - H_l) - T \cdot (S_k - S_l) \quad (2)$$

A právě celkový pokles entalpie charakterizuje finální podobu krystalizačního píku, jelikož se při procesu uvolní krystalizační teplo, které zachycuje DSC. Entropický člen naopak nemá v systému, který je pevně vázaný do krystalové mřížky nikterak vysokou hodnotu. Jeho doménou je vysoce neuspořádaná tavenina, která v konečné fázi růstu krystalické fáze vytrácí, nicméně celková entropie $-T \cdot (S_k - S_l)$ vychází v kladných hodnotách, což ve výsledku krystalizační pochody brzdí. Ideálním případem je proto velký pokles entalpie a nepatrná změna entropie [7].

V bodě tání čistého polymeru se tekutá složka dostává do rovnováhy s krystalickou složkou a celková volná Gibbsova energie je nulová.

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m} \quad (3)$$

Kde ΔH_m značí celkovou entalpii tání a ΔS_m celkovou entropii tání. Vyšší entalpie logicky zapříčiňuje vyšší teplotu tání [16].

3.3 Faktory ovlivňující krystalizaci

Jak už víme z předchozího bodu, krystalizaci ovlivňuje v první řadě teplota, existují však další, mnohdy nezanedbatelné ba až klíčové úpravy.

3.3.1 Negativní vlivy

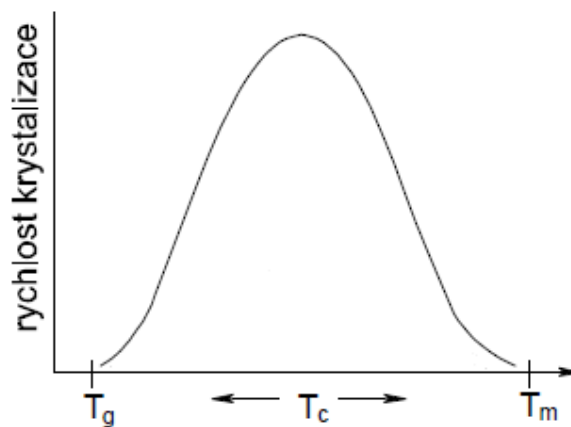
Pomineme-li teplotní působení, můžeme zařadit mezi nejvýznamnější inhibitory krystalizace samotnou strukturu polymeru. Vysoká četnost bočních řetězců či větvení snižuje celkovou schopnost orientace makromolekuly a tím i značně narušuje průběh krystalizace. Obdobně působí substituenty s vyšší molekulovou hmotností nebo nevhodnou elektronegativitou (např. Cl). Také případy svévolné heterogenní nukleace mohou být nežádoucí, zvláště pak jedná-li se o růst sférolitů na zárodku s původem v nečistotě. Velikost sférolitů bývá v některých aplikacích cíleným milníkem, proto hraje roli čistota i homogenita samotného materiálu.

3.3.2 Pozitivní vlivy

Jednoznačně pozitivní faktor je znalost správné krystalizační teploty. Nicméně z hlediska stereometrie je žádoucí vysoká míra možných konformací, což v praxi znamená, že lépe krystalizují ty polymery, jejichž řetězce neobsahují žádné, nebo jen nepatrné a v ideálním případě pravidelně uspořádané substituenty [13]. Dále se můžeme zaměřit na samotnou podstatu nukleace. Není dnes výjimkou, že moderní postupy modifikují optické či mechanické vlastnosti skrze velikost sférolitů. Kupříkladu využití α nukleací činidel pro výrobu krystalických, tedy pevnějších, chemicky odolnějších a přesto transparentních medicínských pomůcek, jako jsou injekční stříkačky [20].

3.3.3 Rychlost krystalizace

Rychlost krystalizace lze nejnázne vyčíst z uvedeného obrázku (obr. 3). Je zřetelné, že rychlost krystalizace nabývá maxima přibližně v polovině intervalu teploty skelného přechodu až teploty tání. Pod teplotou skelného přechodu ustává veškerý rotačně vibrační pohyb makromolekul, ergo růst nadmolekulární struktury není dále možný [8]. Nad teplotou tání Gibbsova volná energie plynule stoupá k nekonečnu, tudíž je slučování na základě kohezních sil nemožné [5,7].



obr. 3 – teplotní charakteristika rychlosti krystalizace, převzato z [2] a upraveno

4 CHARAKTER METOD

Vzhledem k relativní nenáročnosti a obecné oblíbenosti byly pro měření zvoleny metody polarizační světelné mikroskopie a diferenční skenovací kalorimetrie. Obě tyto metody poskytují za stabilních podmínek relevantní výsledky.

4.1 Polarizační světelná mikroskopie

Přestože je dnes tato metoda dotažena do absolutního vrcholu svých technických možností, je považována za zastaralou a dávno překonanou. Stále však nachází uplatnění při méně náročných a méně přesných měřeních, kdy je rozhodujícím faktorem rychlost před zobrazovacími schopnostmi. K samotnému měření je zapotřebí konkrétní polarizační mikroskop. Mezi dvěma libovolně nastavitelnými polarizátory je umístěn vzorek, který pro správnou funkčnost metody musí vykazovat dvojlom. Příbylová vysvětluje, že ve zkratce se jedná o jev, kdy materiál pohlcuje jednu z na sebe vzájemně kolmých složek polarizovaného světla [9].

Z hlediska charakteru vzorku sledujeme buďto velmi tenké vrstvy materiálu v prošlém světle, nebo vzorky vyšší tloušťky s vysoce odrazivou vrstvou právě ve světle odraženém. Velmi tenké vzorky pro světelnou mikroskopii získáváme obvykle za použití mikrotonu. Je-li žádoucí vysoce odrazivá vrstva, nejlepší volbou je pokovení.

Jak bylo zmíněno výše, slabou stránkou optického mikroskopu jsou jeho rozlišovací schopnosti. Pracuje se v rovině viditelného světla, tedy s vlnovými délkami přibližně 360 – 750 nm [8]. Vlnová délka záření dopadajícího na vzorek je zároveň mezní hranicí viditelnosti vzorku. Operační rozsah optického mikroskopu se pohybuje mezi 50 – 1000 násobným zvětšením.

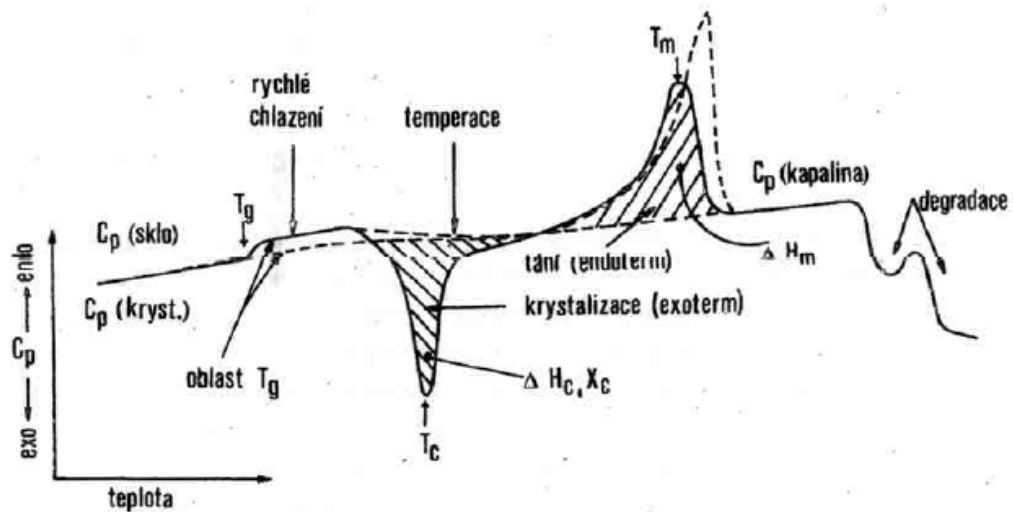
4.2 Diferenční skenovací kalorimetrie

Metoda DSC je další světově rozšířenou technikou. Přestože se používá hojně pro zjišťování krystalinity polymerů, je velmi závislá na formě vzorku a zejména na normalizované entalpii tání příslušného monokrystalu [13].

Ovšem i přes tyto drobnosti je možné získat spolehlivé výsledky měřených parametrů, pro polymery nejčastěji teplota skelného přechodu, teplota tání, entalpie tání, teplota krystalizace.

zace, entalpie krystalizace, podíl krystalinity, reakční entalpie, specifická tepelná kapacita a také reakční kinetika či kinetika síťování nebo krystalizace [11].

Princip spočívá v měření hustoty tepelného toku průchozí dvěma hliníkovými kelímky (liši se výrobcem) v inertní atmosféře, z nichž jeden obsahuje zkoumaný vzorek a druhý je prázdný. Výsledek se vynáší v závislosti na čase nebo teplotě [11]. Je-li jako chladicí médium použit dusík, operační rozsah přístroje se běžně pohybuje v rozmezí $-150 - 750$ °C.



obr. 4 – modelová křivka polymerů DSC, převzato z [11]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 POUŽITÉ PŘÍSTROJE A POMŮCKY

- polarizační optický mikroskop Olympus BX 41
- topný stolek Linkam THMS600
- vulkanizační ruční lis
- diferenční skenovací kalorimetr Mettler Toledo DSC1
- standardní 40 μ l Al kelímky Mettler Toledo
- analytické váhy KERN 770
- skalpel
- krycí sklíčka
- PC

6 METODY ZPRACOVÁNÍ

6.1 Polarizační mikroskopie – kinetika izotermní krystalizace

6.1.1 Příprava vzorku

Z pytle byla náhodně vybrána granule vzorku, z té za pomoci skalpelu odříznuta nepatrný část, která byl umístěna mezi krycí sklička. Ta byla vložena mezi několik vrstev papíru a takto připravená putovala do na 150 °C vyhřátého ručního lisu. Po době kratší než 5 minut byl lis uzavřen. V případě úspěchu se podařilo získat neporušená sklička s velmi tenkou vrstvou taveniny.

6.1.2 Postup měření

Namísto posuvníku byl na stolek mikroskopu usazen topný stolek (Linkam THMS600), který byl srovnán tak, aby průhledem propouštěl největší možný svazek polarizovaného světla. Topný stolek byl vytemperován na 90, resp. 70 °C (pro 8540 resp. 8450) a zafixován na této hodnotě do vložení vzorku.

Připravený vzorek byl vložen na topné těleso tak, aby v průhledu figurovalo co největší kontinuum taveniny. Na dobře umístěný vzorek, který při dané teplotě zpravidla jevil náznaky vzniku nemolekulárních struktur bylo zaostřeno právě tak, aby byly sférolity dobře pozorovatelné.

Po zaostření byla teplota topného tělesa stolku zvýšena na 150 °C, což v obou případech bohatě stačilo na přechod polymeru do taveniny, poté byla pro částečnou eliminaci teplotní historie po dobu asi 5 minut teplota udržována. Následně byl vzorek ochlazen rychlostí 90 °C/min na jednotlivé teploty v rozmezí 107 – 100 °C v případě EOC 17 a 97 – 89 °C v případě EOC 20. Byl spuštěn záznam snímků v intervalech po 10 sekundách.

6.1.3 Vyhodnocení

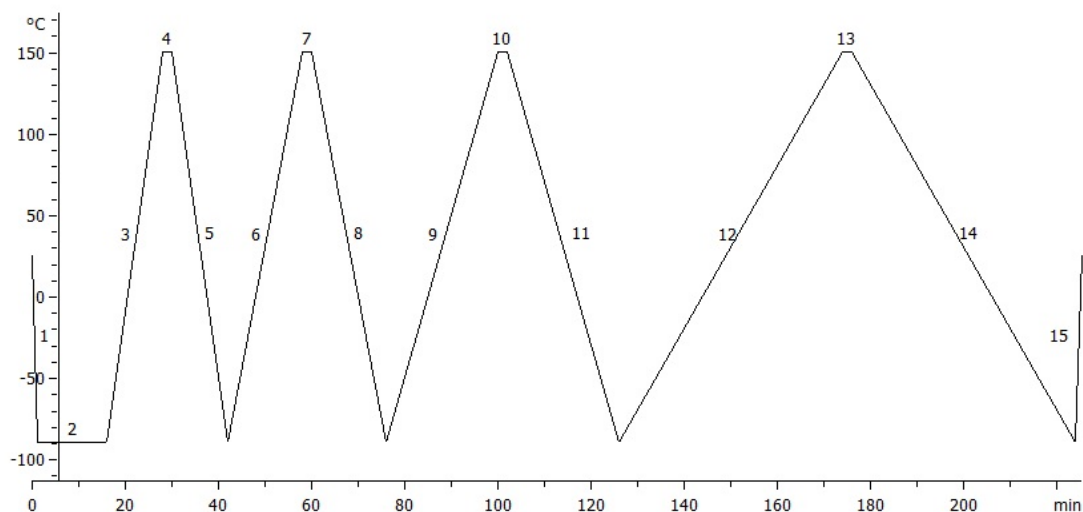
K vyhodnocení byl použit systém měření vzdálenosti jednotlivých bodů na základě znalosti reálného měřítka. Pro vyobrazení v grafu byla vzata střední hodnota velikosti sférolitů, získaná na základě zprůměrování tří naměřených délek v příslušném čase.

