

Neizotermní krystalizace polymerů

Iva Cabadajová

Bakalářská práce
2013



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Iva CABADAJOVÁ**
Osobní číslo: **T10874**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**
Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Neizotermní krystalizace polymerů**

Zásady pro vypracování:

**Zpracujte literární rešerši na téma krystalizace polymerů.
Zaměřte se na chování a kinetiku krystalizace neizotermního způsobu krystalizace.
Zjištěné poznatky uveďte na příkladu specifického polymeru.**

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. M.L.Di Lorenzo, C.Silvestre, Non-isothermal crystallization of polymers. Progress in polymer science, 1999. 24: p. 917 – 950
2. V. Goodarzi, S.H.Jafari, H.A.Khonakdar, S.A.Monemian, R.Hässler, D.Jehnichen, Nonisothermal crystallization kinetics and determination of surface-folding free energy of PP/EVA/OMMT nanocomposites. Polymer physics, 2009. 47: p. 674 – 684
3. D.S.Achilias, G.Z.Papageorgiou, G.P.Karayannidis, Isothermal and Nonisothermal crystallization kinetics of poly(propylene terephthalate). Polymer physics, 2004. 42: p. 3775 – 3796

Vedoucí bakalářské práce:

doc. Ing. Petr Svoboda, Ph.D.

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce:

11. února 2013

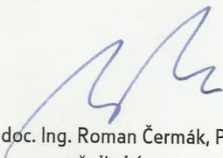
Termín odevzdání bakalářské práce:

31. května 2013

Ve Zlíně dne 11. února 2013


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: CABADA TOVA' IVA

Obor: CHEMIE A TECHNOLOGIE
MATERIÁLŮ

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 21.5.2013

Cabada Tova' Iva

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 nevdělečně 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 vzdělávacímu 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 užit 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 přihlídá k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Studie kinetiky krystalizace jsou omezené idealizovanými podmínkami, kde je například teplota konstantní (izotermní způsob krystalizace). Ve skutečnosti se však stavové vnější podmínky souvisle mění, což dělá průběh krystalizace závislým na okamžitých podmínkách. V bakalářské práci jsem se snažila o celkový pohled na krystalizaci jako takovou, morfologii vznikajících krystalů, metody studia morfologie krystalů a krystalizace a v neposlední řadě také stručný přehled teorií, vycházejících ze zmiňovaného izotermního způsobu krystalizace, které se krystalizací za neizotermních podmínek zabývají.

Klíčová slova: neizotermní krystalizace, morfologie polymerů, polyetylen, Avramiho rovnice

ABSTRACT

Studies of crystallization kinetics are limited under idealized conditions as a constant temperature (isothermal crystallization method). In real situations, however, the external conditions are continuously changing, which makes the process of crystallization dependent upon the instantaneous conditions. In my thesis I tried to look at crystallization as such, morphology of crystals, methods of study of polymer morphology and crystallization and last but not least a brief overview of the theory based on the aforementioned isothermal crystallization method, which is a non-isothermal crystallization condition involved.

Keywords: non-isothermal crystallization, polymer morphology, polyethylene, Avrami's equation

Velice děkuji svému vedoucímu práce doc. Ing. Petrovi Svobodovi, Ph.D. za odborné vedení, poskytování cenných rad připomínek a doporučení. Děkuji za jeho ochotu a čas, který mi při zpracování bakalářské práce věnoval. Dále bych také chtěla poděkovat své rodině za morální podporu, pomoc a bezesporu také za trpělivost během psaní práce.

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

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 MORFOLOGIE POLYMERŮ	13
1.1 AMORFNÍ POLYMERY	14
1.2 KRYSTALICKÉ POLYMERY	14
1.2.1 Třásňovitě roztřepené micely	15
1.2.2 Lamely	17
1.2.2.1 Monokrystaly	17
1.2.2.2 „Switchboard model“	18
1.2.2.3 Dendrity	18
1.2.3 Sfěrolity	18
1.3 VÝSLEDNÉ VLASTNOSTI AMORFNÍCH A SEMIKRYSTALICKÝCH POLYMERŮ	20
1.3.1 Semikrystalické polymery	20
1.3.2 Amorfnní polymery	20
2 KRYSTALIZACE POLYMERŮ OBECNĚ	21
2.1 TERMODYNAMICKÉ PŘEDPOKLADY KRYSTALIZACE	22
2.2 NUKLEACE	24
2.3 RŮST KRYSTALŮ	25
2.4 CELKOVÁ RYCHLOST KRYSTALIZACE	27
3 METODY STUDIA KRYSTALIZACE POLYMERŮ	29
3.1 POLARIZAČNÍ SVĚTELNÁ MIKROSKOPIE	29
3.2 DIFERENČNÍ SNÍMACÍ KALORIMETRIE	30
3.3 DIFRAKCE RENTGENOVÉHO ZÁŘENÍ	32
3.4 ŠIROKOUHLOVÁ DIFRAKCE	32
3.5 MALOÚHLOVÁ DIFRAKCE	33
4 NEIZOTERMNÍ KRYSTALIZACE	34
4.1 TEORIE ZABÝVAJÍCÍ SE NEIZOTERMNÍ KRYSTALIZACÍ	35
4.1.1 Ziabickiho teorie	36
4.1.2 Nakamurova teorie	37
4.1.3 Ozawova teorie	37
4.1.4 Další teorie zabývající se neizotermní krystalizací	38
4.2 NEIZOTERMNÍ KRYSTALIZACE PE	42
ZÁVĚR	46
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	48
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	52
SEZNAM OBRÁZKŮ	53
SEZNAM TABULEK	54

ÚVOD

Lidstvo se již od počátku nechalo fascinovat krásou a dokonalostí krystalů. Fascinovala je jejich symetrie, pravidelnost, jejich struktura. Slovo „krystal“ pochází z řeckého *κρυσταλλος* znamenající led. Stejný název se později použil pro čistý křišťál, nalezený v Alpách a od té doby začali lidé věřit, že velmi silný mráz dokáže led v tento křišťál proměnit. [1]

Mnohem později, až v 17. století, byl tento výraz rozšířen na další pevné látky vyskytující se v přírodě nebo také na odpařením vzniklé pevné částice ze solných roztoků, které se krystalům nalezeným v přírodě podobaly často i v jejich čistotě a průhlednosti. [1]

První z vědeckých výzkumů krystalů se přirozeně zabývalo jejich makroskopickými morfologickými aspekty. Experimenty Stena (1669) poskytují základ pro další rozvoj znalosti krystalů. Zavrhl myšlenku o „živém růstu“ krystalů. Na základě jeho připomínek k růstu krystalů křemene došel k závěru, že jednotlivé plošky mohou růst různou rychlostí a že úhly mezi jednotlivými stranami jsou vždy stejné. Jednalo se o první krok nezbytný pro smysluplné třídění krystalů, které předtím nebylo možno nijak roztřídit. Na konci 18. století bylo všeobecně známo, že různé tvary na jednom krystalu mohou být tvořeny stohováním jednotných primitivních subjektů (Romé de l'Isle, 1772; Haüy, 1784). Haüy svoji teorii založil na štěpících experimentech. Prokázal, že všechny různé tvary krystalů kalcitu se dají rozštěpit na rhombohedru s vnitřními úhly 75° . Poté nabraly výzkumy krystalů a tedy krystalografie rychlý spád. Zatím se však jednalo o krystaly makroskopické, tedy takzvané monokrystaly. [1]

Znalost o krystalech vzniklých z lineárních makromolekul se vyvíjela poněkud odlišně od vývoje krystalů nízkomolekulárních látek. Rozsáhlé, zvnějšku dokonalé krystaly, které vedly k časnému zájmu o krystalografii a studia krystalů nebyly dostupné. Mnoho z prvních výzkumů krystalických makromolekul počítalo s neviditelně malými krystalky. Krystalinita byla odvozena z pravidelných útvarů na rentgenových snímcích polykrystalických vzorků. Vyšetřování krystalické morfologie lineárních polymerů byl jeden z prostředků použitých k prokázání existence lineárních makromolekul. Staudinger (1927) analyzoval krystalizaci v průběhu polymerace POM ve vakuu za vzniku protažených řetězcových vláken. Molekuly byly mnohem kratší než krystal a vytvořily mnoho náhodně rozmístěných defektů. Další modely krystalů byly postupně tvořeny Sauterem (1932), který vytvořil ideální „monokrystal“, Herrmannem (1930) s kolektivem, kterým se podařilo vytvořit model

roztřepené micely a samozřejmě také model skládání řetězců, objevená v roce 1955 Kratky a Porodem. První objevené sférolitické struktury byly nalezeny na trimetylcelulóze vysrážené z koncentrovaných roztoků v chloroformalkoholu. První z měření sférolitických struktur bylo provedeno v letech 1945 – 1947 na polyetyleny [1].

Od této doby se získalo mnoho nových poznatků ohledně krystalů vzniklých z makromolekul a znalost o nich se velmi posunula. Můžeme tedy říci, že od objevení krystalů jak v přírodě, tak v lidmi vytvořených sloučeninách stále lidstvo fascinuje a poskytuje neuvěřitelné množství jednotlivých okruhů pro další výzkum. Po počátcích zkoumání krystalizace polymerů za předem stanovených a řízených podmínek (izotermní krystalizace), které ale bohužel nejsou dost dobře realizovatelné pro produkci výrobků z krystalických polymerů z důvodů, jako jsou chládnutí ve formě, exotermický průběh reakce a dostáváme se tedy i k výzkumu za poněkud složitějších podmínek a tou je krystalizace neizotermní.

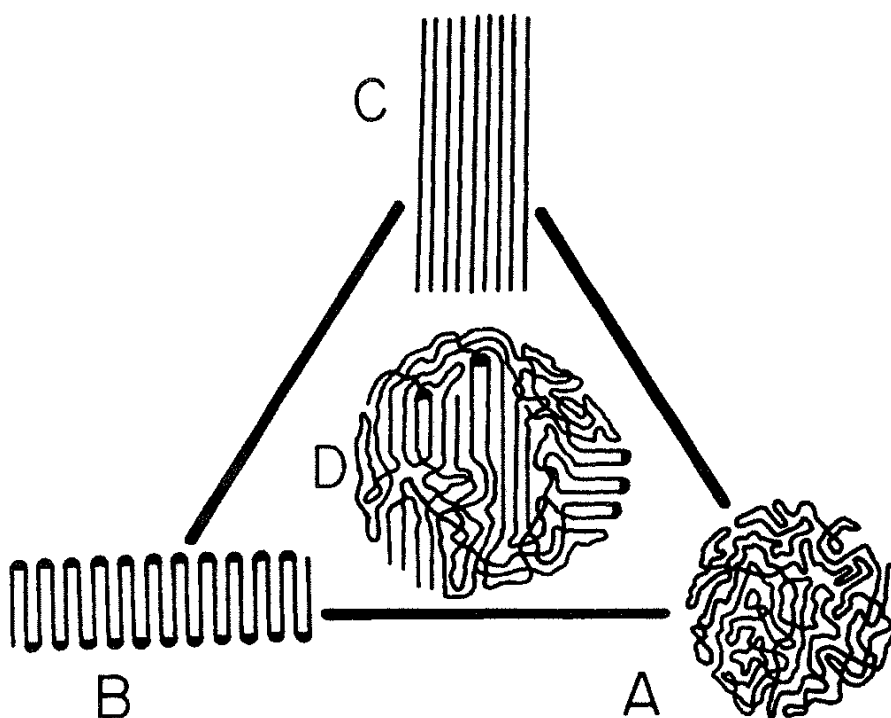
I. TEORETICKÁ ČÁST

1 MORFOLOGIE POLYMERŮ

Pojem *morfologie* byl původně používán biologi a botaniky a později se začal v přeneseném smyslu využívat v makromolekulární chemii při studování uspořádání makromolekul, jejich tvaru a struktury. Jedná se tedy o studování struktury v nadmolekulární úrovni polymerů [2].

Polymery můžeme dle stupně uspořádanosti řetězců jejich makromolekul rozdělit do dvou skupin a to na polymery zcela *amorfní* nebo na polymery *částečně krystalické*. Schopnost řetězce uspořádat se do krystalické struktury je dáno jeho pravidelností. Například ataktický polystyren je vždy zcela amorfní, zatímco isotaktický polystyren je možno připravit asi s 50%ním podílem krystalické fáze[3].

Schematicky jsou všechny známé makrokonformace znázorněny v trojúhelníku na *Obrázku 1*. Roh A charakterizuje amorfní polymer, roh B reprezentuje skládaný model řetězce (chainfolding), v rohu C vidíme makrokonformaci s nataženými řetězci a v oblasti uprostřed označenou D můžeme vidět takzvanou „třásňovitou roztřepenou micelu“. [1]



Obrázek 1: Schematické znázornění makrokonformací polymerů[1]

1.1 Amorfnní polymery

O amorfnních polymerech mluvíme tehdy, pokud polymery nejsou schopny dosáhnout jakéhokoliv stupně uspořádanosti, nacházejí se tedy ve zcela nahodilých konformacích a z energetických důvodů se sbalují do tzv. statistického klubka [4].