6.2 DSC - kinetika neizotermální krystalizace

6.2.1 Nastavení programu

Firmware STAR vytvořený firmou Mettler Toledo slouží k propojení kalorimetru s PC. Jeho funkcí je zajištění běhu přístroje a možnost vyhodnocení výsledných měření.

Pro měření byl zvolen následující program



obr. 5 – program měření DSC

1. ochlazení z 25 na -90 °C
2. 15 minutová izoterma
3. ohřev z -90 na 150 °C rychlostí 20 K/s
4. 3 minutová izoterma
5. ochlazení na -90 °C
6. ohřev z -90 na 150 °C rychlostí 15 K/s
7. 3 minutová izoterma
8. ochlazení na -90 °C
9. ohřev z -90 na 150 °C rychlostí 10 K/s
10. 3 minutová izoterma
11. ochlazení na -90 °C
12. ohřev z -90 na 150 °C rychlostí 5 K/s
13. 3 minutová izoterma
14. ochlazení na -90 °C
15. ohřev na pokojovou teplotu.
16. ukončení programu

Celý proces trval přibližně 230 minut. Po ukončení byly zpracovány výsledky z kroku 5, 8, 11, 14.

6.2.2 Příprava vzorku

Standardní postup přípravy začíná náhodným výběrem granule vzorku a pokračuje oddělením fragmentu skalpelem a jeho přesným zvážením. Hmotnost částice byla zaznamenána do měřicího firmware STAR. Fragment byl vložen do standardního hliníkového kelímku o objemu 40 μl , jenž byl zajištěn děrovaným víčkem.

Kelímek s víčkem byl vložen do měřicí komory, následně uzavřené víkem a byl spuštěn měřicí program.

6.2.3 Vyhodnocení

K vyhodnocení krystalizační kinetiky byl použit postup navržený Ing. Lukášem Kostkou [15]. Zpracování zahrnuje práci s PC. Celý postup je možné rozepsat do níže uvedených vztahů.

Podle naznačení z bodu 4.2 už víme, že se podíl krystalické fáze odvíjí od změny entalpie. Relativní krystalinita se vyjadřuje teplotní závislostí podle rovnice:

$$X = \int_{T_0}^T \left(\frac{dH}{dT} \right) \cdot dT / \int_{T_0}^{T_\infty} \left(\frac{dH}{dT} \right) \cdot dT \quad (4)$$

Kde X znázorňuje relativní krystalinitu, $\frac{dH}{dT}$ je změna tepelného toku v přístroji při změně teploty dT . Horní a dolní meze (T_0 a T_∞) znázorňují teplotu počátku a konce tvorby krystalické fáze. Časová závislost krystalizace závisí na počáteční teplotě krystalizace, momentální teplotě a rychlosti chlazení:

$$t = \frac{T_0 - T}{\varphi} \quad (5)$$

Spojením rovnic (4) a (5) pak vzniká charakteristická S křivka [17], ta je znázorněná v grafech 1, 3, 5, 7 a 9 kinetiky krystalizace.

Teoretické řešení stejného problému se odvíjí z Avramiho rovnice, která předpokládá přímou spojitost mezi relativní krystalinitou a časem:

$$1 - X = e^{-Z \cdot t^n} \quad (6)$$

V tomto případě X zastává relativní krystalinitu a t čas. Parametr Z je charakteristická konstanta rychlosti krystalizace a její závislosti na teplotě a n je Avramiho exponent, jehož funkcí je popis nukleace a struktury růstu nadmolekulárních struktur.

Pro převedení do lineární závislosti, jak je uvedeno v grafech 2, 4, 6, 8, a 10, Avramiho rovnici dvakrát zlogaritmujeme do konečného tvaru:

$$\log(-\ln(1 - X)) = \log Z - n \cdot \log t \quad (7)$$

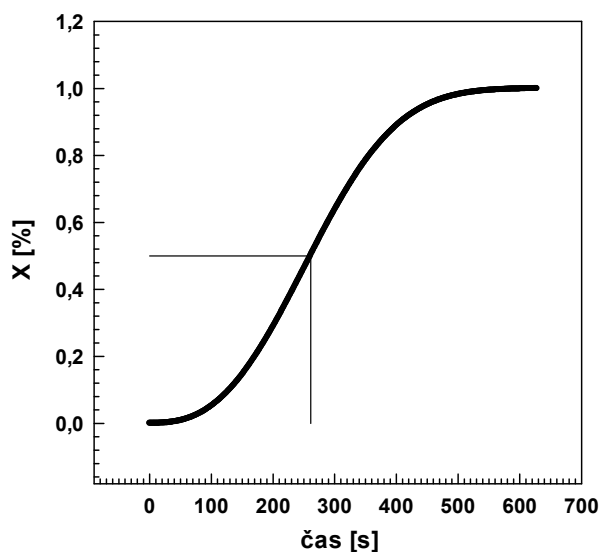
Pro vyhodnocení pak z grafu lineární závislosti použijeme hodnotu n , tedy směrnici přímky, a $\log Z$ jako úsek.

Rychlostní konstanta Z je sama o sobě pro vyhodnocení kinetiky nedostačující, jelikož je úzce spjatá s Avramiho parametrem n . Přestože rychlostní konstanta může být v případě různých materiálů shodná, parametr n je charakteristický pro každý polymer. Proto je v tabulce 5 (tab. 5) uvedena ještě normalizovaná rychlostní konstanta, která na je na Avramiho exponentu nezávislá. Získáme ji z rovnice:

$$K = Z^{1/n} \quad (8)$$

Poslední z charakteristických veličin, které popisují průběh krystalizační kinetiky, je tzv. poločas krystalizace označovaný $t_{1/2}$. Jednoduše je to doba, za kterou se podíl krystalinity vyšplhá na 50 % celkového množství. Ze základních pouček fyzikální chemie vyplývá, že fázová změna 1. řádu v tomto případě odpovídá reakční kinetice 1. řádu [16]. Proto lze použít při znalosti rychlostní konstanty poučku:

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{Z}\right)^{1/n} \quad (9)$$



obr. 6 – možnost získání $t_{1/2}$ z grafu

7 DISKUZE VÝSLEDKŮ

7.1 Polarizační mikroskopie – kinetika izotermální krystalizace

7.1.1 Vyjádření k účinnosti metody

Už samotné rozvržení práce napovídá, že pro studovanou charakteristiku daného materiálu byla nalezena metoda vhodná a metoda nevhodná. Fyzické pozorování kinetiky krystalizace se omezuje na velmi úzký výběr typů Engage[®]. Pro skutečné vyhodnocení odpovídajících výsledků se v okuláru mikroskopu nezbytně musí projevit viditelný růst sférolitů. To je ovšem problém v případě EOC 35, 38 i 39. Vyšší podíl oktenu takovému ději zabraňuje a experiment proto postrádá na významu.

V původní iniciativě byla zahrnuta i tvorba videí zachycujících růst sférolitů, ovšem kapacita operační paměti PC spjatého s pozorovacím software takovou možnost nedovolila. Pro stejné důvody bylo nezbytné prodloužit i časový interval měření, jelikož program při nasbírání několika desítek fotografií pravidelně kolaboval. 10 sekund bylo dostačujících k uzavření, pojmenování a uložení zachycené fotografie, než byla automaticky pořízena další.

Poslední problém se skrýval v přípravě vzorku. V ideálním stavu by sférolity rostly v rovině, což se ovšem nikdy nepodařilo uspokojivě nasimulovat. Jak je ale patrné z vyhodnocení DSC (bod 7.2.2 a 7.2.3), nukleaci vystřídal skokový nárůst krystalinity, což se projevilo chaotickým růstem několika vrstev sférolitů, které se překrývaly, což naprosto znemožnilo provést měření způsobem, jakým bylo plánováno. Ve výsledku bylo po domluvě upuštěno od vyhodnocení kinetiky touto metodou u vzorku EOC 17. Názorná ukázka vzniku nadmolekulárních struktur tohoto materiálu je uvedena v bodě 7.1.3. Vzorek EOC 20 se zpravidla choval shodně, ovšem jeden z případů nakonec vyšel přijatelně, takže v následujícím bodě naleznete vyhodnocení.

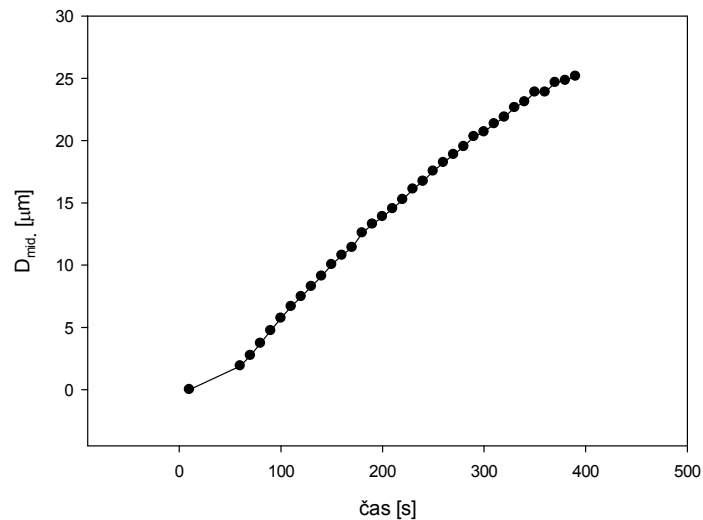
7.1.2 EOC 20

Při ochlazení ze 120 na 93 °C rychlostí 90 °C/min bylo dosaženo publikovatelných výsledků, jež jsou uvedeny v tabulce a níže i v grafické závislosti (graf 1). Celková doba krystalizace činila 400 sekund. Byl splněn předpoklad, že s časem struktury rostou, proto předpokládáme stejnou korelaci mezi výslednými velikostmi.

tab. 3 – rozměry sférolitů EOC 20 v čase

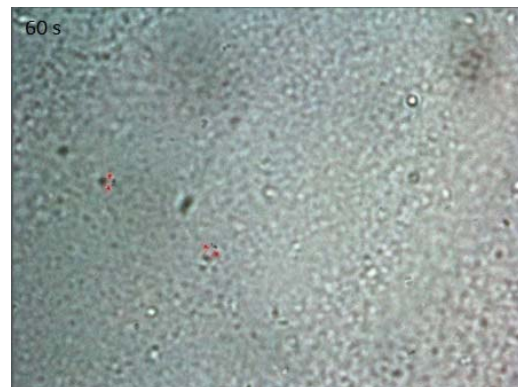
čas [s]	D ₁ [μm]	D ₂ [μm]	D ₃ [μm]	D _{mid.} [μm]
10	0,00	0,00	0,00	0,00
60	-	1,85	1,96	1,91
70	-	2,72	2,76	2,74
80	2,86	4,27	4,04	3,72
90	3,59	5,72	4,91	4,74
100	4,25	6,61	6,32	5,73
110	4,92	7,49	7,60	6,67
120	5,99	8,19	8,22	7,47
130	6,86	8,93	9,06	8,28
140	7,46	9,85	10,01	9,11
150	8,47	10,73	10,90	10,03
160	9,74	11,07	11,53	10,78
170	10,09	11,55	12,62	11,42
180	10,91	13,29	13,54	12,58
190	11,66	13,88	14,36	13,30
200	12,79	14,18	14,72	13,90
210	13,27	14,37	15,97	14,54
220	13,96	14,95	16,91	15,27
230	15,27	15,43	17,63	16,11
240	15,77	16,02	18,43	16,74
250	16,63	16,44	19,58	17,55
260	17,35	17,19	20,20	18,25
270	18,18	17,57	20,90	18,88
280	18,96	18,15	21,44	19,52
290	19,82	18,92	22,24	20,33
300	20,37	19,11	22,65	20,71
310	21,02	19,98	23,04	21,35
320	21,61	20,27	23,76	21,88
330	22,66	20,75	24,56	22,66
340	22,96	21,10	25,26	23,11
350	23,66	21,54	26,47	23,89
360	24,20	21,69	26,85	23,89
370	24,45	22,16	27,38	24,66
380	24,47	22,41	27,63	24,84
390	24,57	22,84	28,09	25,17

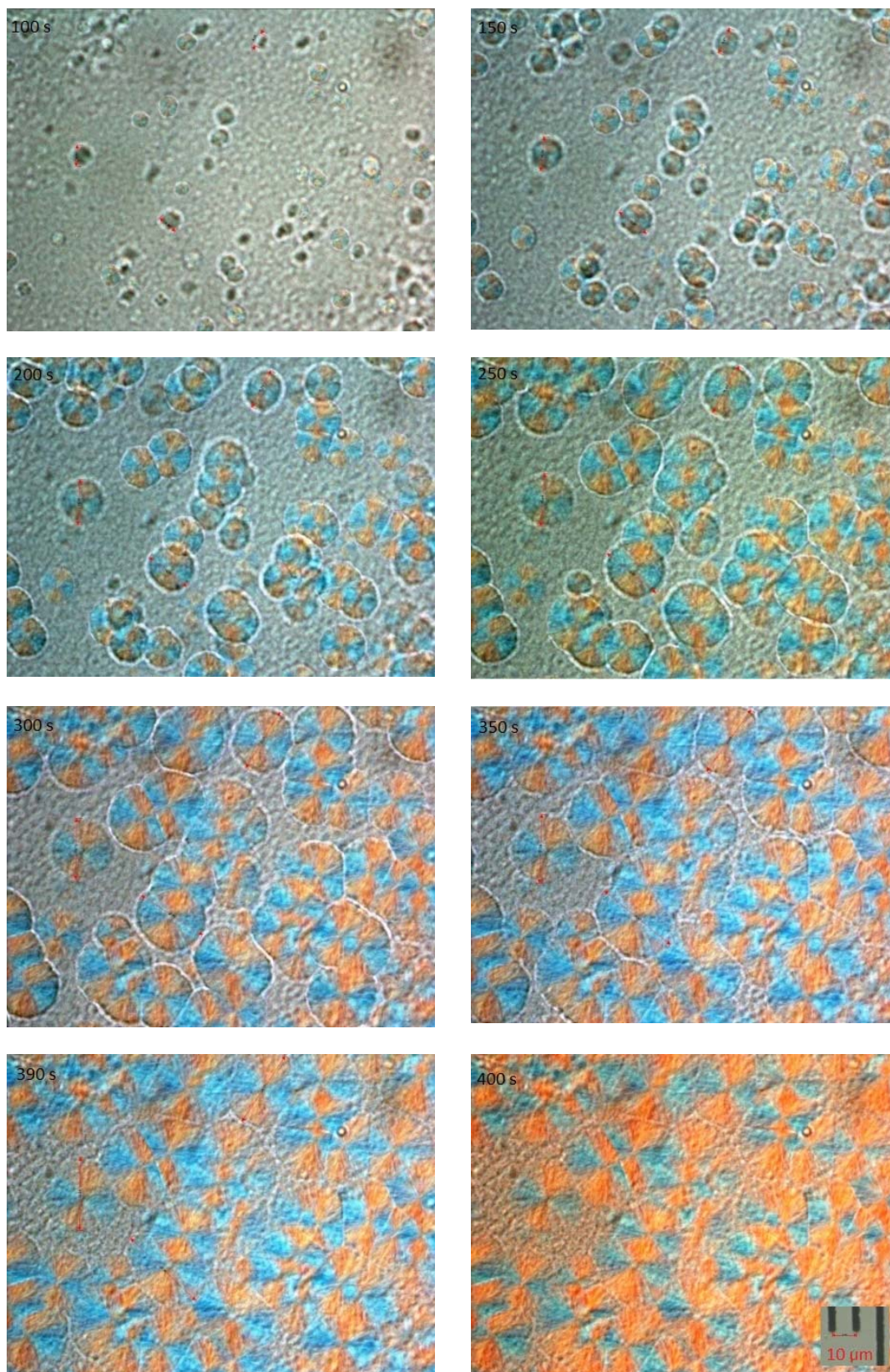
Graf popisuje kinetiku krystalizace EOC 20. Izotermní krystalizace při 93 °C nejlépe naznačuje lineární charakter, což by přeneseně znamenalo, že je platnost Avramiho metody zcela vyloučena. Tato myšlenka je potvrzena obdobnými výsledky, Matsuba et al [21].



graf 1 – kinetika krystalizace EOC 20 optickou metodou

Pro větší názornost je uvedeno i několik příkladných fotografií z měření, které obsahují i náhled techniky měření. První náznaky růstu byly pozorovány od 50 sekund. Sfěrolity se počaly objevovat o deset sekund později, kdy už naplno propukla primární krystalizace. Po uplynutí 400 sekund byl vzorek pozorován dále do uplynutí celkových 10 minut od počátku měření. Změna struktury byla natolik nepatrná, že nebylo možné ji zaznamenat pouhým okem. Obraz je vyvolán ve 400 násobném zvětšení.

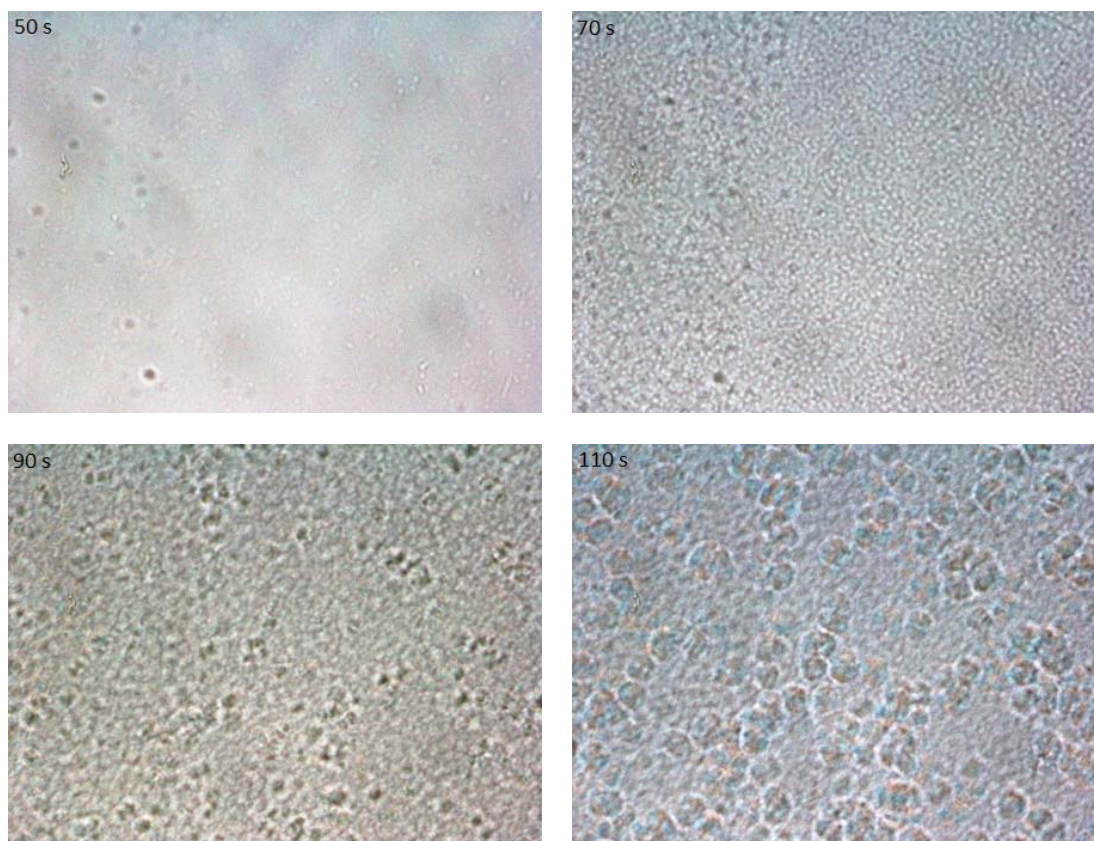


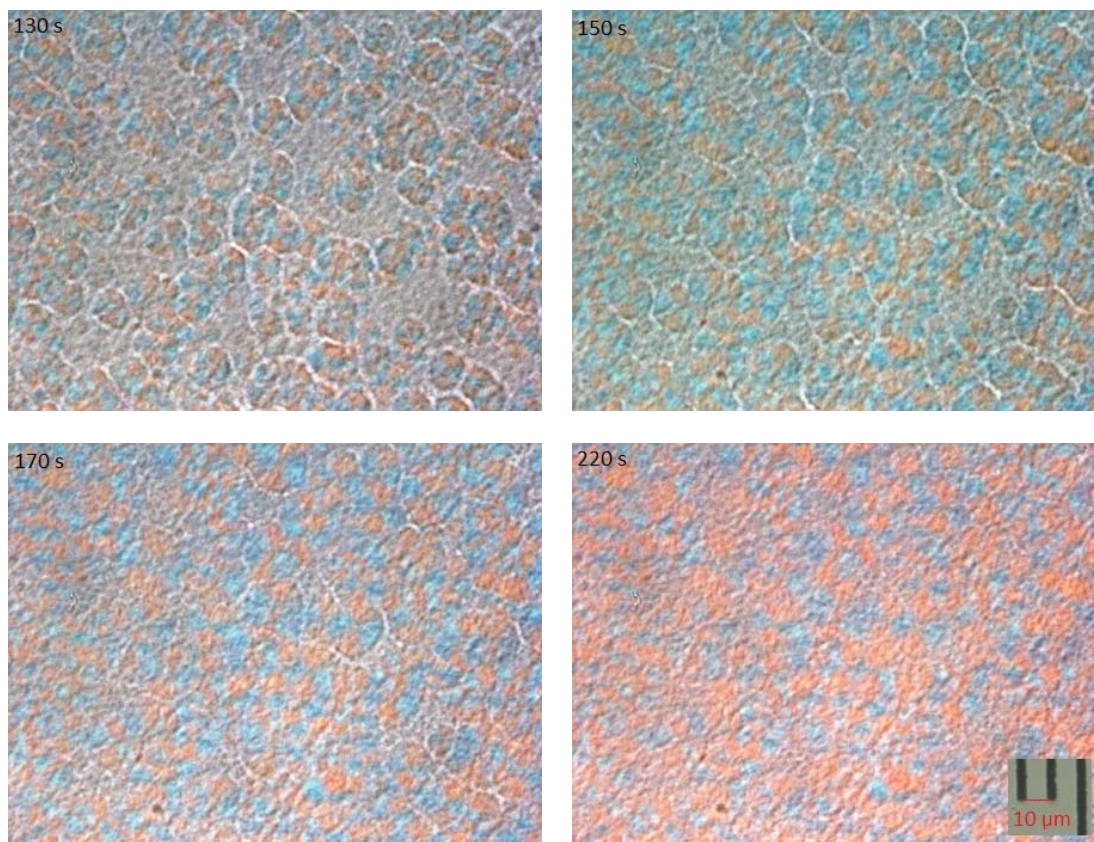


obr. 7 – kinetika krystalizace EOC 20 pod mikroskopem

7.1.3 EOC 17

Proces probíhal ochlazením ze 130 na 102 °C rychlostí 90 °C/min. Výsledný obraz je 400 násobně zvětšený. K výraznějšímu rozlišení sférolitů prošly fotografie automatickou úpravou kontrastu, jasu a sytosti barev. Pro relevantní vyhodnocení kinetiky je nezbytné, aby byly hranice sférolitů zcela zřetelné od počátku krystalizace až do okamžiku, kdy sférolity nabývají maximálního objemu a rychlost růstu se výrazně zpomalí. Jak vyplývá z níže uvedené tabulky fotografií, tato podmínka není splněna, jelikož se hranice prolínají již od počátku růstu a není možné zvolit jediný kus, který není postižený až do okamžiku ustálení. Celková doba krystalizace byla 220 sekund.