Klubka jednotlivých řetězců se mohou vzájemně proplétat, což ovlivňuje výsledné vlastnosti polymeru. Toto propletení vzrůstá s rostoucí molární hmotností polymeru. Rozměry a tvar těchto klubek v tavenině se mění s vnějšími podmínkami jako je např. teplota nebo mechanické napětí a také v přítomnosti některých nízkomolekulárních látek[4].

Nahodilé konformace řetězců ve statistických klubkách také neumožňuje vysoké uplatnění mezimolekulárních sil z důvodu vzdálení jednotlivých řetězců, a proto je lze snáze překonat, což je důležité pro tepelné chování jejich řetězců. Pro amorfnní polymery existují dvě důležité teploty a to teplota skelného přechodu T_g , pod kterou se polymer chová křehce jako sklo a segmenty jeho řetězců se nepohybují a teplota tečení T_f , nad kterou dochází k úplnému překonání mezimolekulárních sil a k tečení polymeru. Mezi těmito teplotami se polymer chová viskoelasticky a tedy např. při nárazu je pružný a houževnatý, podobně jako kaučuky. Teplota T_g je pro amorfnní polymery velmi důležitá, protože pod touto teplotou se chová podobně jako krystalický polymer [4].

1.2 Krystalické polymery

Jakmile jsou polymery schopny ze svých řetězců tvořit uspořádané oblasti, mluvíme již o krystalických polymerech. Pravidelná, regulární struktura makromolekul je tedy základním předpokladem pro možnost krystalizace. Polymery se stereoregulární strukturou mají tedy mnohem větší šanci krystalizovat než polymery iregulární. Dalším takovým předpokladem jsou dostatečně silné mezimolekulární vazby mezi řetězci, aby překonaly účinek tepelného pohybu segmentů řetězce, který vede k vyšší neuspořádanosti celého systému a také dostatečná ohebnost řetězce, která umožňuje pravidelné uložení řetězců do krystalické mřížky. [2].

Naopak objemné substituenty na polymerním řetězci krystalizaci zabraňují. [2]

Na rozdíl od amorfnních polymerů se v krystalickém stavu mnohem více uplatní jeho mezimolekulární vazby, což ovlivňuje jeho tepelné chování. Důsledkem je, že pohyb segmentů je až do určité teploty T_m blokován, a poté se celá soustava rozpadá za vzniku taveniny.

Tuto teplotu nazýváme teplotou tání a skokově se při ní mění vlastnosti celého polymeru. [4]

Hlavní rozdíl mezi krystaly nízkomolekulárních látek a těmi polymerními je v tom, že nelze připravit polymer se 100% krystalinitou. I tzv. monokrystal (např. poly(tetrafluoretylen) může obsahovat až 98% krystalické fáze, ale zbylá 2% jsou tvořena fází amorfni. Také proto se někdy krystalické polymery označují jako semikrystalické. [2]

Podle podílu krystalické fáze v polymeru rozeznáváme několik možných makrokonformací a to model třásňovitě roztřepených micel (fringed-micelle) a skládání řetězců do lamel (chain-folding), které následně mohou tvořit vyšší složitější útvary. [4]

1.2.1 Třásňovitě roztřepené micely

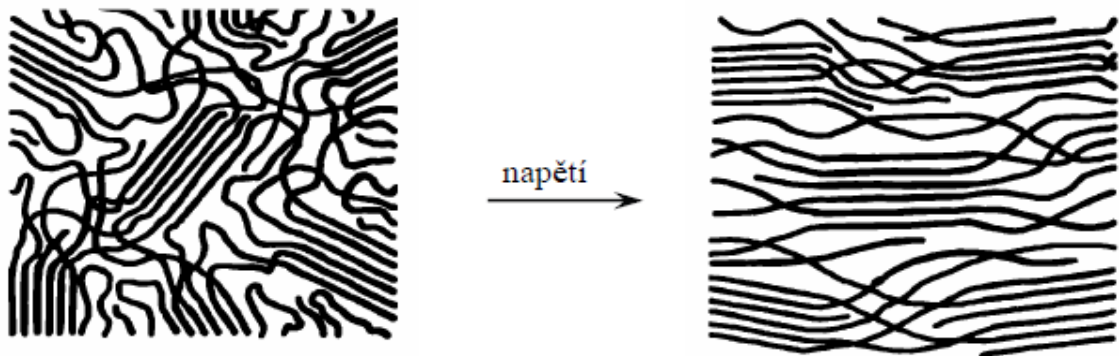


Obrázek 2: Model roztřepené micely [2]

Jedná se o dnes již překonaný model, který byl poprvé objeven při zkoumání částečně krystalických polymerů znázorněný na *Obrázku 2*.

Dnes taková situace vzniká při nízkém podílu krystalické fáze, kdy jeden řetězec prochází z orientované krystalické oblasti do fáze amorfni a poté opět prostupuje do fáze krystalické. Tyto shluky orientovaných řetězců nazýváme *krystality* a dalo by se říct, že plavou v okolním amorfni prostředí. Rozměry krystalitů bývají okolo 10^2 Å, jsou tedy podstatně delší, než je délka makromolekuly. [2,4]

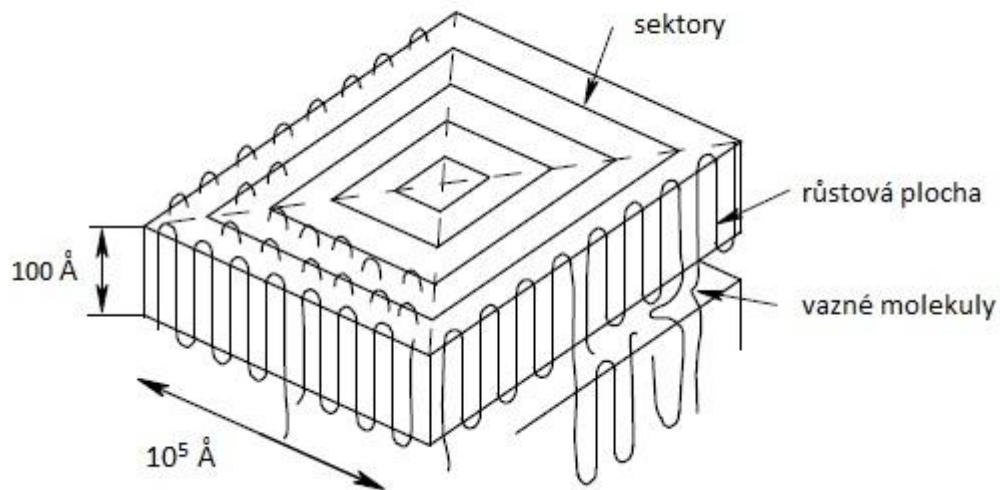
Dnes se využívá hlavně k vysvětlení zvýšení podílu krystalické fáze při mechanickém namáhání polymeru při výrobě vláken – tzv. dlužení. Toho je využíváno při výrobě vláken, kdy se jejich pevnost zvyšuje rovnoběžnou orientací řetězců v prostoru a tedy zvýšením počtu mezimolekulárních vazeb, jak je vidět na *Obrázku 3*. [2]



Obrázek 3: Orientace řetězců při dloužení [2]

Tento model nám také vysvětluje, proč se s krystalinitou polymeru mění její mechanické vlastnosti podobně jako u zesíťování. Na rozdíl od zesíťovaných polymerů, kde jsou tyto sítě tvořeny kovalentními vazbami, je možno mezimolekulární vazby zajišťující „zesíťování“ krystalického polymeru rozrušit přidavkem rozpouštědla nebo teplem ještě před samotnou degradací polymeru [2].

1.2.2 Lamely



Obrázek 4: Schematické znázornění lamely[4]

Novější představa o morfologii polymerů vznikla po objevu monokrystalů. I přesto, že mluvíme o monokrystalech, obsahují tyto i 10 – 30% amorfnní fáze neuspořádaných segmentů. Lamelární růst krystalů pozorujeme u vyšších obsahů krystalické fáze. Z Obrázku 4 je patrné, že skládané řetězce se skládají podobně jako skládací metr (chain-folding) a mohou prostupovat více lamel nad sebou, přičemž při průchodu mezi jednotlivými lamelami prochází amorfnní fází. Molekulám, které prostupují několik lamel a drží je tak při sobě, říkáme vazné a jsou důležité pro mechanické namáhání polymeru. Šířka této lamely se pohybuje kolem 10^5 \AA a jejich tloušťka kolem 100 \AA . Kromě vazných molekul je amorfnní fáze tvořena i konci řetězců a ohyby, které bývají tvořeny asi 5 – 6 atomy uhlíku a logicky nemohou být součástí krystalické mřížky, což je také jeden z důvodů, proč nelze vytvořit polymer se 100% podílem krystalické složky. [2,4]

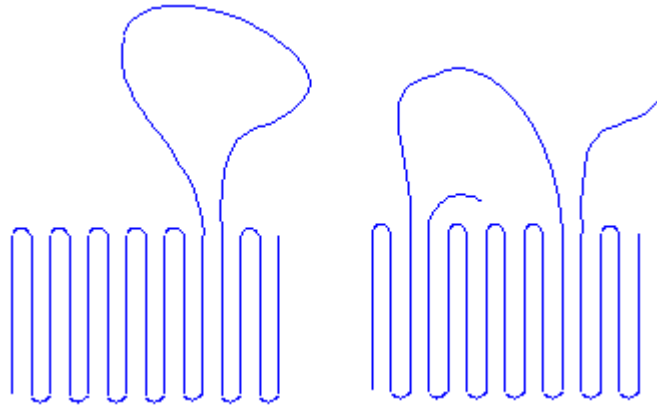
Podle koncentrace výchozích roztoků polymerů můžeme dále rozlišovat několik možností, jak může růst vznikajících krystalů probíhat.

1.2.2.1 Monokrystaly

Při použití velmi zředěných roztoků (asi 0,1 % hmotnostního) vzniká monokrystal, který má tvar tenkých plošných či pyramidálně prohnutých lamel. [2]

1.2.2.2 „Switchboard model“

Jedná se o další případ vzniku lamel, při kterých vzniká pravidelná lamela, ale její segmenty jsou propojeny náhodně. Např. segment utvoří část lamely, pak jeho delší část vede amorfní částí a poté se opět připojí, jako další článek do lamely, viz *Obrázek 5*. [5]



Obrázek 5: Schematické znázornění „switchboard modelu“ [5]

1.2.2.3 Dendrity

Při použití více koncentrovaných výchozích roztoků není růst krystalů rovnoměrný, ale v některých místech (např. roh krystalu) je růst rychlejší a vznikají rozvětvené útvary, nazývané dendrity (*Obrázek 6*). Tento typ tvoří přechod mezi krystaly vzniklými z roztoků a krystaly vzniklých z taveniny, kterým se říká sférolity (viz kapitola 1.2.3).[2,4]



Obrázek 6: Schematické znázornění dendritu [2]

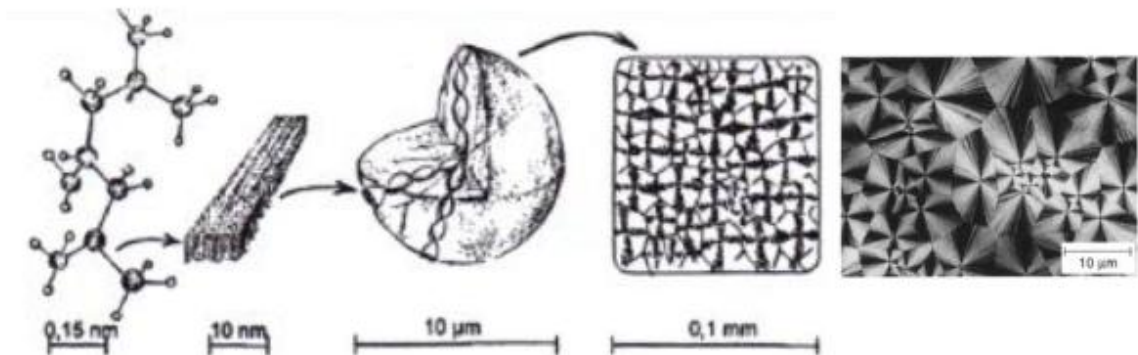
1.2.3 Sférolity

Jedná se o strukturu krystalického polymeru, která vzniká při krystalizaci z taveniny polymeru. Lze je charakterizovat jako lamelární, páskové nebo fibrilární agregáty, vznikající z nukleačního centra a dosahující dostatečných rozměrů ($10^{-3} - 10^0$ mm), abychom je mohli vidět pouhým okem ve světelném mikroskopu, kde v polarizovaném světle tvoří typické maltézské kříže, jak je vidět na *Obrázku 7*. [2,4,6]



Obrázek 7: Sférolity v polypropylenu[6]

Růst těchto sférolitických struktur začíná z nukleačního zárodku (většinou heterogenního) radiálním směrem a jejich výsledná velikost a struktura je ovlivněna dodanými nukleačními činidly nebo např. zchlazením taveniny. Zchlazením taveniny docílíme vyšší rychlosti nukleace, takže dochází ke vzniku většího množství menších sférolitů. Průběh růstu sférolitů můžete vidět na *Obrázku 8*. [2,4,6]



Obrázek 8: Schematické znázornění růstu sférolitů [6]

1.3 Výsledné vlastnosti amorfních a semikrystalických polymerů

Vliv nadmolekulární struktury polymerů na jejich výsledné vlastnosti je nezanedbatelný, proto ty nejdůležitější uvádím níže. Ovlivnění tepelného chování amorfních a krystalických polymerů již bylo uvedeno v kapitolách 1.1 a 1.2.