obr. 8 – krystalizace EOC 17 pod mikroskopem

7.2 DSC - neizotermní kinetika krystalizace

Níže uvedená tabulka (tab. 4) sumíruje vlivy rychlosti chlazení. Přestože praxe obvykle hovoří pro vyšší nárůst sférolitů s pozvolnějším poklesem teploty, výsledky napovídají, že v případě EOC 17 a 20 není proces zcela jednoznačný. Při měření vzorku EOC 39 došlo při zadání hmotnosti částice k chybě, proto nebylo možné získat vyhodnocením podíl krystalinity. Toto ovšem nemá vliv na charakter práce, samotný obsah krystalické fáze nebyl předmětem studia a slouží pouze jako doplňující informace. Byly pozorovány zejména dopady ve změnách ochlazovací rychlosti na teplotu krystalizace. Konkrétní závislost vyobrazuje graf 12 **Error! Reference source not found.**

tab. 4 – souhrn teplot krystalizace a krystalinit při rychlostech chlazení

vzorek	rychlost chlazení [K/s]	T _c [°C]	X [%]
EOC 17	20	86,41	32,20
	15	88,12	32,78
	10	89,91	33,30
	5	92,04	30,29
EOC 20	20	76,38	29,98
	15	78,60	30,47
	10	80,47	32,07
	5	82,96	30,04
EOC 35	20	45,59	19,52
	15	47,47	20,27
	10	49,01	22,34
	5	51,44	23,92
EOC 38	20	42,18	16,28
	15	43,64	18,41
	10	45,60	19,55
	5	48,05	20,58
EOC 39	20	21,11	-
	15	51,58	-
	10	23,22	-
	5	25,28	-

Z metodiky popsané v bodě 6.2.3 byly získány parametry Avramiho rovnice, jejichž grafická podoba ztvárňuje vztah mezi teoretickým průběhem krystalizace, získaným na základě výpočtů, a průběhem naměřeným za pomoci DSC. V tabulce (tab. 5) vidíme vypočtené konstanty a to včetně nezávislé, normalizované rychlostní konstanty K a poločasu krystalizace $t_{1/2}$. Všechny důležité závislosti jsou pro snadnější orientaci mezi vzorky popsány v následujících bodech.

tab. 5 – parametry Avramiho rovnice

vzorek	rychlost chlazení [K/s]	$t_{1/2}$ [s]	n [-]	Z [s ⁻ⁿ]	K [s ⁻¹]
EOC 17	20	59	1,0778	8,8867E-03	1,2497E-02
	15	47	1,1211	6,9154E-03	1,1835E-02
	10	105	1,4478	6,0487E-04	5,9853E-03
	5	161	1,4612	2,9175E-04	3,8086E-03
EOC 20	20	49	1,6282	9,0770E-04	1,3541E-02
	15	40	0,8323	3,2439E-02	1,6258E-02
	10	40	1,1496	7,7808E-03	1,4638E-02
	5	80	0,6898	4,1890E-02	1,0057E-02
EOC 35	20	75	1,3216	2,0856E-03	9,3664E-03
	15	48	1,8286	2,4221E-04	1,0535E-02
	10	137	1,0828	3,1145E-03	4,8424E-03
	5	193	1,2716	7,1638E-04	3,3640E-03
EOC 38	20	76	1,8795	1,6140E-04	9,6028E-03
	15	70	1,8614	1,9712E-04	1,0219E-02
	10	131	1,5643	3,2234E-04	5,8599E-03
	5	313	2,4765	3,3794E-07	2,4377E-03
EOC 39	20	78	2,3025	2,4255E-05	9,8985E-03
	15	107	1,8527	9,7593E-05	6,8435E-03
	10	218	1,9246	1,8180E-05	3,4430E-03
	5	442	2,3656	2,8309E-07	1,7059E-03

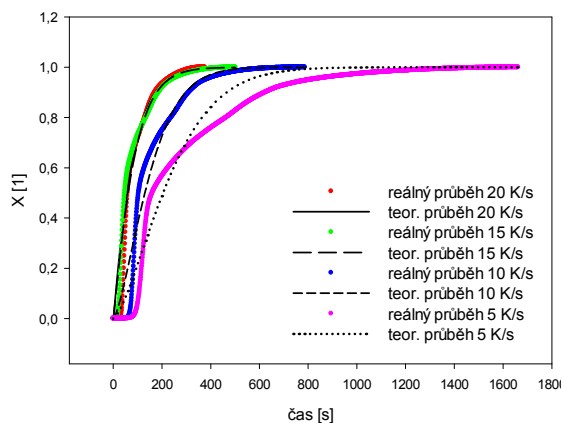
7.2.1 Vyjádření ke spolehlivosti lineárních závislostí

Tuto odrážku přidávám z jediného důvodu. Každý technicky zaměřený akademický pracovník má zcela jasno v tom, jak má probíhat „lineární“ závislost. V pěti níže uvedených grafech s osami, popsányi veličinami v logaritmickém tvaru se vyskytují přinejlepším křivky, jejichž průběh není možné ze statistického hlediska nazvat jako lineární. Matematický model vyhodnocení výsledků je ovšem limitovaný tvarem Avramiho rovnice a proto jsou výsledky z tohoto hlediska správné. Hodnota spolehlivosti lineární regrese je až na výjimky statisticky nepublikovatelná, ale celkový dojem měření z velké části vyvažuje fakt, že reálné průběhy krystalizací se s těmi vypočtenými alespoň částečně shodují. Statistické vyhodnocení nebylo předmětem této práce, nicméně jako výsledek by případné hodnoty rozptylu, získané pravděpodobně metodou nejmenších čtverců mohly nastínit přibližnou představu o tom, jak úzce je Avramiho rovnice spjatá s tímto materiálem.

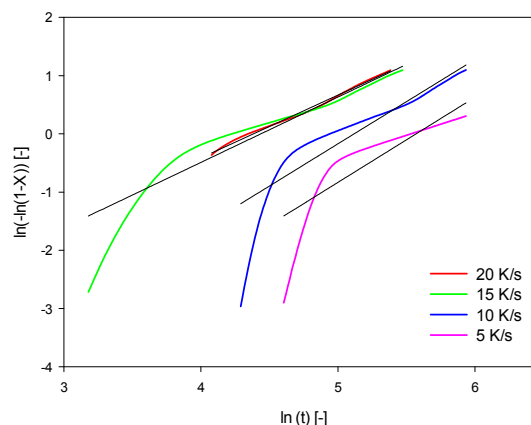
Prostou příčinou ne zcela lineárního chování oněch přímek je samozřejmě výsledný tvar jednotlivých měření na DSC. Tvar píků vykazuje charakter klasického Gaussova rozdělení pouze v oblasti blízké maximu. Ovšem brát v potaz linearizaci pouze poloviny výsledků je chybou ještě hrubší. Tento fakt byl ověřen opakovanými pokusy o získání přímky a proložení lineární závislosti se spolehlivostí $R^2 > 0,95$. Výsledky těchto pokusů ovšem velmi výrazně zkreslovaly konečnou podobu teoretického průběhu krystalizace, proto bylo od jejich uveřejnění upuštěno. Parametry Avramiho rovnice jsou tedy získané ze závislosti uvedených níže a pro nastínění teoretického průběhu krystalizace jsou ve většině případů více, než vhodné.

7.2.2 EOC 17

Z logiky věci vyplývá, že pozvolnější pokles teploty sebou ponese změnu krystalizační kinetiky. Graf 1 velmi nejasně odlišuje rychlosti 20 a 15 K/s. Závislosti místy splývají, ovšem pomalejší z procesů vykazuje v úzkém intervalu kolem 50. sekundy téměř skokový nárůst celkově zkrystalizovaného podílu na ≈ 50 %. O tomto faktu vypovídá zejména parametr $t_{1/2}$, který napovídá, že chlazením 15 K/s zkrystalizuje polovina celkové krystalické fáze o 12 sekund rychleji, než v případě 20 K/s. Jak sedalo předpokládat, Avramiho model vykazuje značně hladší průběh. Zajímavé ovšem je, že teoretické průběhy zmiňovaných rychlostí jsou ještě hůře rozlišitelné. Tato shoda je patrná z linearizace časové závislosti. Obě přímky vykazují rozdíly Avramiho parametrů právě v jednotkách Z , respektive v desetínách n . Pohlédneme-li měření jako celek, nejzajímavější je minimálně časově odlišný průběh každé závislosti do $t_{1/2}$. Z počátku nevýrazný nástup a v zápětí až skokový nárůst na 50 % celkové krystalinity, následovaný opět pozvolnějším tempem. Právě v tomto se výsledky nejvýrazněji odlišují od průběhu, který předpokládá teorie.



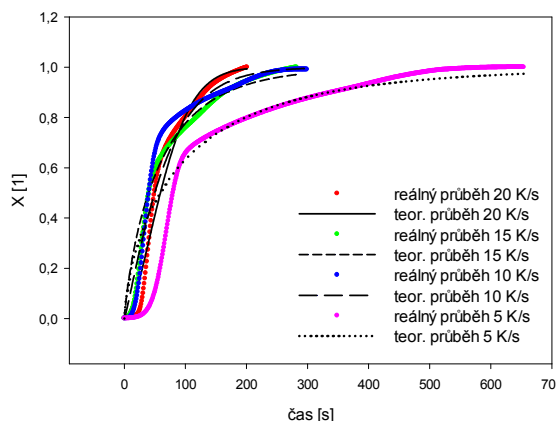
graf 2 – průběh krystalizace EOC 17



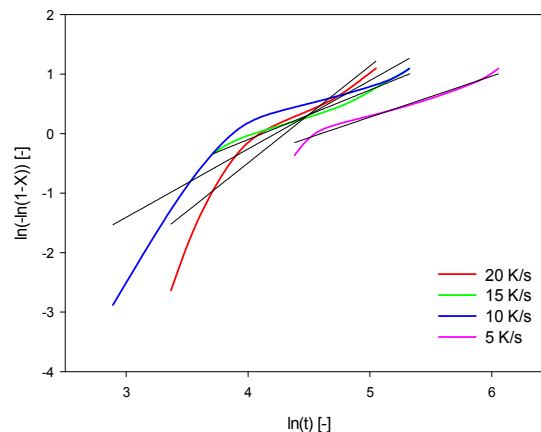
graf 3 – lineární regrese dvojité zlogaritmované Avramiho rovnice pro EOC 17

7.2.3 EOC 20

Také v případě 20 % obsahu oktenu nejsou jednotlivé křivky v daném měřítku zcela jasně rozlišitelné. Opět dochází k překryvu skutečné kinetiky při rychlosti 20 a 15 K/s, teoretické závislosti jsou však odlišné výrazněji. Asi největším překvapením je ovšem reálná křivka rychlosti 10 K/s, která se naprosto vymyká teorii. Nejlepší představu o průběhu získáme při srovnání $t_{1/2}$ (49 pro 20 K/s, shodně 40 sekund pro nižší rychlosti). Ačkoli krystalizace probíhá při 10 K/s dle teorie jen s drobnými odchylkami od 15 K/s, nejvíce zarážející je právě nárůst při primární krystalizaci. Skutečná závislost se k teoretické přiklání až po skokovém nárůstu na téměř 70 % celkového podílu. Zajímavostí je zcela určitě také konečný čas krystalizace při 10 a 15 K/s. Celkový rozdíl na časové ose není větší, než 30 sekund. Obdobně masivní odchylku vykazuje i nejpomalejší proces, který se blíží 60 % zkrystalizovaného podílu již kolem 100 sekund z celkových 654.



graf 4 – průběh krystalizace EOC 20

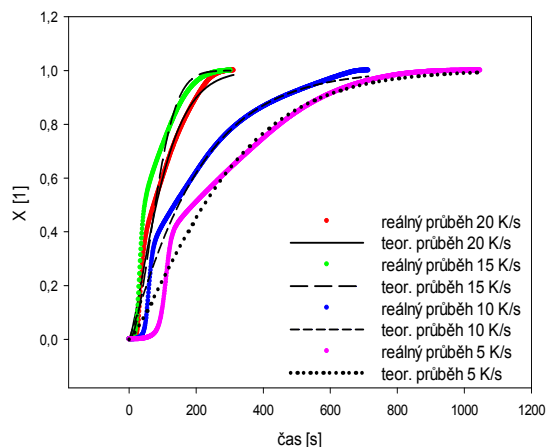


graf 5 – lineární regrese dvojitě zlogaritmované Avramiho rovnice pro EOC 20

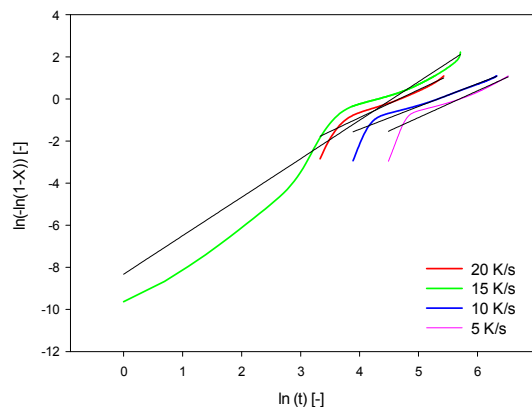
Linearizace průběhů opět vykazuje veliké odchylky, nicméně v případě 15 a 5 K/s se hodnota spolehlivosti velmi blížila 0,95. Bohužel, jak je vidět z grafu 4, ani taková přesnost nezaručuje ideální shodu v průběhu teoretické a skutečné kinetiky. V lineární závislosti pozorujeme, podobně jako v případě EOC 17 (graf 3), lom přímky. Nabízí se myšlenka, zda by nebylo vhodnější pro přesný popis využít této skutečnosti a vytvořit dvojici Avramiho parametrů pro každý úsek zvlášť.

7.2.4 EOC 35

Jak bylo prokázáno u předchozích typů, je pravidlem, že při rychlosti 15 K/s probíhá krystalizace jednak velmi odlišně, co se teoretické křivky týče, ale zejména rychleji, než při 20 K/s. Je patrné, že v případě vyššího obsahu oktenu není průběh tak strmý, jako tomu bylo v předchozích případech, stále se ovšem objevuje skokový nárůst celkového podílu až na 38, 50, 37 a 42 % sestupně s rychlostmi. Velmi výrazný je také rozdíl poločasu krystalizace, kdy v případě 15 K/s hovoříme o 48, pro 20 K/s až 75 sekundách. Nejvyšší shodu s vypočteným průběhem pak vykazuje kinetika při 10 K/s. Skokový nárůst krystalického podílu je sice markantní, nicméně ne tak strmý, jako v ostatních případech. V dalším průběhu se křivky již ukázkově prolínají.



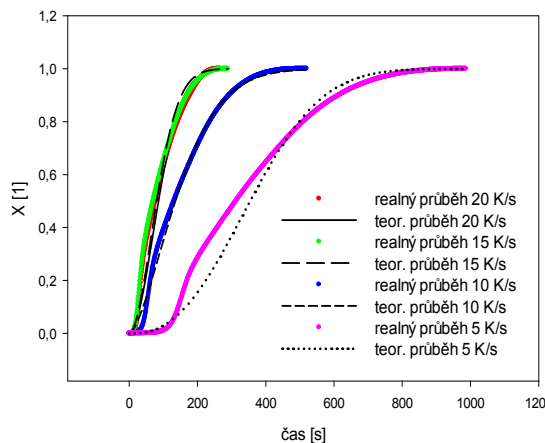
graf 6 – průběh krystalizace EOC 35



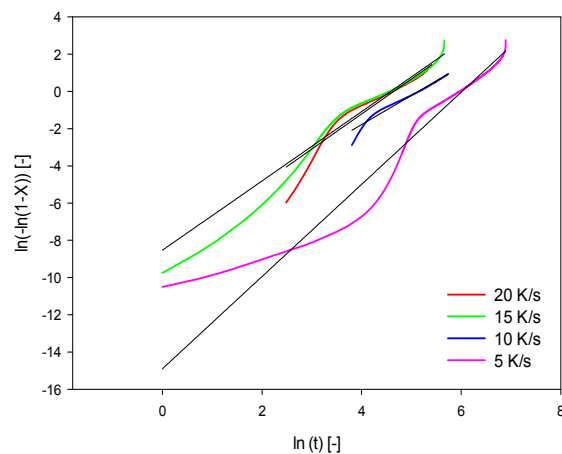
graf 7 – lineární regrese dvojitě zlogaritmované Avramiho rovnice pro EOC 35

7.2.5 EOC 38

Při 38 % obsahu oktenu se dá konečně hovořit o něčem, co se ve skutečnosti podobá teoreticky naznačenému průběhu. Přestože stále pozorujeme skokový nárůst v období primární krystalizace, rozdíl proti kinetice Avramiho modelu není u dvou nejrychleji chlazených průběhů tak patrný, jako tomu bylo u předchozích případů. Opět však dochází k překryvu, tedy přibližně stejné rychlosti krystalizace při chlazení 20 a 15 K/s. Toto je jasně viditelné ze závislosti (graf 9), ve které jsou proloženy přímky na pohled téměř rovnoběžné a jen nepatrně vzdálené (Vykazují podobné hodnoty Avramiho parametrů Z a n). Stále se však projevuje náhlý nárůst, zřejmý zejména z fialové závislosti, která se také svým průběhem nejvýrazněji odlišuje, což je opět vysvětleno nemonotónností lineární závislosti. Z počátku je průběh konstantní, naznačující období nukleace a delší úsek mezi prvním a druhým inflexním bodem pak popisuje právě onen strmý nárůst.

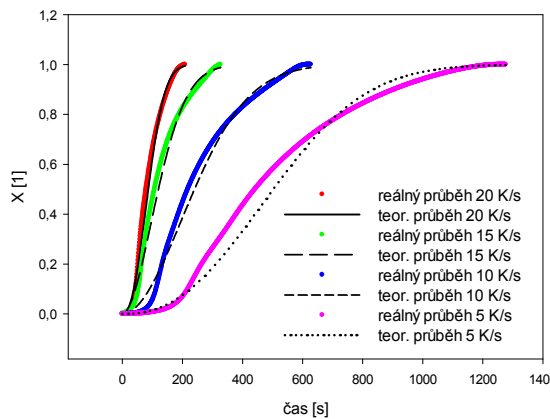


graf 8 – průběh krystalizace EOC 38

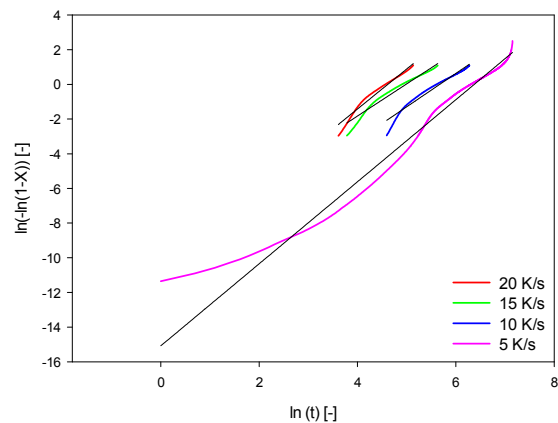
graf 9 – lineární regrese dvojitě zlogaritmo-
vané Avramiho rovnice pro EOC 38

7.2.6 EOC 39

Nejblíže se teorii krystalizační kinetiky podle Avramiho blíží trochu paradoxně právě materiál s 39 % obsahem oktenu. Získáváme průběh, přímo úměrně závislý na rychlosti chlazení s poločasy krystalizace jasně rozlišenými ve stejném principu. V tomto případě by zpřesnění Avramiho parametrů vedlo k dokonalému překryvu skutečné a teoretické závislosti. Bohužel však i v tomto případě je třeba pamatovat na neideální průběh měření, ale tvar krystalizačního píku napovídá, že proces neprobíhá natolik snadno, aby se dal popsat jednoduchým modelem na základě linearizace. Výsledek demonstruje, že termodynamický popis krystalizačního děje je skutečně výrazně přesnější, než jakákoliv optická charakteristika. Právě nepřítomnost vyšší nadmolekulární struktury je známkou hladších charakteristik.



graf 10 – průběh krystalizace EOC 38

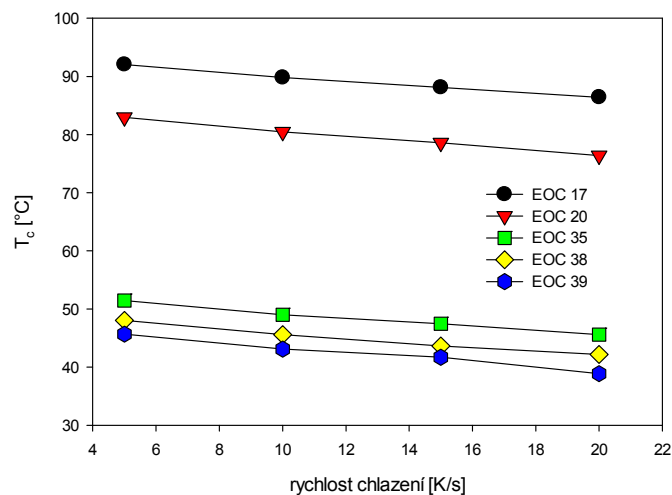


graf 11 – lineární regrese dvojité zlogaritmované Avramiho rovnice pro EOC 38

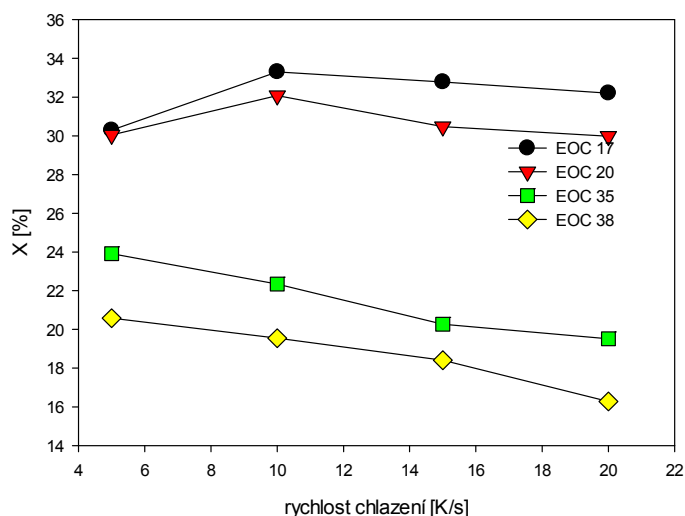
7.2.7 Porovnání naměřených závislostí

Pro lepší orientaci bylo vybráno několik naměřených konstant, které jsou níže vyobrazeny ve vztahu k parametrům měření nebo charakteristikám, udávaným výrobcem.

Všimněme si, že graf 12 zobrazuje pozoruhodnou změnu krystalizační teploty vlivem rychlosti chlazení. Je zřejmé, že kopolymery s nižším obsahem oktenu jeví v tomto ohledu sestupnou tendenci. Tento fakt není ovlivnitelný žádným zvláštním pochodem, byť se při kinetice vyskytují hojně.

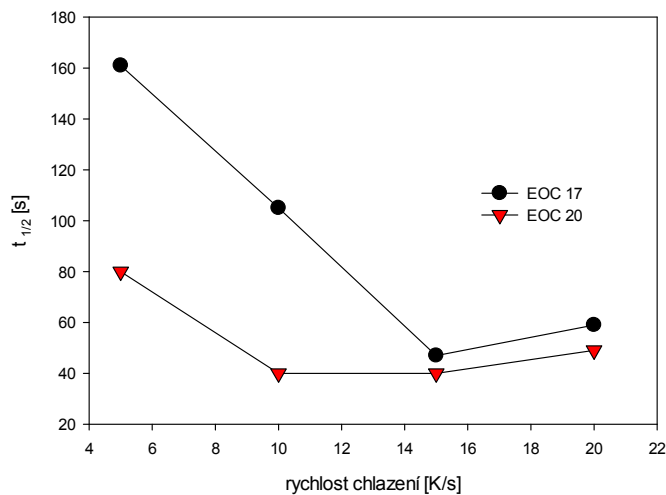
graf 12 – pokles T_c s rychlostí chlazení

Na níže uvedeném grafu pozorujeme jaký vliv má rychlost chlazení na podíl krystalické fáze. Chování vzorku EOC 17 a 20 vybočuje z běžných předpokladů. Nejvyšší krystalinity je dosaženo při ochlazování 10 K/s, při nejnižší rychlosti dokonce pozorujeme sestupnou tendenci. Obdobný jev popisuje ve zkoumání směsí jednotlivých EOC Besanson, et. al. [18], Srovnání výsledků zmíněné práce s naměřenými hodnotami by nebylo fakticky správné, jelikož zkoumané vzorky jsou čistými kopolymery. Zaměříme-li se na EOC 35 a 38 podíl krystalinity je na ochlazování nepřímě úměrný. Tento průběh odpovídá běžným modelům.