1.3.1 Semikrystalické polymery

Výsledné polymery mají díky těsnému uložení řetězců vyšší hustotu, jsou houževnaté a jejich pevnost se zvyšuje s rostoucím podílem krystalické fáze. Bývají také vůbec nebo špatně rozpustné v organických rozpouštědlech. [7]

Krystalické polymery lze díky přítomnosti amorfni i krystalické části charakterizovat jako dvoufázový systém, což zřetelně ovlivní její optické vlastnosti. Část procházejícího světla se láme na rozhraní krystalické a amorfni fáze a výsledný polymer je tedy mléčně zakalený až bílý.

V případě nedostatečného řízení krystalizace ale mohou vzniknout velké sférolity, které zvyšují křehkost materiálu. [2]

Typické příklady krystalických polymerů jsou: PE, PP, sPS

1.3.2 Amorfni polymery

Jsou tvrdé a křehké, málo tažné a dobře rozpustné v organických rozpouštědlech. Pokud jde o čistý amorfni polymer, můžeme říci, že je čirý, ale po přidání různých druhů přísad může tuto průhlednost ztrácet. [2,7]

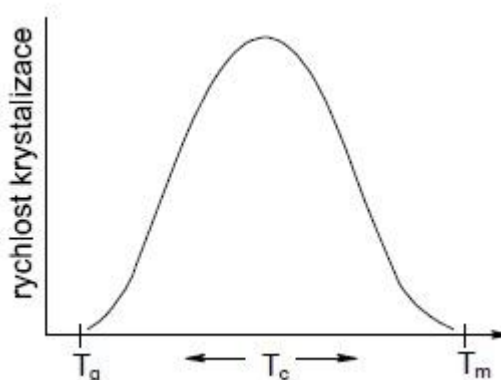
Typické příklady amorfni polymerů: PMMA, PC, aPS

2 KRYSTALIZACE POLYMERŮ OBECNĚ

Je velmi mnoho materiálů a teorií zabývajících se krystalizací polymerů jako takovou, zabývajících se její kinetikou, nejrůznějšími způsoby provedení, ať už se jedná o krystalizaci izotermní, neizotermní, krystalizaci z taveniny polymeru nebo jejich roztoků. Pokusím se tedy v následujících kapitolách shrnout obecné znalosti o krystalizaci polymerů jako takové.

Velký význam pro krystalizaci má rychlost růstu krystalické fáze. Některé polymery např. izotaktický polystyren či přírodní kaučuk můžeme rychlým podchlazením převést přes oblast krystalizace přímo do sklovitého tvaru bez toho, aby vůbec ke krystalizaci došlo. U jiných polymerů (př. polyetylen) se zase nepodařilo docílit tak rychlého ochlazení, aby pod bodem tání vznikl čistě amorfní polymer. [3]

Pro krystalizaci polymerů jsou důležité pohyby segmentů jednotlivých řetězců polymeru, a tato pohyblivost je ohraničena dvěma teplotami. Jedna z těchto teplot je T_g teplota skelného přechodu, pod kterou ustává veškerý pohyb segmentů (tento pohyb převáží mezimolekulární síly) a teplota tání T_m , nad kterou je tepelný pohyb segmentů natolik silný, že se řetězce neudrží ve stabilní poloze. Krystalizace polymerů probíhá mezi těmito teplotami a námi zvolená teplota také ovlivní samotnou rychlost krystalizace. Maximum této rychlosti leží přibližně uprostřed mezi těmito teplotami.



Obrázek 9: Rychlost krystalizace v závislosti na teplotě [4]

Při námi zvolené teplotě krystalizace T_K (pozn.: T_c v Obrázku 9), rychlost krystalizace postupně roste, nejrychlejší je při asi polovině vzniklé krystalické fáze a poté limitně klesá k nule. [4]

Krystalizaci můžeme rozdělit na část rychlou a tedy primární krystalizaci a část pomalou a tedy sekundární krystalizaci, u které se může objevit ještě dokrystalizace části zbylé amorfni části. [4]

Samotný proces krystalizace se skládá ze dvou dějů a to: nukleace (tvorba zárodků) a růst krystalických útvarů. Nukleaci dále dělíme na homogenní a heterogenní. Heterogenní nukleace probíhá pomocí cizích látek vnesených do matečné hmoty. Nastupuje snadněji než homogenní nukleace, protože není potřeba tak velkého podchlazení amorfni fáze, jako u homogenní nukleace, při které zárodky vznikají v důsledku tepelné fluktuace hustoty matečné fáze.[4]

2.1 Termodynamické předpoklady krystalizace

Krystalizace v tavenině nebo roztoku polymeru může probíhat pouze tehdy, je-li doprovázena poklesem Gibbsovy volné energie G . Výsledná volná Gibbsova energie krystalické fáze G_K musí být nižší než volná energie amorfni kapalně fáze G_L .

$$\Delta G_V = G_K - G_L < 0 \quad (1)$$

Volná energie krystalizace ΔG_V se skládá z entalpické a entropické části.

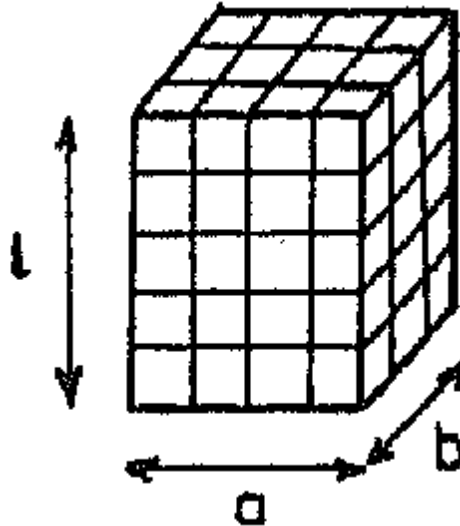
$$\Delta G_V = (H_K - H_L) - T(S_K - S_L) \quad (2)$$

Uložení molekul do krystalické mřížky provází pokles entalpie a tedy uvolněním krystalizačního tepla ($H_K - H_L$). Toto teplo musíme z krystalizační soustavy odvést a toto teplo bude tím větší, čím větší bude uplatnění mezimolekulárních vazeb, které se v kapalině neprojevovaly. Entropie taveniny polymeru S_L je vysoká z důvodu nejrůznějších vnitřních uspořádání klubek. Při uspořádání do krystalické mřížky však dochází ke znehybnění těchto molekul, což vede k tomu, že entropie krystalu S_K je nižší než entropie výchozí taveniny či roztoku. Znamená to, že entropie krystalu je tedy nižší než ve výchozím stavu, což je pro krystalizaci nevýhodné. Musíme tedy uvažovat pokles entalpie jako základní hnací sílu krystalizace a je pro nás výhodné pokud doprovodný proces entropie není příliš velký. [8]

Podle uvedených dat by měla krystalizace probíhat při velmi malém ochlazení pod teplotu tání rovnoměrně v celém prostoru taveniny. Ve skutečnosti však krystalizace probíhá až při značném podchlazení pod teplotu tání. Průběh je totiž komplikován povrchovou volnou energií krystalu (surface free energy) σ , která je kladná a ke změně celkové volné energie přispívá zvláště v počátku krystalizace z důvodu vysokého měrného povrchu malých krys-

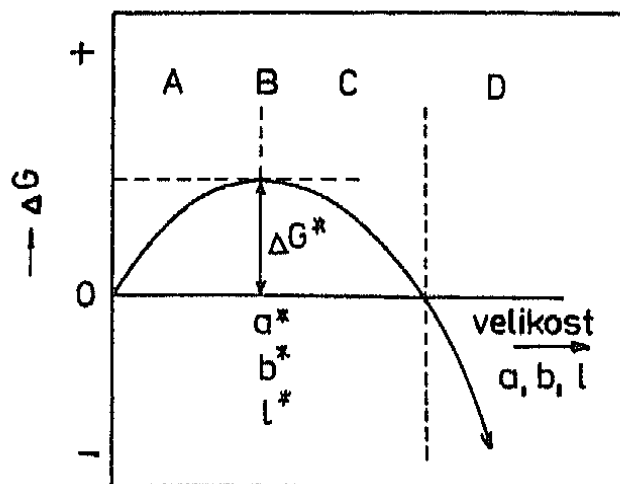
talů a zárodků. Změnu volné energie ΔG při vzniku zárodku s rozměry a , b , l (viz Obrázek 10) můžeme vyjádřit následovně:

$$\Delta G = abl\Delta G_V + 2ab\sigma_{ab} + 2al\sigma_{al} + 2bl\sigma_{bl} \quad (3)$$



Obrázek 10: Schematické znázornění zárodku pro účely výpočtů [8]

kde ΔG (J) je volná krystalizační energie reálného krystalu; ΔG_V ($\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$) je volná krystalizační energie neohrazeného krystalu na jednotku objemu, σ_{ab} , σ_{al} , σ_{bl} ($\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$) jsou povrchové volné energie na jednotlivých plochách ab , al , bl vztažené na jednotku plochy. [8]



Obrázek 11: Schematické znázornění změny ΔG v závislosti na velikosti zárodku [8]

Na Obrázku 11 můžete vidět schematické znázornění závislosti ΔG na velikosti uspořádaného útvaru. Z tohoto schématu je patrné, že pro vznik stabilního krystalu, musí zárodek překonat oblast kladných hodnot ΔG a překonat tzv. nukleační bariéru, kde ΔG dosahuje

maxima. Za tímto bodem (oblast C) již ΔG klesá, ale stále jsou její hodnoty kladné a v oblasti D již můžeme mluvit o malém stabilním krystalu, který dále roste. [8]

Zárodky mohou být primární (vznikající v prostoru) nebo sekundární (vzniklý na povrchu krystalu). Sekundární zárodek má menší plochu, a proto není jeho nukleační bariéra tak vysoká jako u zárodku primárního. [8]

2.2 Nukleace

Klasickou nukleační teorie vyvodil Gibbs (1878) a je založena na předpokladu, že fluktuace v podchlazené fázi mohou překonat nukleační bariéru způsobenou povrchem krystalu. Nukleační bariéru ΔG^* pro vznik trojrozměrného zárodku můžeme spočítat z rovnice (3) následovně: zderivujeme ΔG podle jednotlivých rozměrů a , b , l a získané výrazy položíme rovné nule a ze soustavy rovnic získáme vztahy pro kritické rozměry, které dosadíme do rovnice (3) a pro ΔG_V použijeme přibližný vztah $\Delta G_V = -\Delta H_m(T_m^0 - T)/T_m^0$, poté dostaneme:

$$\Delta G^* = 32\sigma_{ab}\sigma_{al}\sigma_{bl} \frac{(T_m^0)^2}{(\Delta H_m)^2} \frac{1}{(T_m^0 - T)^2} \quad (4)$$

Z toho plyne, že při teplotě tání T_m^0 je nukleační bariéra nekonečná, ale s rostoucím podchlazením rychle klesá. [9]

Následujícím dějem při tvorbě zárodku je difúze krystalizujících jednotek k zárodku, přes fázové rozhraní. Tato difúze je řízena aktivační volnou energií transportu polymerních segmentů ΔG_η , jejíž teplotní závislost je následující:

$$\frac{\Delta G_\eta}{kT} = \frac{B}{T - T_0} \quad (5)$$

kde B je konstanta, T_0 je teplota blízká T_g , při které ΔG_η vzrůstá nad všechny meze a transport segmentů dále není možný. Nad teplotou T_0 aktivační volná energie ΔG_η s rostoucí teplotou rychle klesá. [9]

Turnbull a Fischer následně odvodili výraz pro rychlost nukleace I , založený na teorii absolutní reakční rychlosti:

$$I = \frac{N^*kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^* + \Delta G_\eta}{kT}\right) \quad (6)$$

kde I ($\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$) je počet zárodků vzniklých v jednotce objemu za jednotku času, N^* je počet krystalizace schopných jednotek v jednotce objemu, h je Planckova konstanta (při teplotě

300K je $kT/h = 6,25 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$). Podle této rovnice je rychlost primární nukleace určována součtem nukleační a volné transportní energie. (Při T_0 , T_g a T_m^0 je tedy nulová). Maxima dosahuje mezi T_g a T_m^0 , kde součet nabývá minimální hodnoty. [9]

Tuto uvedenou formu nukleace označujeme za homogenní, jak bylo zmíněno v kapitole 2.1, protože jsme v tomto případě do systému nepřidali žádné předem vytvořené zárodky či heterogenity. Při této nukleaci vznikají zárodky lineárně s časem (I je tedy konstantní) a nahodile v prostoru. Po určité době dosahuje počet vzniklých zárodků konstantních hodnot a již se dále nemění. Homogenní nukleace dosahuje měřitelné rychlosti až při silném podchlazení a u ohebných polymerních řetězců vzniká zárodek hlavně skládáním. [9]

Co se týče heterogenní nukleace, kdy zárodky vznikají na nečistotách, stěnách nádoby či jiných heterogenitách, je vznikající povrch podstatně menší, a proto je menší i nukleační bariéra. Tato nukleace je pro polymery typická a není k ní potřeba tak velkého podchlazení jako u homogenního typu – pro tento předpoklad vycházíme z rovnice (6) pro zmenšenou ΔG^* .