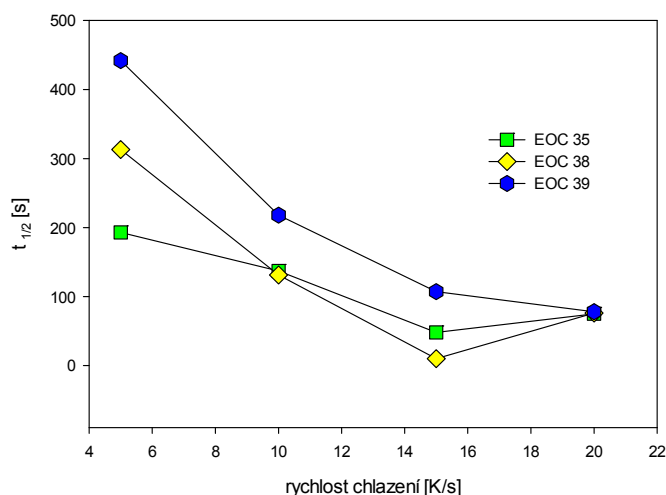
graf 13 – vliv rychlosti chlazení na krystalinitu

Vzorky s blízkým obsahem komonomeru vykazovaly obdobné chování. Na níže uvedeném grafu je proto popsána závislost poločasu krystalizace na rychlosti chlazení. Přestože se předpoklady přiklánějí ke klesající tendenci, výsledky vypovídají o poněkud odlišném průběhu. Je zřejmé, že 20 K/s nevyhovuje složitějšímu průběhu krystalizace ani jednoho ze zkoumaných vzorků. V případě EOC 20 se dokonce $t_{1/2}$ při rychlosti 15 K/s shoduje, což poukazuje na skutečně neideální průběh, alespoň v tom smyslu, jak jej popisuje Avramiho model.



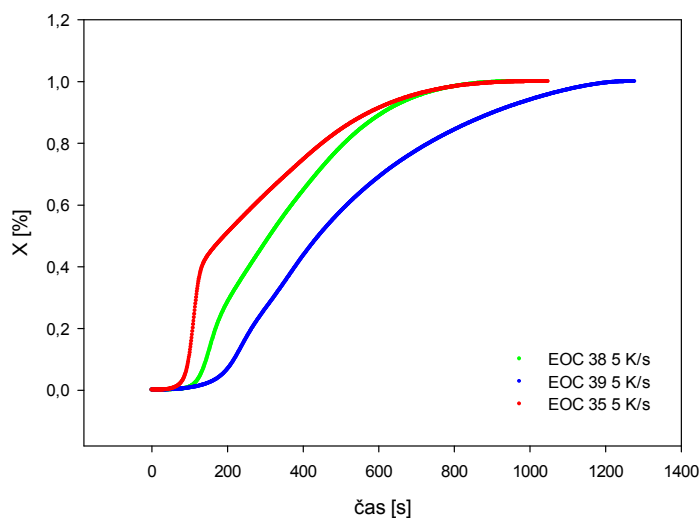
graf 14 – srovnání kinetiky EOC 17 a EOC 20

Srovnání kinetiky krystalizace EOC 35, 38 a 39 přináší zvláštní náhled do problematiky zejména proto, že dva méně kopolymerní vzorky vykazují v případě nejvyšší rychlosti chlazení podobnou růstovou tendenci, jako je tomu v případě EOC 17 a 20 a to navzdory tomu, že jsou si v rozdílu o 15 a více hmotnostních % oktenu vzdálené. Nejvíce diskutabilní je ovšem minimální rozdíl $t_{1/2}$ pro 20 K/s u všech typů. Tento rozptyl je možné přisoudit rychlosti chlazení, respektive jejímu vlivu na výrazně neideálnímu chování všech měřených materiálů.



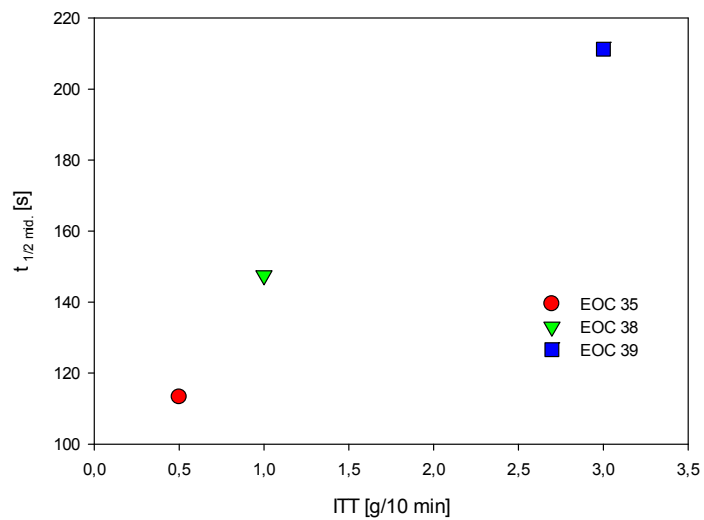
graf 15 – srovnání kinetiky EOC 35, 38 a 39

Z předchozího grafu sice jasně vyplývá, jakým způsobem je ovlivněna krystalizace EOC 35, 38 a 39, pro lepší přehled je však uvedena do souvislosti i kinetika zmíněných vzorků při 5 K/s, kdy se průběhy nejvíce přibližují Avramiho modelu. Bohužel ani v těchto případech není popis ani zdaleka jednoznačný. Proto můžeme předpokládat platnost uvedených závěrů.



graf 16 – srovnání kinetiky EOC 35, 38 a 39 při 5 K/s

Posledním parametrem, ovlivňující kinetiku byla molární hmotnost příslušných vzorků. Z měření, provedených v rámci povinné výuky vyplývá, že je nepřímo úměrná indexu toku taveniny, což je hodnota udávaná výrobcem. Proto je možné stručně popsat vliv velikosti řetězců na krystalizaci. I zde platí základní poučky, takže je z grafu patrné, že vzorky s nižším ITT krystalizují rychleji, než je tomu u vzorků hmotnějších.



graf 17 – vliv molární hmotnosti na střední poločas krystalizace EOC 35, 38 a 39

ZÁVĚR

Práce byla primárně založena na zjištění krystalizační kinetiky pěti typů kopolymerů Engage®. K tomu účelu posloužil diferenční skenovací kalorimetr Mettler Toledo DSC 1 a optický mikroskop Olympus BX41 v kombinaci s topným stolkem Linkam THMS600 s plynule regulovatelným natavením teploty. Jako třetí způsob zpracování byla zvolena metoda širokouhlé rentgenové difrakce. Pro závadu na zařízení bohužel nebylo z časových důvodů možné požadovaná měření provést.

Vyhodnocení kinetiky z kalorimetru zahrnuje mimo srovnání jednotlivých vzorků při příslušných rychlostech chlazení také náhled do teoretického průběhu každé konkrétní závislosti. Hlavním problémem, který se projevil v každém jednotlivém výsledku je tvar krystalizačního píku (příloha P I – P V), získaný z vyhodnocení programem STAR. I po dvojitém logaritmování se závislosti jen stěží dají považovat za lineární, ovšem výsledné Avramiho parametry i přes tuto skutečnost kopírují skutečné křivky vcelku uspokojivě. Ve všech případech dochází k největším odchýlkám v počáteční fázi krystalizace, kdy materiály během velmi krátkého časového intervalu krystalizují na 30 až 70 % celkového podílu. Vystává proto závěr, že Avramiho metoda není pro popis kinetiky krystalizace tohoto materiálu zcela dostačující a pro přesnější popis bude nezbytné zavést více definujících parametrů.

Zajímavým zjištěním je minimální rozdíl (3 sekundy) poločasu krystalizace u vzorků EOC 35, 38 a 39 při rychlosti chlazení 20 K/s a zároveň rychlejší krystalizace všech vzorků mimo EOC 39 při ochlazování 15 K/s.

Použití polarizační světelné mikroskopie se neprokázalo jako vhodný postup při vyhodnocení krystalizační kinetiky tohoto materiálu. Mimo faktu, že je tato metoda omezena svými rozlišovacími schopnostmi na nutnost vzniku pozorovatelných sférolitů, složitější průběh krystalizace EOC 17 a 20, zejména pak ve fázi nukleace nedovoluje získání záznamu vhodného pro vyhodnocení. Pro další rozvoj této metody by bylo nezbytné navrhnout přesný postup optimalizace přípravy vzorku. Mezi celkovými 62 pokusy byl nalezen pouze jediný vzorek EOC 20, odpovídající požadavkům pro další zpracování. Nicméně z naměřené závislosti lze vydedukovat, že chování při konstantní teplotě odpovídá známým standardům. Nebylo proto vyloučeno, že při dalším zkoumání mohou jiní dosáhnout skutečně relevantních výsledků.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] STOKLASA, Karel. UNIVERZITA TOMÁŠE BATI VE ZLÍNĚ, FAKULTA TECHNOLOGICKÁ. *Makromolekulární chemie I*. Zlín, 2005.
- [2] GOOCH, Jan W. *Analysis and deformation of polymeric materials paints, plastics, adhesives, and inks*. New York: Plenum Press, 2002. ISBN 978-030-6469-084.
- [3] VANÍČEK, Jiří. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. *Metody termické analýzy: Struktura a fázové chování polymerů*. [online]. Liberec, 2006. Dostupné také z: http://www.kmi.tul.cz/studijni_materialy/data/2013-04-17/08-42-45.pdf
- [4] CHUM, P. S., C. I. KAO a G. W. KNIGHT. Structure/Property Relationships in Polyolefins Made by Constrained Geometry Catalyst Technology. *Plastics Engineering*. 1995, **1995**(6): 3.
- [5] SLIŽOVÁ, Marta. UNIVERZITA TOMÁŠE BATI VE ZLÍNĚ, FAKULTA TECHNOLOGICKÁ. *Studium kinetiky krystalizace polymerů*. [online]. Zlín, 2015. Dostupné také z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP1_lab_03.pdf
- [6] MAIER, Clive a Teresa CALAFUT. *Polypropylene: the definitive user's guide and databook*. Norwich, NY: Plastics Design Library, 1998, xx, 432 p. ISBN 18-842-0758-8.
- [7] MEISSNER, Bohumil a Václav ZILVAR. *Fyzika polymerů: Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. [online]. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1987, 306 s. Dostupné také z: <http://old.vscht.cz/pol/Fyzika%20polymeru/Fyzika%20polymeru.htm>
- [8] KUŘITKA, Ivo. UNIVERZITA TOMÁŠE BATI VE ZLÍNĚ, FAKULTA TECHNOLOGICKÁ. *Infračervená spektroskopie*. Zlín, 2009. Dostupné také z: http://vyuka.ft.utb.cz/pluginfile.php/1170/mod_folder/content/0/Infraclervena_spektroskopie%20I_a_II.ppt?forcedownload=1
- [9] PŘIBYLOVÁ, Irena. Kartotéka fyzikálních principů základních optických zařízení a metod užívaných v oftalmologii. *Přírodovědecká fakulta MU, Ústav matematiky a statistiky* [online]. 2010 [cit. 2015-05-25]. Dostupné z: <https://www.math.muni.cz/~pribylova/frvs2010/kartoteka.pdf>
- [10] GARCÍA-FRANCO, César A., Bruce A. HARRINGTON a David J. LOHSE. On the rheology of ethylene-octene copolymers. *Rheologica Acta*. 2005, **44**(6): 591-599. DOI:

10.1007/s00397-005-0441-8. ISSN 0035-4511. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s00397-005-0441-8>

[11] BENEŠ, Hynek. ÚSTAV MAKROMOLEKULÁRNÍ CHEMIE, AV ČR. *Aplikovaná makromolekulární chemie: Metody termické analýzy polymerů*. Praha, 2009.

[12] DIAS, M. L., V. V. BARBI, R. A. PEREIRA a E. B. MANO. Morphology and thermal properties of polyethylenes made by metallocene and Ziegler-Natta catalysts. *Materials Research Innovations*. 2001, **4**(2-3): 82-88. DOI: 10.1007/s100190000084.

[13] VILČ, Ladislav. VYSOKÉ ÚČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ, FAKULTA CHEMICKÁ. *Vliv teploty a času na podíl krystalické a amorfní fáze v polypropylenu*. [online] Brno, 2010. disertační práce. Dostupné také z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=33883

[14] DUPONT DOW ELASTOMERS. *Engage @ Product Chart*. USA, 2002.

[15] KOSTKA, Lukáš. Biodegradace polymerních materiálů v termofilním anaerobním prostředí. Zlín, 2014. diplomová práce (Ing.). Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická

[16] ŠIMEK, Lubomír a Josef HRNČIŘÍK. *Fyzikální chemie I*. Vyd. 4. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2005, 180 s. ISBN 80-731-8324-2.

[17] KHARIWALA, D. U., A. TAHA, S.P. CHUM, A. HILTNER a E. BAER. Crystallization kinetics of some new olefinic block copolymers. *Polymer*. 2008, **49**(5): 1365-1375. DOI: 10.1016/j.polymer.2007.12.046.

[18] BENSASON, S., S. NAZARENKO, S. CHUM, A. HILTNER a E. BAER. Elastomeric blends of homogeneous ethylene-octene copolymers. *Polymer*. 1997, **38**(15): 3913-3919. DOI: 10.1016/s0032-3861(96)00963-9.

[19] MILEVA, Daniela, Hans-Joachim RADUSCH a Christo BETCHEV. Study on the Phase Behavior of High Density Polyethylene – Ethylene Octene Copolymer Blends. MILEVA, Daniela, Hans-Joachim RADUSCH a Christo BETCHEV. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2007, **292**(3): 319-328. DOI: 10.1002/mame.200600331.

[20] MĚŘÍNSKÁ, D. *Polymery - stručné základy vlastností, výroby a zpracování*. Zlín, 261 s.

[21] MATSUBA, Go, Katsumi SHIMIZU, Howard WANG, Zhigang WANG a Charles C HAN. Kinetics of phase separation and crystallization in poly(ethylene-ran-hexene) and poly(ethylene-ran-octene). *Polymer*. 2003, **44**(24): 7459-7465. DOI: 10.1016/j.polymer.2003.09.032.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

POE	polyolefinový elastomer
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie
WAXD	širokoúhlá rentgenová difrakce
EOC	ethylen-oktenový kopolymer
D_1, D_2, D_3, D_{mid}	průměr sférolitu 1, 2, 3, střední
W_{oct}	podíl oktenu v hmotnostních procentech
UV	ultrafialové záření
ρ	hustota
ITT	index toku taveniny
T_m	teplota tání
T_g	teplota skelného přechodu
K	Kelvin, rychlostní konstanta
s	sekunda
$^{\circ}\text{C}$	stupeň Celsia
σ_{oh}	napětí v ohybu
σ_p	napětí v tahu
Δl	poměrné prodloužení
PTFE	polytetrafluorethylen
PS	polystyren
POM	polyoxymethylen
PMMA	polymethylmetakrylát
PVC	polyvinylchlorid
$\Delta G, \Delta G_k, \Delta G_l$	celková Gibbsova energie, Gibbsova energie krystalické fáze, Gibbsova energie taveniny
H, H_k, H_l	entalpie, entalpie krystalické fáze, entalpie taveniny

S, S_k, S_l	entropie, entropie krystalické fáze, entropie taveniny
ΔH_m	rovnovážná entalpie
ΔS_m	rovnovážná entropie
Cl	chlór
nm	nanometr
μl	mikrolitr
T_0	počáteční teplota krystalizace
φ	rychlost krystalizace
t	čas
X	relativní krystalinita
Z	rychlostní konstanta Avramiho rovnice
n	Avramiho exponent
K	normalizovaná rychlostní konstanta
$\Theta, \Theta_{\text{mid}}$	podíl krystalické fáze, střední podíl krystalické fáze
R^2	hodnota spolehlivosti lineární regrese
$t_{1/2}$	poloviční doba krystalizace

SEZNAM OBRÁZKŮ

obr. 1 – monomerní jednotka etylen-oktenu v EOC.....	12
obr. 2 – kritická energie nukleačního zárodku, převzato z [5]	15
obr. 3 – teplotní charakteristika rychlosti krystalizace, převzato z [2] a upraveno	18
obr. 4 – modelová křivka polymerů DSC, převzato z [11].....	20
obr. 5 – program měření DSC.....	24
obr. 6 – možnost získání $t_{1/2}$ z grafu	26
obr. 7 – kinetika krystalizace EOC 20 pod mikroskopem	30
obr. 8 – krystalizace EOC 17 pod mikroskopem.....	32

SEZNAM TABULEK

tab. 1 – základní vlastnosti zkoumaných materiálů I, převzato z [14].....	13
tab. 2 – základní vlastnosti zkoumaných materiálů II, převzato z [14]	13
tab. 3 – rozměry sférolitů EOC 20 v čase	28
tab. 4 – souhrn teplot krystalizace a krystalinit při rychlostech chlazení	33
tab. 5 – parametry Avramiho rovnice	34

SEZNAM GRAFŮ

graf 1 – kinetika krystalizace EOC 20 optickou metodou	29
graf 2 – průběh krystalizace EOC 17	36
graf 3 – lineární regrese dvojitě zlogaritmované Avramiho rovnice pro EOC 17	36
graf 4 – průběh krystalizace EOC 20	37
graf 5 – lineární regrese dvojitě zlogaritmované Avramiho rovnice pro EOC 20	37
graf 6 – průběh krystalizace EOC 35	38
graf 7 – lineární regrese dvojitě zlogaritmované Avramiho rovnice pro EOC 35	38
graf 8 – průběh krystalizace EOC 38	39
graf 9 – lineární regrese dvojitě zlogaritmované Avramiho rovnice pro EOC 38	39
graf 10 – průběh krystalizace EOC 38	40
graf 11 – lineární regrese dvojitě zlogaritmované Avramiho rovnice pro EOC 38	40
graf 12 – pokles T_c s rychlostí chlazení	40
graf 13 – vliv rychlosti chlazení na krystalinitu	41
graf 14 – srovnání kinetiky EOC 17 a EOC 20	42
graf 15 – srovnání kinetiky EOC 35, 38 a 39	42
graf 16 – srovnání kinetiky EOC 35, 38 a 39 při 5 K/s	43
graf 17 – vliv molární hmotnosti na střední poločas krystalizace EOC 35, 38 a 39	44