Pro nukleaci mnoha polymerů je velmi důležitá jejich termická historie. V tavenině mohou dlouhou dobu zůstat malé uspořádané segmenty a po ochlazení pak působí jako centra nukleace. Tomuto jevu říkáme samonukleace. Rozměry těchto uspořádání závisí na době tavení a na teplotě minulé krystalizace. [9]

2.3 Růst krystalů

Po vzniku dostatečných zárodků, začíná na přední straně samotný růst krystalu. Tento proces označujeme jako lineární rychlost růstu r . U monokrystalů lze tento růst pozorovat přímo pomocí optického nebo elektronového mikroskopu. V případě krystalizace z taveniny se nárůst sférolitů obvykle sleduje v polarizačním mikroskopu. [8]

Růst krystalů jako takových můžeme rozdělit na několik dějů a to jsou: difúze polymerních segmentů k povrchu rostoucího krystalu, difúze segmentů od povrchu krystalu, adsorpce segmentů na povrchu za tvorby zárodku, skládání molekuly na povrchu v okolí přichyčeného zárodku. Rychlost tohoto růstu je daná rovnicí (6) a tedy rychlostí sekundární nukleace. Rozhodujícími faktory jsou tedy transportní bariéra a bariéra sekundární nukleace. Nukleační bariéru pro vznik plošného zárodku můžeme vypočítat následovně:

$$\Delta G = na_0b_0l\Delta G_V + 2b_0l\sigma + 2na_0b_0\sigma_c \quad (7)$$

kde σ a σ_c jsou povrchové energie na plochách b_0l a na_0b_0 . Má-li tento zárodek růst, musí ΔG s rostoucím n klesat. Z rovnice (7) plyne hodnota pro nejnižší nutné (kritické) délky segmentu pro růst zárodku:

$$l^* = -\frac{2\sigma_c}{\Delta G_V} = \frac{2\sigma_c T_m^0}{\Delta H_m (T_m^0 - T)} \quad (8)$$

Po vytvoření zárodku se zbytek molekuly začíná na růstové ploše skládat s přibližně stejnou periodou, jakou má zárodek. Dále vzniká lamelární útvar, jehož rozměry a , b jsou mnohem větší než tloušťka l , daná periodou skládání. Podle rovnice (8) je l^* nepřímo úměrné podchlazení systému, což je v praxi skutečně potvrzeno. Z toho plyne, že při nižší teplotě krystalizace vznikají tenčí lamelární krystaly z roztoku i z taveniny. Pokud tento systém zahřejeme na vyšší teplotu, většinou krystaly tají a rekrystalizují za vzniku silnějších lamel. Z rovnic (7) a (8) by tedy pro bariéru sekundární nukleace plynul vztah:

$$\Delta G_s^* = \frac{4\sigma\sigma_c b_0 T_m^0}{\Delta H_m (T_m^0 - T)} = 2\sigma b_0 l^* \quad (9)$$

Bariéra sekundární nukleace by měla klesat s teplotou podchlazení, takže existuje maximum teplotní závislosti pro tuto bariéru, stejně tak jako u primární nukleace (rovnice (6)). Z těchto úvah tedy vyplývá, že lineární rychlost růstu krystalů r je tedy úměrná rychlosti sekundární nukleace a tedy:

$$r = r_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_s^* + \Delta G_\eta}{kT}\right) \quad (10)$$

Z této rovnice plyne, že rychlost růstu r má výrazné maximum v oblasti mezi T_g a T_m . Největší rychlosti r_{max} se tedy dosahuje při $T_{r,max}$ a byly pro ni nalezeny přibližné vztahy $T_{r,max} \approx 0,82T_m \approx 1,3T_g$. V Tabulce 1 jsou ukázány příklady maximálních rychlostí růstu pro některé polymery. [8,9]

polymer	r_{\max}	$T_{r,\max}$	$w_{k,\max}$
	$\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$	$^{\circ}\text{C}$	
polyetylen	2000		0,8
polyamid 6,6	1200	150	0,7
polyformaldehyd	400		(0,9)
polykaprolaktam	200	140	0,35
polypropylenoxid	50	20	
polypropylen (izotaktický)	20		0,63
polychlorotrifluoretylen	27		0,7
poly-1-buten	9		0,5
polyetylentereftalát	7	185	(0,5)
polystyren (izotaktický)	0,25	175	
polykarbonát bisfenolu A	0,01		(0,3)

$T_{r,\max}$ - teplota nejrychlejšího růstu sférolitů

$w_{k,\max}$ - nejvyšší dosažený stupeň krystalizace

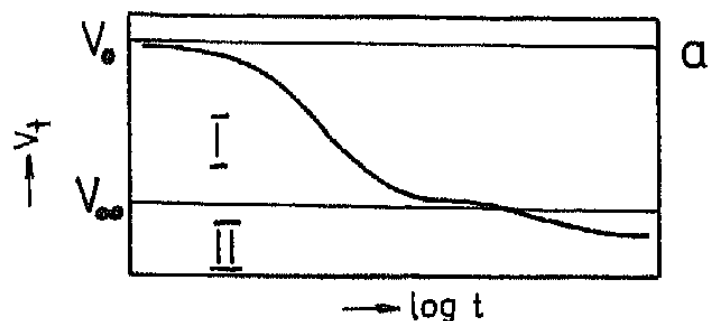
r_{\max} - nejvyšší dosažená rychlost růstu

Tabulka 1: Příklad rychlosti růstu r jednotlivých polymerů [8]

Z Tabulky 1 lze vidět, jak je rychlost růstu závislá na ohebnosti řetězce. Lauritzen a Hoffman ve svých teoriích zpřesňují výše uvedené předpoklady vedoucí ke složitějším vztahům, které velmi dobře souhlasí s měřeními závislostmi. [8]

2.4 Celková rychlost krystalizace

Závislost stupně krystalizace na době krystalizace vykazuje typické rysy pro dvoustupňový proces, skládající se z primární krystalizace, která je rychlejší a proběhne při ní největší část přeměny a sekundární krystalizace, která je mnohem pomalejší. [8,9]



Obrázek 12: Schematické znázornění závislosti objemu vzorku na logaritmu doby krystalizace [8]

Na Obrázku 12 v levé části je vidět průběh primární krystalizace, kdy se s časem krystalizace snižuje objem vzorku z původního V_0 , až do rovnovážného objemu V_∞ , poté nastupuje

krystalizace sekundární. Konverzi X při primární krystalizaci můžeme tedy definovat vztahem:

$$X = \frac{V_0 - V_t}{V_0 - V_\infty} \quad (11)$$

kde X nabývá hodnoty od 0 do 1. Pokud postavíme φ_k jako objemový zlomek krystalické fáze v čase t a φ_{km} na konci primární krystalizace, pak $X = \varphi_k/\varphi_{km}$. Závislost φ_k na době krystalizace je možno vypočítat, známe-li rychlost primární nukleace a rychlost růstu pro různé typy krystalů. Obecně lze tato řešení napsat vztahem známým jako *Avramiho rovnice*:

$$X = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (12)$$

kde parametr K souvisí s rychlostí a n s růstovým mechanismem (různý pro lineární a radiální růst). K této rovnici se podrobněji vrátím později (kapitola 4.1). Poločas krystalizace $t_{0,5}$ je doba potřebná pro dosažení 50%tní konverze. Pokud sledujeme růst sférolitů, je primární krystalizace ukončena asi za trojnásobek $t_{0,5}$. Převrácená hodnota poločasu $1/t_{0,5}$ je jednoduchou mírou celkové krystalizační rychlosti. Její maximum leží přibližně uprostřed mezi T_g a T_m , kde změna teploty o několik stupňů může způsobit až řádovou změnu této rychlosti. Veličina $1/t_{0,5}$ klesá s rostoucí molární hmotností. Její snížení je také výrazně ovlivněno síťováním polymerů, které znemožní pohyblivost řetězců. V Tabulce 2 uvádím příklady poločasu krystalizace pro některé polymery. [8,9]

polymer	Tg	interval krystalizace	T _{max}	t _{0,5}	Tm
	°C	°C	°C		°C
NR	-73	-50 až +15	-25	2,5 h	30
PEA	-70		-2	3 min	60
PEA	(-100)	-50 až 110	asi 20	2 s	135
PA 6,6		-20 až 250	150	5 s	264
PETP	+67	100 až 240	180	40 s	267

Tabulka 2: Teplotní oblast a poločas krystalizace pro vybrané polymery [8]

Sekundární krystalizace se počíná projevovat již v konečných stádiích krystalizace primární a projevuje se velmi dlouhou dobu (až měsíce). Při tomto procesu dochází k uspořádání těch segmentů řetězce, které byly z primárních krystalů vypuzeny kvůli své špatné schopnosti krystalizovat. V průběhu sekundární krystalizace se organizují a začleňují do již existujících lamel, zvětšují tak jejich tloušťku a zároveň dochází k dalšímu zdokonalování stavby krystalů, která je ale kineticky jen obtížně popsitelná. [8,9]

3 METODY STUDIA KRYSTALIZACE POLYMERŮ

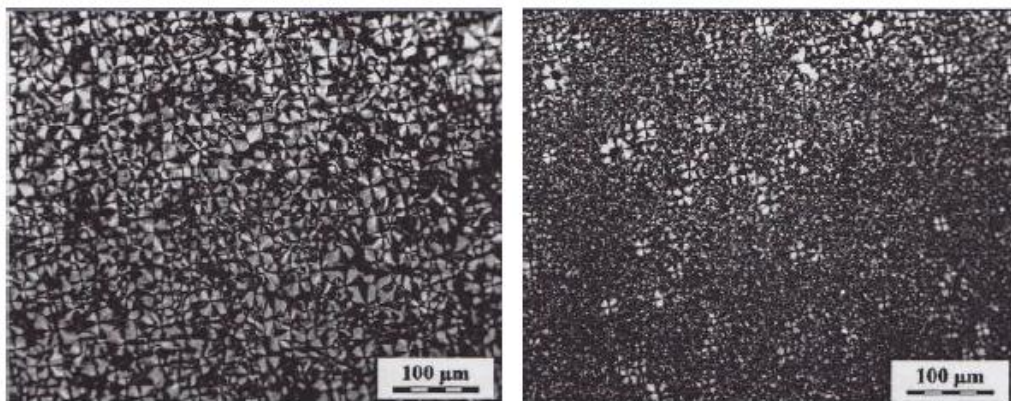
Na studium krystalizace se používá mnoho metod. Tyto metody lze rozdělit do čtyř hlavních kategorií a to jsou:

- stanovení hustoty – metoda umožňující stanovit stupeň krystalizace s využitím rozdílných fyzikálních vlastností amorfni a krystalické fáze
- termické analýzy – do této kategorie spadá nejpoužívanější metoda a to DSC (diferenční snímací kalorimetrie), při které se stupeň krystalizace stanovuje na základě entalpie tání a další veličiny charakterizující materiál
- polarizační mikroskopie – tato metoda vychází z předpokladu, že krystalizační systém je dvoufázový a také umožňuje sledovat kinetiku vzniku a růstu sférolitů
- rentgenografie – difrakce rentgenového záření je využívána pro zjištění obsahu krystalického podílu, velikosti krystalitů a dalších informací o krystalickém systému

Dále uvedu krátké shrnutí těch nejpoužívanějších metod při studiích krystalizačních systémů. [6]

3.1 Polarizační světelná mikroskopie

Při průchodu polarizovaného světla krystalickými útvary je jimi světlo depolarizováno. Sférolit je tedy vlastně krystalický útvar složený z lamel, které jsou uspořádány radiálně z jeho středu. Při zobrazení světelným mikroskopem se zkříženými polarizátory vzniká obraz s typickými Maltézskými kříži. (V případě, že bychom mikroskop zapnuli bez vzorku, je pole celé tmavé.) [6]

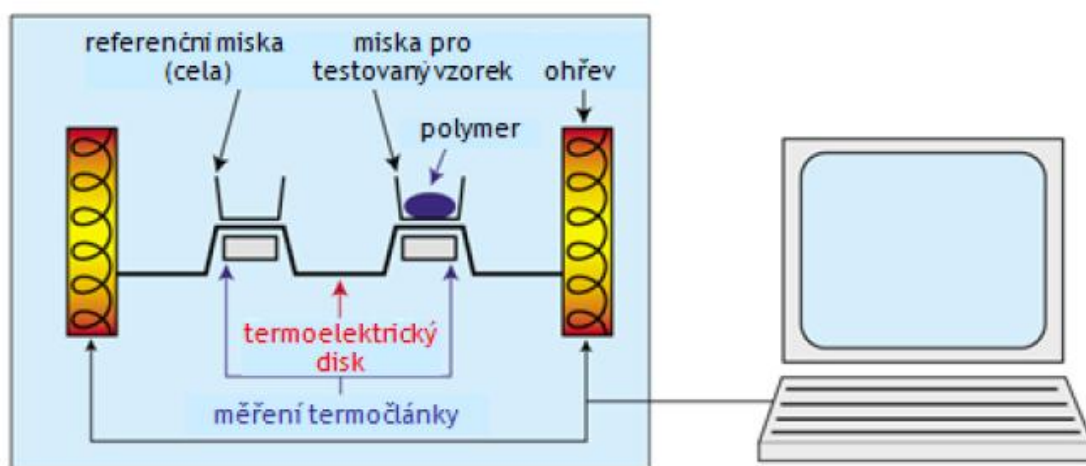


Obrázek 13: Morfologie vzorku PA 6 (snímáno v různých oblastech)[6]