SEZNAM PŘÍLOH

PŘÍLOHA P I: DSC SKEN EOC 39

PŘÍLOHA P II: DSC SKEN EOC 38

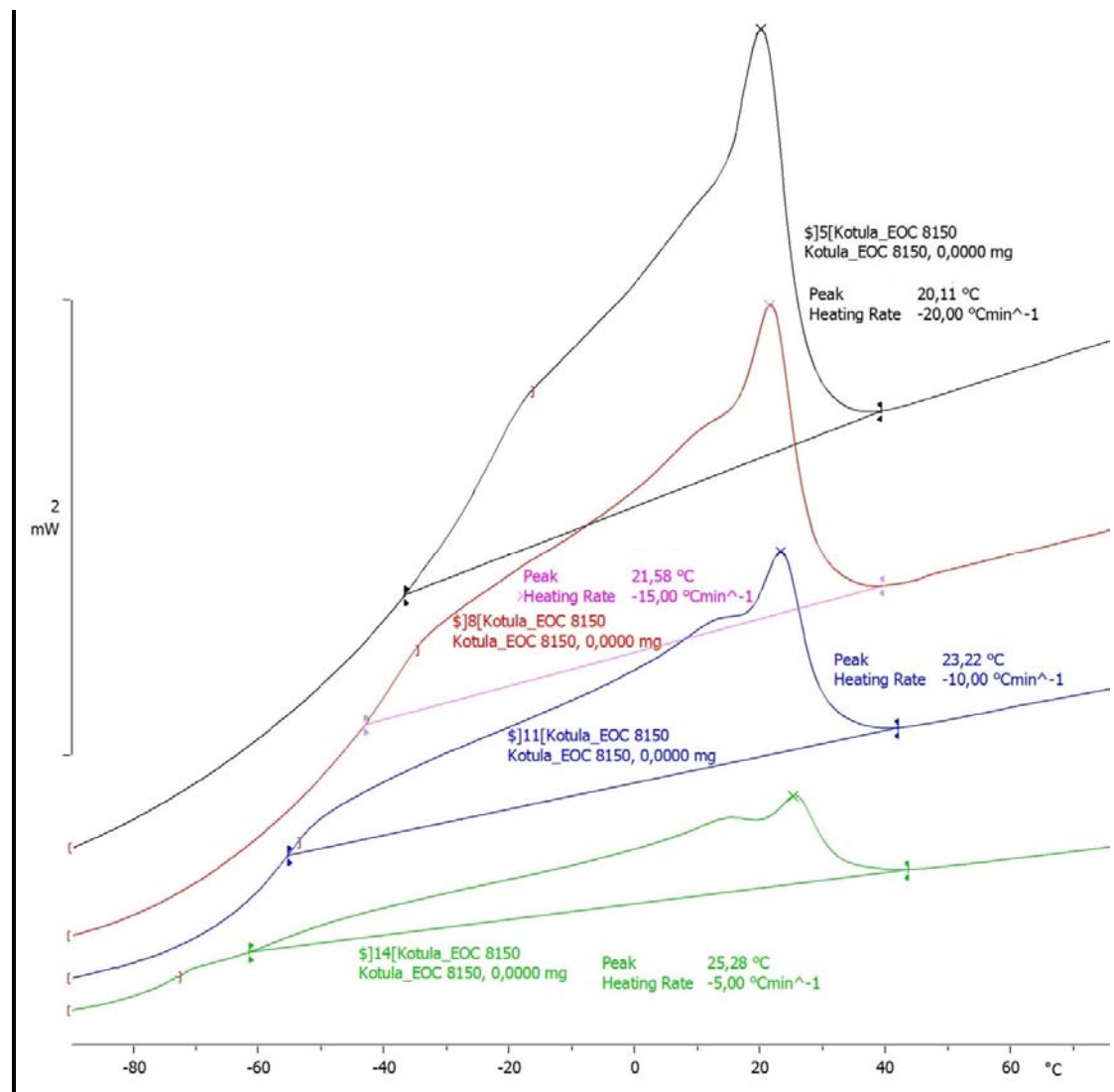
PŘÍLOHA P III: DSC SKEN EOC 35

PŘÍLOHA P IV: DSC SKEN EOC 20

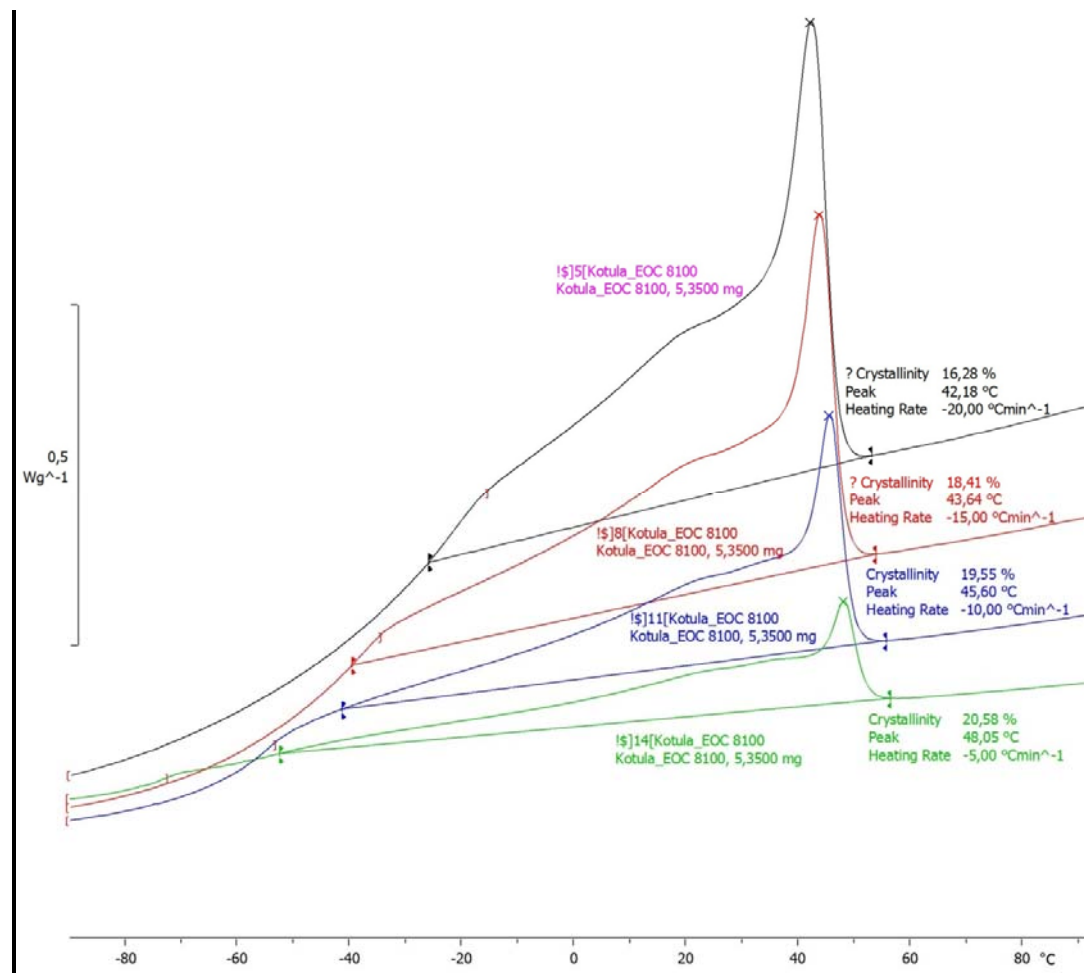
PŘÍLOHA P V: DSC SKEN EOC 17

PŘÍLOHA P VI: DSC SKEN EOC 35, 38, 39 PŘI 5 K/S

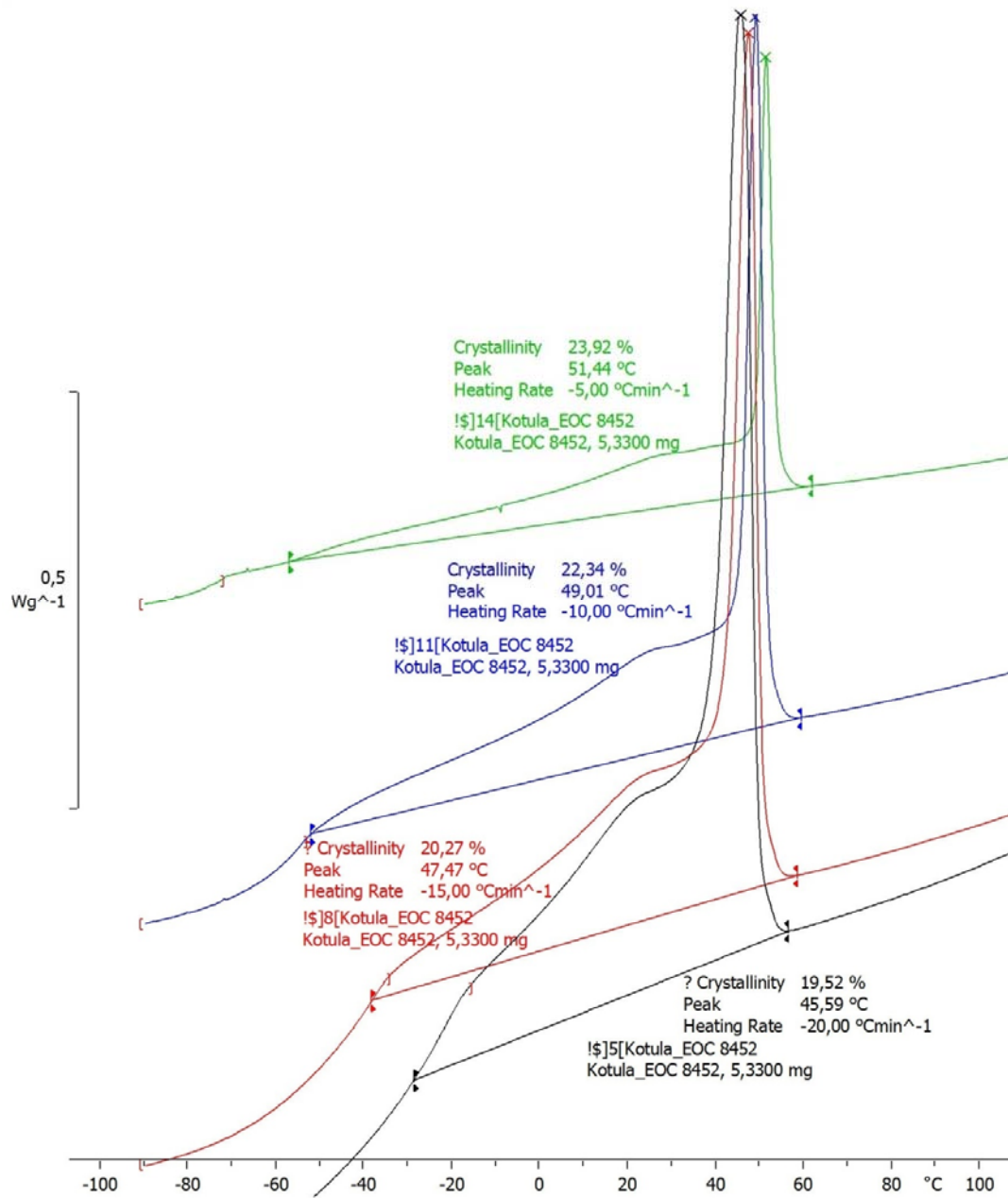
PŘÍLOHA P I: DSC SKEN EOC 39



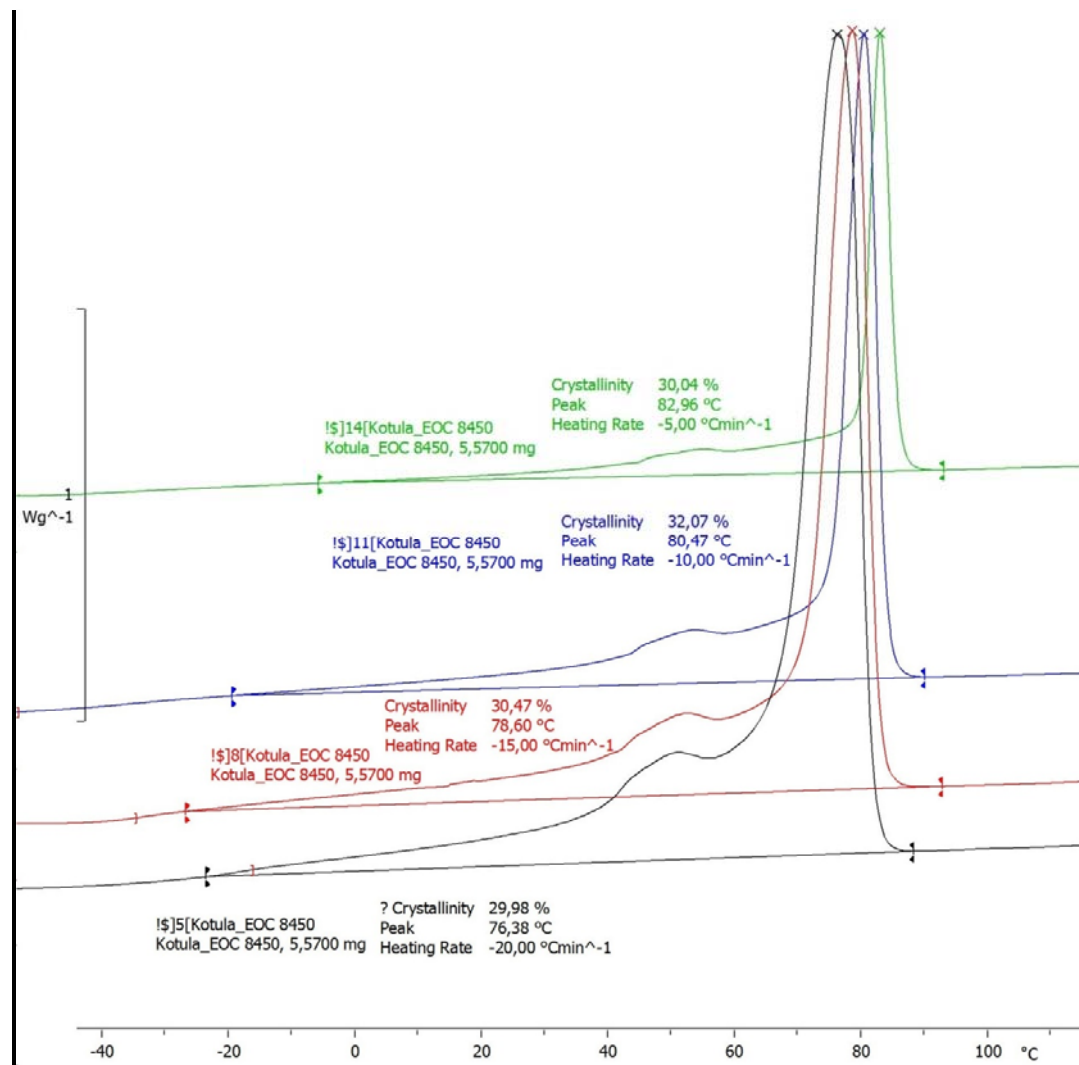
PŘÍLOHA P II: DSC SKEN EOC 38



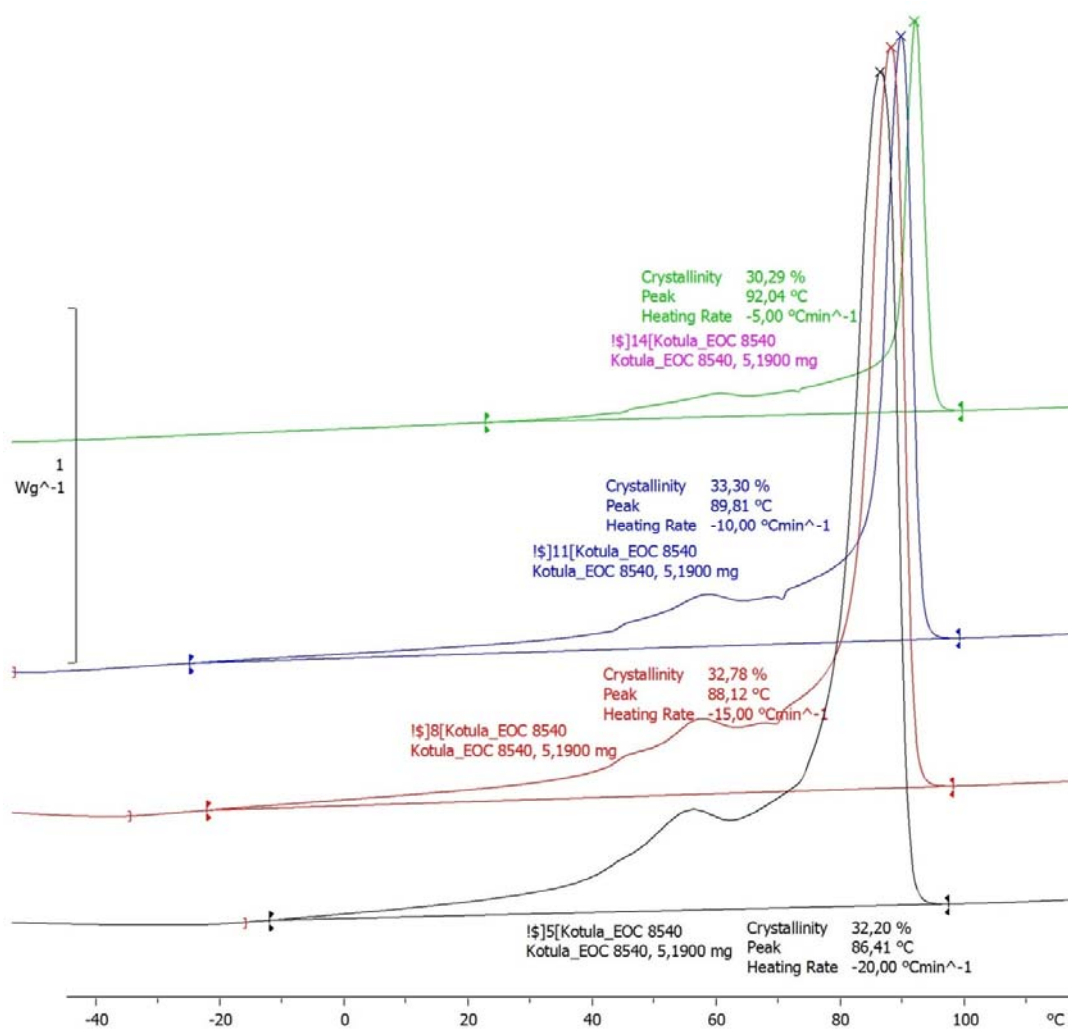
PŘÍLOHA P III: DSC SKEN EOC 35



PŘÍLOHA P IV: DSC SKEN EOC 20



PŘÍLOHA P V: DSC SKEN EOC 17



PŘÍLOHA P VI: DSC SKEN EOC 35, 38, 39 PŘI 5 K/S