Na *Obrázku 13* lze vidět jeden tentýž vzorek PA 6. V různých oblastech vidíme různou velikost sférolitů, která může být způsobena např. nerovnoměrným ohřevem. [6]

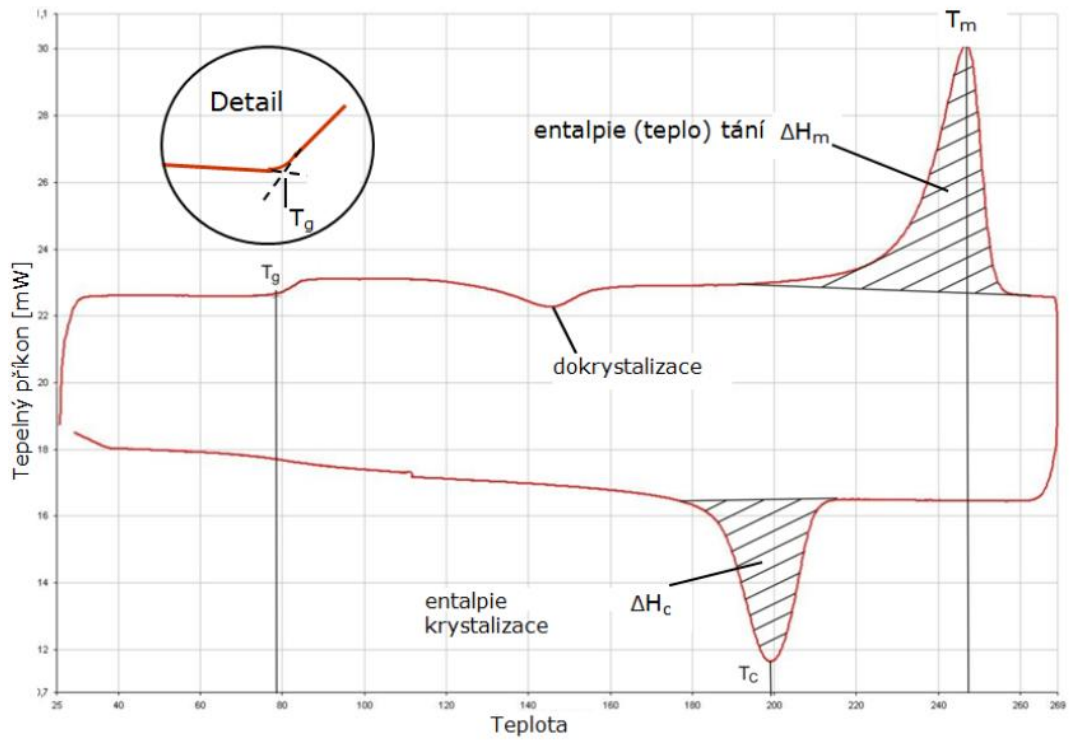
3.2 Diferenční snímací kalorimetrie

Metodou DSC (schéma viz *Obrázek 14*), patřící do termických metod zkoumání krystalizace, lze sledovat tepelné pochody jako například fázové změny, tání, krystalizaci a další procesy probíhající při zahřívání nebo ochlazování vzorků. Zároveň s intenzitou pozorovaných tepelných účinků se sleduje zároveň informace o teplotě a případně času, při kterých ke změnám dochází. [6]



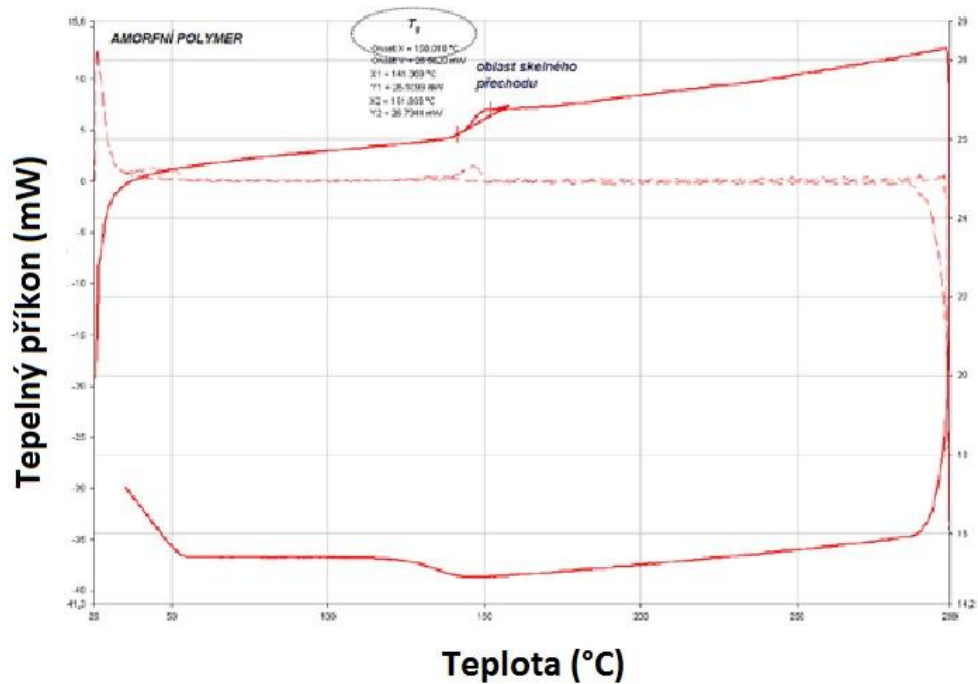
Obrázek 14: Schéma DSC [6]

Přístroj je vybaven dvěma mělkými miskami na vzorky (jinak také celami nebo pánvičkami), o průměru 10 mm, z nichž každá je zahřívána vzájemně nezávislými topnými tělesy tak, aby jejich teplota stoupala konstantně. Do jedné misky se vkládá hliníková kapsle se vzorkem, druhá se nechá prázdná nebo se do ní vloží referenční vzorek. Přístroj automaticky reguluje tepelný příkon proudící do měřicí cely, aby se udržela konstantní rychlost ohřevu, a aby byl teplotní rozdíl mezi oběma miskami nulový. Na *Obrázcích 15* a *16* jsou příklady záznamu z DSC kalorimetru semikrystalického PET (Obr. 15) a amorfního PC (Obr. 16). [6]



Obrázek 15: Záznam DSC termogramu pro PET [6]

Z uvedeného příkladu na Obrázku 15 lze vidět způsob stanovení teploty tání T_m , teploty skelného přechodu T_g , teploty krystalizace T_c a entalpie tání ΔH_m a krystalizace ΔH_c .



Obrázek 16: Záznam DSC termogramu pro PC [6]

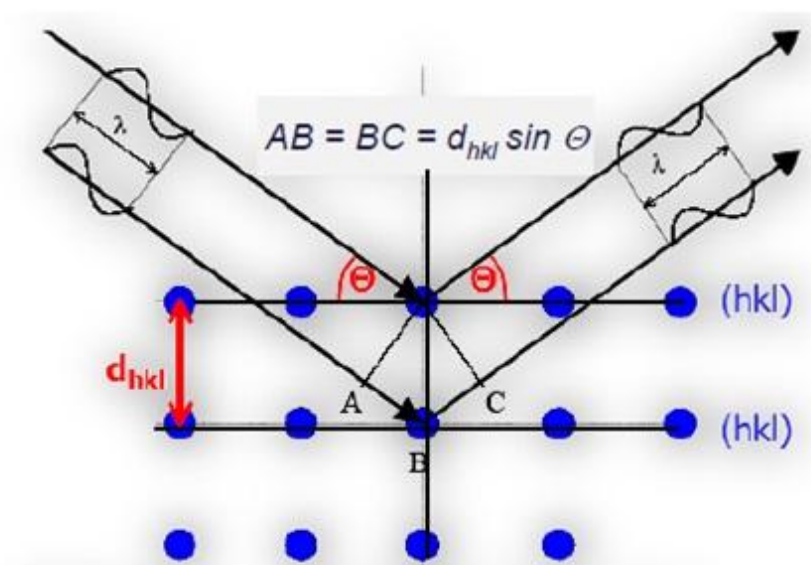
Měření může být ovlivněno několika faktory. Mohou to být faktory podmíněné samotným přístrojem (způsob ohřevu, tvar ohřívací komory, druh a umístění termočlánku) nebo faktory metodické (rychlost ohřevu, velikost vzorku, jeho homogenita). [6]

Tato metoda je nejčastěji využívána právě pro studium neizotermní krystalizace polymerů, proto ji věnuji v práci nejvíce místa ze všech 3 metod.

3.3 Difrakce rentgenového záření

Metodou rozptylu rentgenového záření lze krystalickou strukturu polymerů popsat nejdokonaleji ze všech zmíněných metod. Pomocí této metody zjistíme informace o obsahu krystalické fáze ve vzorku, její hustotě, velikostech krystalitů, jejich vzdálenosti a rozměrech lamel. Princip této metody je vidět na *Obrázku 17*. Spočívá ve splnění Braggovy podmínky, kdy dojde ke vzájemnému interferenčnímu zesílení paprsků a v ostatních směrech dojde k interferenčnímu zeslabení. Braggovapodmínka:

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (13)$$



Obrázek 17: Princip difrakce [6]

Metodu difrakce rentgenového záření můžeme ještě rozčlenit na širokoúhlovou difrakci WAXS a maloúhlovou difrakci SAXS. [6]

3.4 Širokoúhlová difrakce

Touto metodou můžeme zjistit následující: obsah krystalického podílu, uložení atomů v základní krystalické buňce a její rozměry, hustotu krystalické fáze, velikost krystalitů a stupeň orientace. [6]

3.5 Maloúhlová difrakce

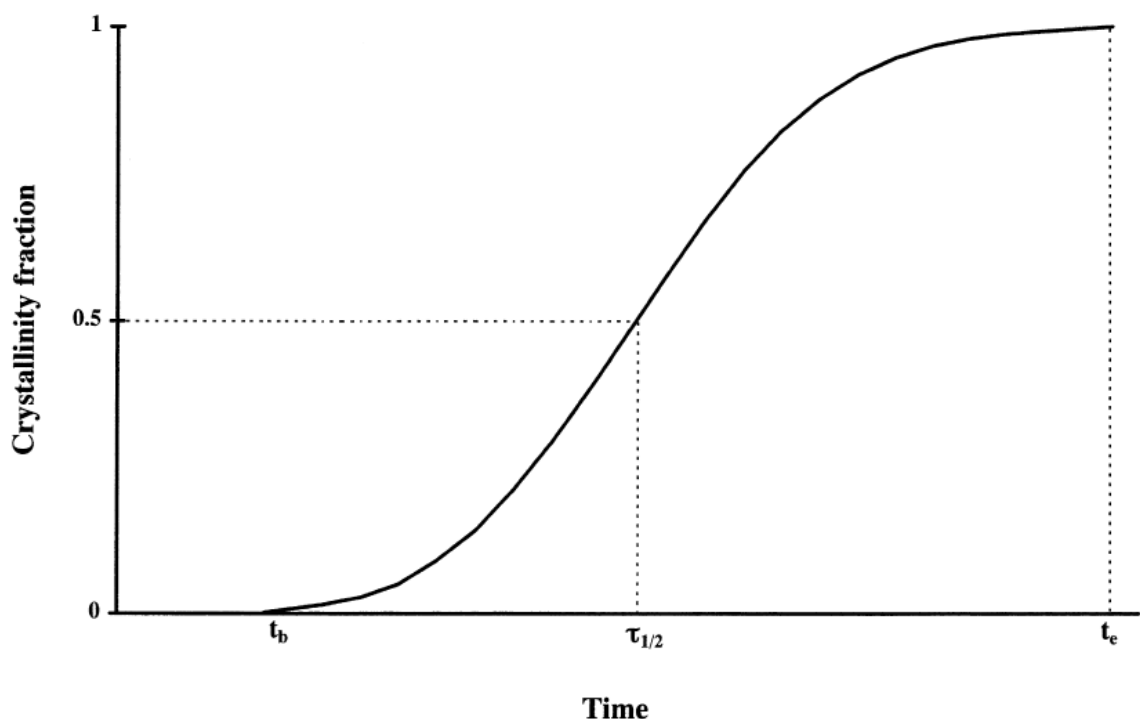
Z použití této metody získáme tzv. dlouhou periodu, která představuje periodické střídání amorfních a krystalických oblastí, přičemž se stanoví střední hodnota této periody. [6]

4 NEIZOTERMNÍ KRYSTALIZACE

Studium krystalizace je za neizotermních podmínek mnohem složitější než za podmínek izotermních. Doposud jsme počítali s tím, že rychlost krystalizace je funkcí teploty. Při krystalizaci za neizotermních podmínek musíme ale započíst další proměnnou a tou je čas. Obecně se neizotermní krystalizace provádí za nepřetržitého chlazení a vztah dvou proměnných – času a teploty může být popsán následujícím vztahem:

$$T(t) = T_i - \Omega(t) \quad (14)$$

kde T_i je počáteční teplota a $\Omega(t)$ je funkcí času. V nejjednodušším případě bude $\Omega(t)$ rovno Xt , kde $X = dT/dt$, což odpovídá konstantní rychlosti chlazení. Typický výsledek experimentálního měření krystalizačního procesu v průběhu chlazení taveniny je ukázán na Obrázku 18. [10]

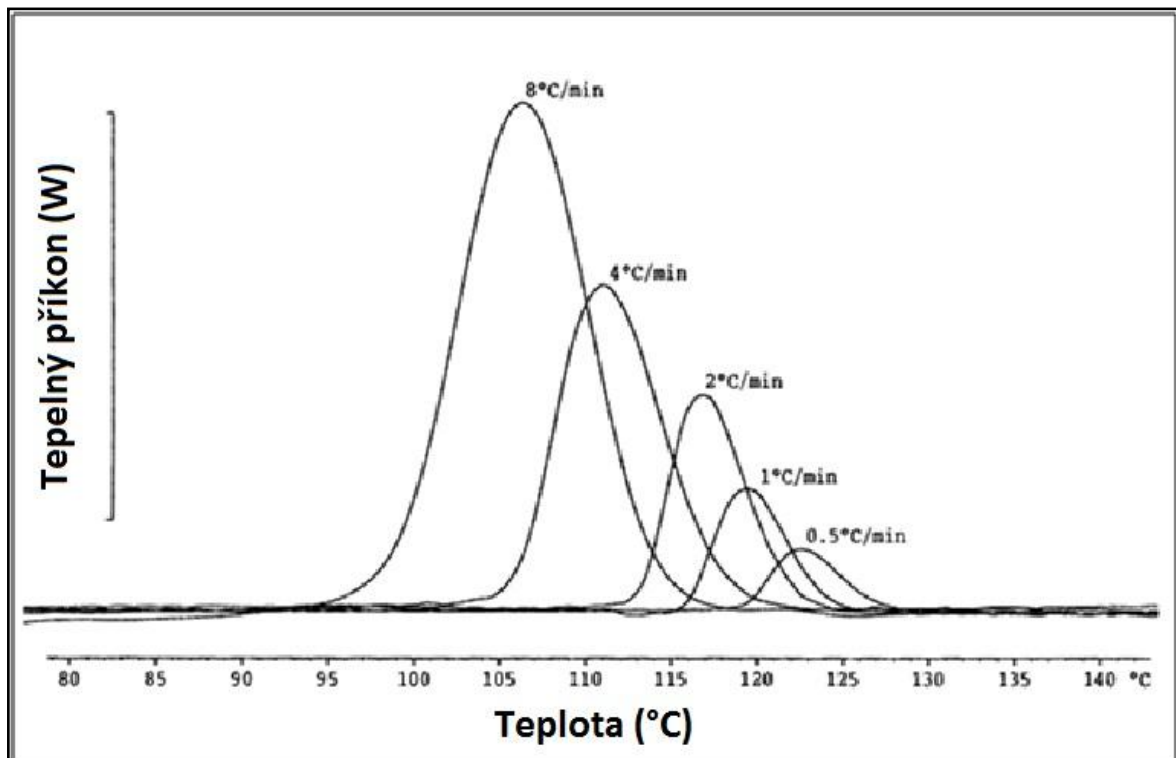


Obrázek 18: Obsah krystalické frakce jako funkce času při neizotermních podmínkách krystalizace [10]

Z Obrázku 18 můžeme vyčíst následující: počáteční čas krystalizace t_b je průsečík křivky s osou teploty, potřebný čas pro doběhnutí celé krystalizace t_e , rozsah fázové přeměny $\Delta t = t_e - t_b$ a poločas krystalizace $\tau_{1/2}$. [10]

Mechanismus fázové přeměny je také závislý na rychlosti ochlazování vzorku. Při vyšších rychlostech nastává nukleace až při nižších teplotách, zatímco když jsou vzorky chlazeny

nižší rychlostí, začíná krystalizace již při vyšších teplotách, viz *Obrázek 19*, kde jsou DSC termogramy pro neizotermní krystalizaci isotaktického polypropylenu při různých rychlostech chlazení. [10]



Obrázek 19: DSC termogramy isotaktického polypropylenu [10]

Další věc, na kterou musíme brát ohled v případě neizotermní krystalizace, je teplotní zpoždění mezi samotným vzorkem a pecí kalorimetru. Musíme tedy zavést korekční faktor pro toto zpoždění. Dříve užívaný termín byl vypočten od Monasse a Haudina pro 0,3 mm silný vzorek polypropylenu chlazený rychlostí $80^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ použitím diferenční metody, která započítává konfiguraci, teplotní vodivost, tepelnou kapacitu a krystalizační kinetiku vzorku. Autoři odhadli teplotní gradient uvnitř vzorku, za těchto podmínek na $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. [10]

4.1 Teorie zabývající se neizotermní krystalizací

Ke studiu kinetických parametrů neizotermních krystalizačních procesů bylo vyvinuto několik metod, které vycházejí ze studia krystalizace za izotermních podmínek, a to hlavně z Avramiho rovnice, která umožňuje vypočítat zlomek krystalické frakce $X(t)$ jako funkci uplynulého času. (O této rovnici jsem se již zmiňovala v kapitole 2.4, ale pro přehlednost ji připomenu.) Její základní forma je:

$$X = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (12)$$

kde X je zlomek krystalické frakce v krystalizovaném materiálu v čase t , K a n jsou konstanty typické pro danou morfologii a typ nukleace, K je konstanta rychlosti krystalizace a její tepelné závislosti, n je tzv. Avramiho index a obsahuje informace o nukleaci a struktuře růstu. Interpretace exponentu n není jednoznačná a její určení může být komplikováno faktory, jako jsou objemové změny během fázové přeměny, nekompletní krystalizace, chlazení nebo jiné mechanismy zapojené během procesu. Tyto komplikace umožňují nárůst zlomkových hodnot n . [10]

4.1.1 Ziabickiho teorie

Ziabicki, první, který se snažil o model dynamického tuhnutí semikrystalických polymerů navrhl, že neizotermní proces může být vnímán jako sekvence izotermních kroků. Navržená rovnice je tedy rozšířením rovnice (12). Za předpokladu, že nukleace a růst podléhá pouze tepelným mechanismům a jejich časová závislost vychází ze změn vnějších podmínek, je Avramiho exponent v průběhu celého procesu konstantní, může být neizotermní krystalizační kinetika vyjádřena ve smyslu pozorovatelného poločasu krystalizace $\tau_{1/2}$ jako funkce času a daných externích podmínek. Následující rovnice byla odvozena pro závislost celkového objemu rostoucího krystalu $E(t)$ na čase:

$$E(t) = \ln 2 \left(\int_0^t \frac{ds}{\tau_{1/2}} \right)^n \left[1 + a_1 \int_0^t \frac{ds}{\tau_{1/2}} + a_2 \left(\int_0^t \frac{ds}{\tau_{1/2}} \right)^2 + a_3 \dots \right] \quad (15)$$

kde a_1, a_2, \dots, a_n jsou koeficienty řady, n je Avramiho exponent a s je čas potřebný pro nukleaci krystalů. Pokud jsou $a_1 = a_2 = \dots = a_n = 0$, můžeme rovnici přepsat takto:

$$E(t) = \ln 2 \left(\int_0^t \frac{ds}{\tau_{1/2}} \right)^n \quad (16)$$

Rovnice 15 může být použita, pokud je podíl mezi nukleací a rychlostí růstu konstantní s časem, a proto je atermická nukleace zanedbatelná. Se znalostí $E(t)$ můžeme zlomek krystalické fáze jako funkce času vypočítat následovně:

$$X(t) = 1 - e^{-E(t)} \quad (17)$$

Nevýhodou Ziabickiho teorie je, že může být použita pouze v takovém rozmezí teplot, kde jsou známa izotermická data. [11]

4.1.2 Nakamurova teorie

Další metoda byla navržena Nakamuroou a jeho spolupracovníky, kteří za předpokladu izo-kinetických podmínek sestavili následující rovnici:

$$X(t) = 1 - \exp \left[- \left(\int_0^t K'(T) d\tau \right)^n \right] \quad (18)$$

kde n je Avramiho exponent odvozený z izotermické krystalizace a K' souvisí s Avramiho konstantou K následovně:

$$K' = K^{1/n} \quad (19)$$

Patel a spolupracovníci navrhli odlišnou formu Nakamurova modelu:

$$\frac{dX(t)}{dt} = nK'(T)[1 - X(t)] \left\{ \ln \left[\frac{1}{1 - X(t)} \right] \right\} \quad (20)$$

Nevýhodou Nakamurova modelu je, že nebere v úvahu účinek času indukce. Chan a Isayev navrhovali použití neizotermních indukčních časů z indukčních časů pro izotermní podmínky, avšak Hieber prosazoval, že není potřeba začleňovat indukční čas, když je modelování založeno na Nakamurovo rovnici. [12,13]

4.1.3 Ozawova teorie

Ozawa vysvětlil efekt rychlosti podchlazování X při dynamické krystalizaci vhodnou úpravou Avramiho rovnice. Tato metoda může být použita, probíhá-li krystalizace konstantní rychlostí chlazení. Podle Ozawovy teorie může být stupeň konverze $X(T)$, při teplotě T vypočten následovně:

$$-\ln[1 - X(T)] = \frac{K^*(T)}{\chi^n} \quad (21)$$

kde χ je rychlost podchlazování, n je Avramiho exponent a K^* je funkcí podchlazování krystalizace. K^* souvisí s celým průběhem krystalizace a indikuje nám, jak rychle krystalizace probíhá. Z rovnice (20) můžeme dále odvodit:

$$\log\{-\ln[1 - X(T)]\} = \log K^*(T) - n \log \chi \quad (22)$$

Položením podmínek z levé strany rovnice proti $\log \chi$ do grafu získáme přímku a kinetické parametry n a K^* mohou být odečteny ze sklonu a vzájemného průsečíku.

Nejvíce zajímavé na Ozawovo metodě je, možnost porovnat výsledky krystalizace probíhající postupným podchlazováním s těmi získanými prostřednictvím Avramiho rovnice v izotermních podmínkách. Vzhledem k tomu, že toto šetření vyžaduje hodnoty relativní

krystalinity v dané teplotě pro různé rychlosti chlazení, teplotní rozsah, kde můžeme teorii použít, může být jen úzký. Navíc předpoklad konstantní rychlosti chlazení může způsobovat potíže při samotném zpracování polymerů. Při tvorbě rovnice (21) Ozawa ignoruje sekundární krystalizaci a závislost délky skladu na teplotě, na což ihned namítli Lopéz a Wilkens, že během chlazení by sekundární krystalizace neprobíhala vzhledem k tomu, že je teplota snižována průběžně. Další přístup udaný v literatuře je použití Avramiho analýz pro data získané z neizotermních měření. Při položení: $\log\{-\ln[1-X(t)]\}$ proti $\log(t)$ pro každou rychlost podchlazování můžeme získat přímkou, ze které zjistíme Avramiho exponenty K a n . Musíme ale vzít v úvahu tu skutečnost, že v tomto případě nemají hodnoty K a n stejný fyzikální význam jako v izotermních procesech, ale že jde o dva regulovatelné parametry se získanými daty. [14,15]

Liu s kolegy navrhli jinou kinetickou rovnici kombinací Avramiho rovnice, která může být upravena následovně:

$$\log \chi = \log F(T) - b \log t \quad (23)$$

kde $F(T) = [K^*(T)/K]^{1/n}$ s Avramiho exponentem n vypočteným za použití Ozawovy metody a b je převodový koeficient mezi Avramiho a Ozawovým exponentem. $F(T)$ odkazuje na hodnoty rychlosti podchlazování za jednotku času krystalizace, kdy systém má známý stupeň krystalinity. Podle rovnice (22) v daném stupni krystalinity položíme graf $\log \chi$ proti \log , ze kterého získáme přímkou, kde $\log F(T)$ odečteme jako průsečík a $-b$ jako její sklon. [16]

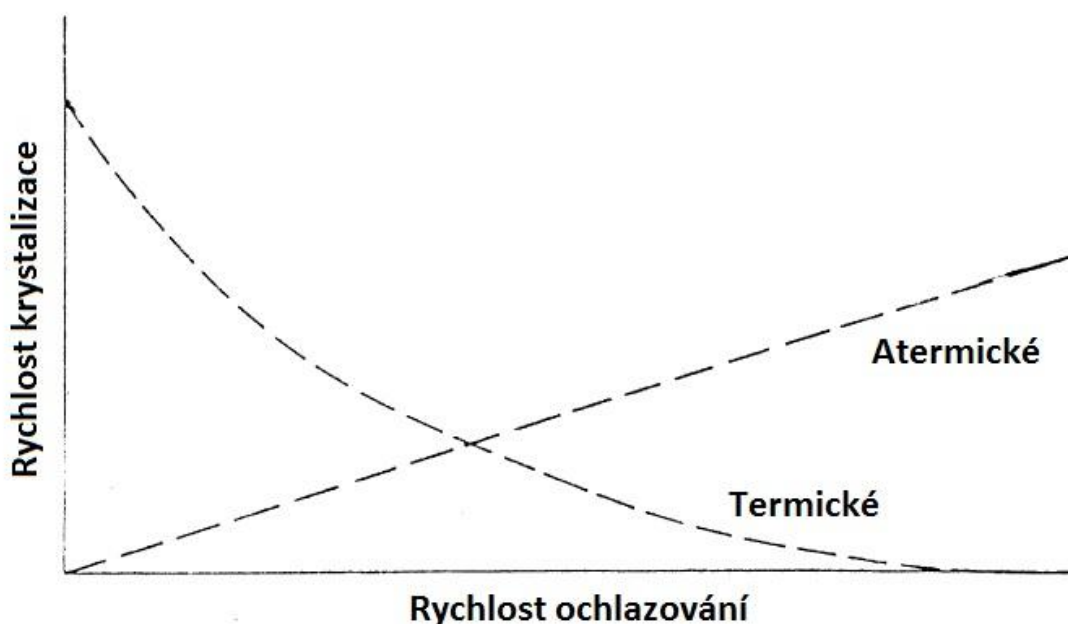
4.1.4 Další teorie zabývající se neizotermní krystalizací

Žádný z výše uvedených vztahů nebere v úvahu efekt sekundární krystalizace, což zaznamenal Dietz a navrhl následující rovnici, která pomalejší sekundární krystalizaci v úvahu bere.

$$\frac{dX}{dt} = nX(T)(1-X)t^{(n-1)} \exp\left(-\frac{\gamma X}{1-X}\right) \quad (24)$$

kde parametr γ leží mezi 0 a 1. Phillips a Månson následně popsali izotermickou nukleaci jako lineární kombinaci homogenní a heterogenní nukleace, zahrnující proces růstu použitím dvou upravených Avramiho rovnic. Očekávaný vývoj absolutní krystalinity dokázal shodu s experimentálně získanými hodnotami pro široký rozsah ochlazovacích rychlostí. [17]

Později Ziabicki uveřejnil nový model pro analýzu dynamické krystalizace polymerů. Ve srovnání se staršími modely, tento způsob zahrnuje proměnlivé termické a atermické vlivy. Tyto vlivy mohou způsobovat určité časové prodlevy za změnami vnějších podmínek, které krystalizaci zpomalují a mají vliv na část krystalizace řízenou tepelnou nukleací. Atermální účinky jsou přímo úměrné vnějším podmínkám. Pokud je rychlost ochlazování relativně vysoká ve srovnání s relaxačním časem, snížení velikosti kritických jader (bez kolísání v distribuci jejich velikosti) způsobuje zrychlení přeměny v průběhu chlazení. [10] Schématický diagram příspěvku termických a atermických účinků je ukázán na *Obrázku 20*.



Obrázek 20: Termické a atermické vlivy na rychlost krystalizace [18]

Lim se spolupracovníky uvedli modifikaci Hoffmann-Lauritzenovy rovnice k měření rychlosti radiálního růstu sférolitů G jako funkci teploty a rychlosti ochlazování:

$$\ln G + \frac{U^*}{R(T_b - \chi t - T_\infty)} = \ln G_0 - \frac{K_g}{(T_c - \chi t)[T_m^0 - (T_b - \chi t)]f} \quad (25)$$

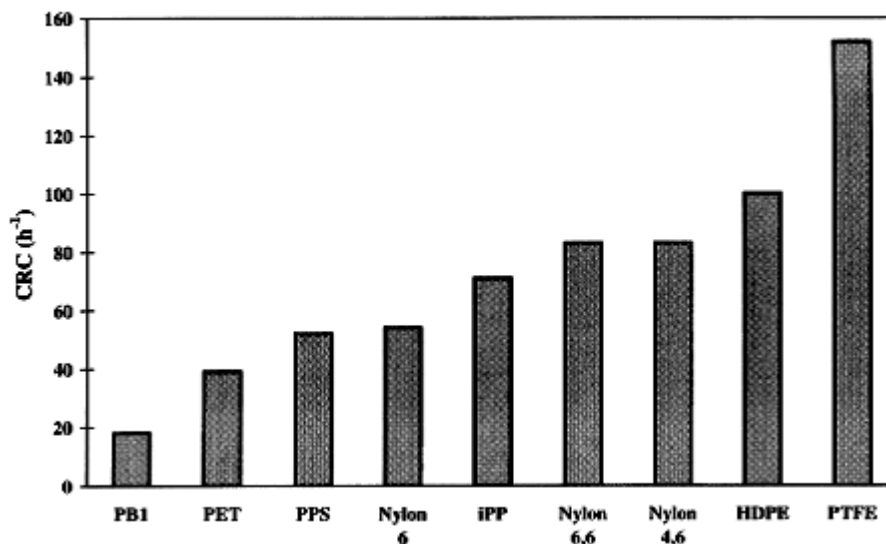
kde T_b je teplota, při které jsou zachycena první měřitelná data, χ je rychlost ochlazování, K_g je energie potřebná pro formaci jádra kritické velikosti a T_m je rovnovážná teplota tání. V tomto modelu je G_0 nastavitelný parametr, který představuje faktory, které ovlivňují přesun makromolekulárních řetězců k rostoucí síti, a které nejsou závislé na teplotě. [19]

Kissinger navrhl metodu ke stanovení aktivační energie potřebnou pro přesun makromolekulárních segmentů k rostoucímu povrchu ΔE propočtem variací krystalizačního vrcholu vzhledem k rychlostem ochlazování.

$$\frac{d\left(\ln \frac{\chi}{T_p^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} = -\frac{\Delta E}{R} \quad (26)$$

kde R je molární plynová konstanta. ΔE může být získána ze sklonu přímky, pokud položíme $\left(\ln \frac{\chi}{T_p^2}\right)$ proti $\left(\frac{1}{T_p}\right)$. Navíc k uvedeným teoriím byly vytvořeny empirické metody pro výpočet hlavních parametrů neizotermní krystalizace a také pro srovnání krystalizace různých polymerních systémů. [10]

Khana vytvořila tzv. koeficient rychlosti krystalizace (CRC), který definovala, jako rychlost chlazení potřebnou k ochlazení směsi polymeru o 1°C. CRC může být získáno ze sklonu přímky, pokud položíme rychlost chlazení proti teplotě krystalizačního vrcholu (peaku) a může být ohodnocen jako zběžné ohodnocení míry krystalizační rychlosti. [20] Na Obrázku 21 je vidět porovnání hodnot CRC pro několik vybraných polymerů.



Obrázek 21: CRC hodnoty pro vybrané polymery [10]

CRC hodnoty jsou vyšší pro rychleji krystalizující systémy. Podobná metoda byla představena také Zhangem a spolupracovníky, podle kterých mohou být krystalizační rychlosti být porovnány vynesemím převrácené hodnoty poločasu krystalizace $\tau_{1/2}$ dělenou rychlostí ochlazování, proti rychlosti ochlazování. Výslednou hodnotu nazvali „parametr rychlosti krystalizace“ (CRP). [21]

Nadkarni představil odlišný postup pro získání kvantitativních parametrů k charakterizaci krystalizovatelnosti polymerů a jejich citlivost na procesní podmínky, hlavně rychlost ochlazování. Neizotermní krystalizační data mohou být analyzována v podmínkách ΔT_c definované jako teplotní rozdíl mezi teplotou tavení ve vyhřívaném DSC a teplotou na počátku krystalizace T_b . Proměnlivost ΔT_c v závislosti na rychlosti ochlazování můžeme využít pro následující lineární závislost:

$$\Delta T_c = P\chi + \Delta T_c^0 \quad (27)$$

kde ΔT_c^0 je stupeň podchlazení potřebný pro téměř nulovou rychlost ochlazení a souvisí s termodynamickou hnací silou pro nukleaci a sklon P je faktor citlivosti, který započítává kinetické vlivy. Změna stupně podchlazení s rychlostí ochlazování udává schopnost polymerních molekul odpovídat na tepelné změny. [22]

Koncept kinetické krystalinity uvedl také Ziabicki. Dle jeho teorie může být krystalizační proces popsán parametrem Z , který charakterizuje krystalizovatelnost, přes celý teplotní rozsah $T_g - T_m$ a je definován takto:

$$Z = \int_{T_g}^{T_m} K''(T) dT \quad (28)$$

kde $K''(T)$ je rychlostní konstanta závislá pouze na teplotě. $K''(T)$ má tento vztah s relativní krystalinitou:

$$\frac{dX}{dt} = (1 - X)K''(T) \quad (29)$$

Následující Ziabickiho přístup odvodil Jeziorny rovnici pro výpočet kinetické krystalinity Z z dat neizotermní krystalizace:

$$Z = \int_{T_g}^{T_m} K''(T) dT = \left(\frac{\pi}{\ln 2}\right) K_{max} \frac{D}{2} \quad (30)$$

kde K_{max} je hodnota $K(T)$ odpovídající maximální krystalizační rychlosti a D je poloviční šířka krystalizačního vrcholu. Kvůli vlivu rychlosti ochlazování musí být Z důkladně korigováno, aby bylo použitelné pro získání kinetické krystalinity pro rychlost ochlazování Z_c :

$$Z_c = \frac{Z}{\chi} \quad (31)$$

Existuje spousta dalších navrhovaných teorií pro výzkum krystalizace za neizotermních podmínek, bohužel není možné je všechny do bakalářské práce uvést. [10,23]

4.2 Neizotermní krystalizace PE

První ze studií krystalizace polymerů za neizotermních podmínek byly prováděny na strukturálně nejjednodušších polymerech a tedy polyolefinech. První detailně prostudovaná neizotermní krystalizace byla provedena Nakamurou a kolegy na vysokohustotním polyetyleny. Studovali kinetiku HDPE sledováním změn v krystalinitě pomocí rozptylu rentgenového záření a měřením intenzity v rozsahu, kde se záření odrazilo při různých podmínkách ochlazování. Změna krystalinity byla analyzována pomocí teorií, které sami vyvinuli, zmíněné v kapitole 4.1.2. Jejich shoda s teoretickými hodnotami byla uspokojivá, dokonce i za rozsahem primární krystalizace. [12,13]

Supaphol a Spruiell analyzovali neizotermní krystalizační kinetiku pro dvě frakce HDPE s M_w hodnotami 101 000 a 77 000 pomocí polarizační mikroskopové teorie, za použití rychlosti ochlazování až do 2 500 °C/min. Zjistili, že krystalizační kinetika je v tomto případě silně závislá na rychlosti chlazení. Frakce o nižší molekulové hmotnosti krystalizovalo mírně rychleji než frakce o vyšší M_w a to pro celý rozsah zvolených rychlostí ochlazování. Z toho vyplynulo, že frakce HDPE s nižší M_w má vyšší pohyblivost než druhá uvedená. V průběhu krystalizace se tedy mohly molekuly s nízkou molární hmotností snáze rozplést ze spleteného klubka, tzn. v kratším čase potřebném pro doběhnutí celé krystalizace. Krystalizační kinetika byla v jejich případě pozorována pomocí Avramiho analýz aplikovaných na neizotermní podmínky a Avramiho exponent byl určen okolo 3, což navrhuje radiální růstovou geometrii a heretogenní nukleaci v dopředu daných pozicích. Velikost sférolitů, po dokončení krystalizace, byla téměř konstantní v celém rozsahu chlazení, že čehož usoudili, že hustota tvoření zárodků se nemění s rychlostí chlazení nebo krystalizační teplotou. Analýzy krystalizačních dat obou frakcí ukázaly režim přechodu II – III při teplotě přibližně 119 °C, který odpovídá ochlazování přibližně 22 °C. Teploty režimu přechodu dobře souhlasí s teoreticky předpovězenými teplotami Hoffmanem. [10,24]

Neizotermní krystalizace PE jako funkce molární hmotnosti byla zkoumána také Minkovovou a Mihailovem, kteří studovali kinetiku krystalizace UHMWPE, HDPE s obvyklou molární hmotností a také jejich směsi. Krystalizační rychlost HDPE byla vyšší než ta u UHMWPE. HDPE tvořilo při krystalizaci sférolity, zatímco UHMWPE se formovalo v nepaprscité (nesférolitické) agregáty. Co se týče směsí těchto dvou polymerů, rychlost krystalizace jednotlivých komponent byly vyšší než odpovídající součtové hodnoty a množství HDPE sférolitů klesalo s rostoucí koncentrací UHMWPE ve směsi. Zvýšení míry

krystalizace jednotlivých součástí ve směsích bylo vysvětleno možností vzájemného ovlivňování jednotlivých komponent navzájem. Vnitřní napětí v UHMWPE agregátech, následkem sítě spletených molekul, vede k nárůstu krystalizačního poměru HDPE ve směsích. Dílčí ko-krystalizace HDPE molekul s plovoucí částí UHMWPE pravděpodobně způsobil nárůst krystalů UHMWPE ve výsledném produktu. [25]

Eder a Wlochowicz krystalizovali HDPE při konstantních rychlostech ochlazování od 0,5 do 10 °C/min. Jejich získaná experimentální data se neshodují s teoretickými tezemi uvedenými Ozawou. Vědci odchylky od rovnic přisuzují faktorům jako je sekundární krystalizace (pro PE to může být více než 40% celku), závislosti síly lamel na krystalizační teplotě a odlišným mechanismem nukleace. [26]

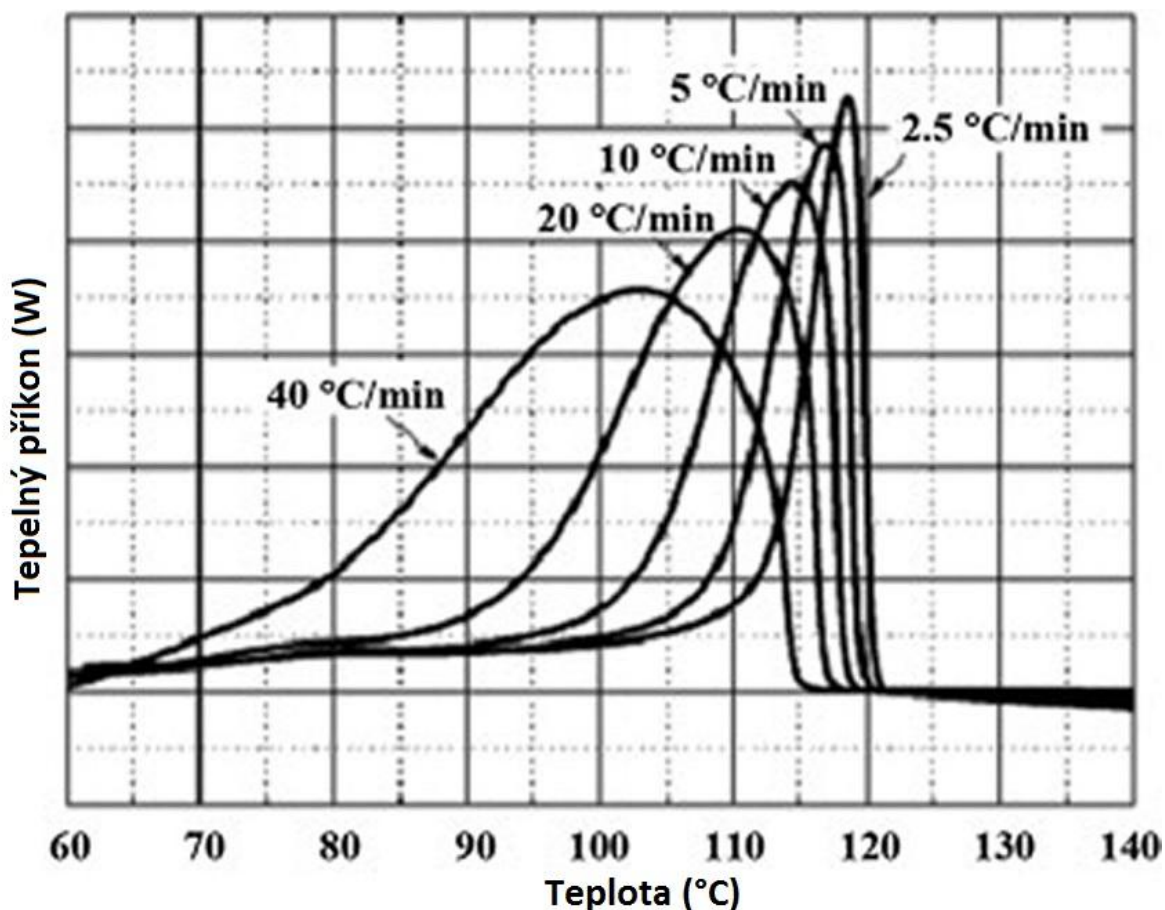
Dobrou shodu s výsledky získanými izotermickou krystalizací byly uvedeny Kamalem a Chuem a Harnischem a Muschickem. Kamal a Chu použili Ziabickiho rovnice na popis dynamické solidifikace HDPE a odchylka modelu od experimentálně získaných dat byla pod 15%. Harnisch a Muschick použili Avramiho rovnice pro určení Avramiho exponentu pro HDPE a LDPE a vypočetli $n = 1,3$ pro HDPE a $n = 2,9$ pro LDPE, což je shodný n jako pro izotermní podmínky. [10]

Studie neizotermní krystalizace směsí HDPE s LLDPE byly vedeny Guptou. Bylo zjištěno, že HDPE a LLDPE mohou zkrystalizovat produkující jeden exotermický vrchol v DSC. Nebyl zaznamenán žádný vliv složení na krystalizační teplotu a index krystalinity. Avramiho exponent pro prostý HDPE a LLDPE byl roven 2,9 a 1,7 a pro směsi se souvisle měnil s poměrem složek. Vypočtené dílčí hodnoty n pravděpodobně reprezentují průměrný příspěvek souběžného výskytu rozličných druhů nukleace a růstu, každý souhlasící s různou základní hodnotou. Spojitá proměnnost Avramiho exponentu s poměrem směsi HDPE/LLDPE byla připsána vlivu rozdílů v nukleaci. Snížení n s rostoucím obsahem LLDPE nám ukazuje, že přítomnost LLDPE podporuje přímou nukleaci. Také aktivační energie ΔE , která se ukázala být lineárně závislá na složení, se rovná cca 30 kcal/mol pro prosté HDPE a 11 kcal/mol pro prosté LLDPE. Formace ko-krystalitů zvětšené odpudivými silami snižují aktivační energii s rostoucím obsahem LLDPE. [27]

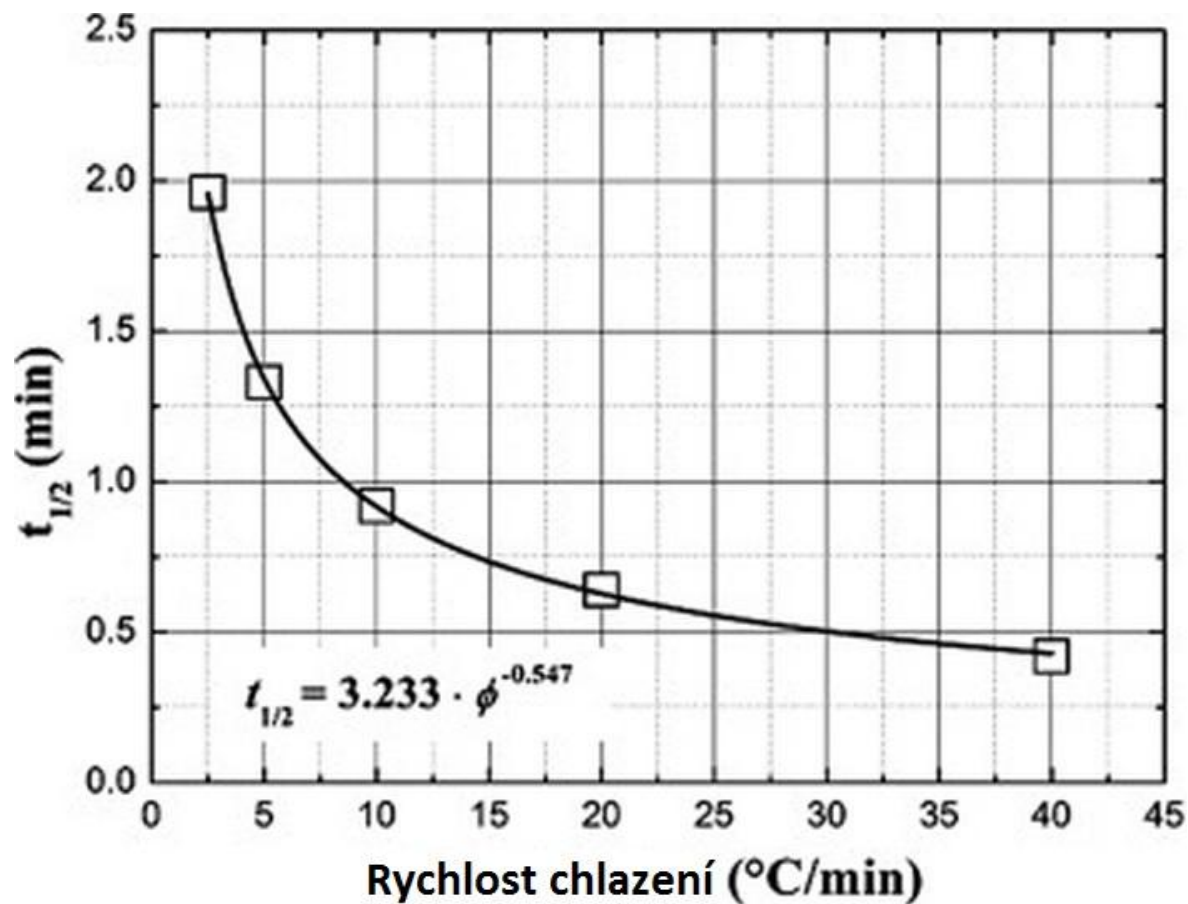
Kostov studoval neizotermní proces krystalizace polytetrafluoroetylen-polyetylen kopolymerů (TFE-E), jehož složení se pohybovalo v rozsahu 30 – 50% TFE (alternující kopolymer). Krystalizační exoterma kopolymeru do 44% TFE byla charakterizována jedním vrcholem, zatímco pro alternující kopolymer byly vrcholy dva. Nižší teplotní maximum bylo

připsané fázové přeměně v kopolymeru obsahujícím nízkomolekulární frakce extrémně bohaté na etylenové monomerní jednotky. Vrchol při vyšší teplotě byl asociován s krystalizací řetězců s vyšším obsahem tetrafluoretylenových jednotek. Kinetika neizotermní krystalizace byla popsána ve smyslu Ozawových rovnic. Avramiho exponent se blížil 2 a indikoval tedy heterogenní nukleaci a dvojrozměrný růstový mechanismus blízký homopolymeru polyetylenu. [28]

Na *Obrázku 22* lze vidět DSC snímek neizotermní krystalizace HDPE při různých rychlostech chlazení, a na *Obrázku 23* závislost poločasu krystalizace na zvolené rychlosti ochlazení taktéž pro HDPE.



Obrázek 22: Neizotermní krystalizace HDPE pro různé rychlosti chlazení [29]



Obrázek 23: Závislost poločasu krystalizace HDPE na zvolené rychlosti chlazení [29]

ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo vytvořit ucelený pohled na krystalizaci polymerů a zaměřit se na její neizotermní způsob.

První část se zabývá morfologií polymerů s důrazem na krystalické struktury, které mohou být ve formě roztřepených micel, lamel nebo sférolitů. Zmiňuje teploty důležité jak pro krystalizaci, tak pro následné využívání výrobku připraveného z amorfního nebo krystalického typu polymeru. Také jsou zde uvedeny rozdílné výsledné vlastnosti mezi polymery amorfními a těmi krystalickými, což je velmi důležité při volbě materiálu pokud chceme produkovat výrobek s určitými vlastnostmi. Nebyly opomenuty ani strukturální předpoklady pro vznik té či oné struktury a specifické příklady polymerů tvořících amorfni či krystalickou strukturu.

Následující kapitola se věnuje krystalizaci polymerů obecně. Jsou zde zmíněny nezbytné termodynamické předpoklady nutné pro to, aby polymer zkrystalizoval, jako je například volná Gibbsova energie a také se tato část zabývá průběhem krystalizace, který je shodný pro všechny její metody. Zmíněny jsou procesy jako heterogenní a homogenní nukleace, samotný růst krystalů a na několika polymerech je ukázán příklad rychlostí jejich růstu a maximální dosažená krystalinita. Dále se zabývá celkovou rychlostí krystalizace, protože krystalizace je dvoustupňový proces, kdy každý stupeň probíhá jinou rychlostí, a rozdíly mezi jednotlivými polymery jsou demonstrovány na několika příkladech.

Kapitola 3 pojednává o metodách studia krystalizace, které jsou voleny dle veličiny nebo procesu, které chceme pozorovat. Může se jednat o polarizační mikroskopii, rentgenovou difrakci nebo diferenční snímací kalorimetrii.

Kapitola 4 se věnuje studiu neizotermního způsobu krystalizace, které je daleko složitější než studium krystalizace izotermní, kvůli tomu, že zkoumanými proměnnými jsou čas a také teplota, jejichž vzájemný vztah je popsán rovnicí (14). Je uvedeno několik teorií, které se neizotermní krystalizací zabývají. Většina z těchto teorií vychází ze studia izotermního způsobu krystalizace, hlavně z Avramiho rovnice (12). Jsou zmíněny metody Ziabickiho, Nakamurova, Ozawova a několik dalších, které uvádějí například koeficient rychlosti krystalizace (CRC) nebo také parametr rychlosti krystalizace (CRP). Bohužel bakalářská práce není svým rozsahem dostatečná pro podrobné prozkoumání tohoto tématu, proto jsou tyto teorie popsány velmi stručně.

Na závěr se poslední kapitola této práce zabývá neizotermní krystalizací polyetyleny, který je z polymerů strukturálně nejjednodušší, a proto si ho mnoho odborníků volí pro svůj výzkum. Je zde příklad studia neizotermní krystalizace HDPE, UHMWPE, ale i LLDPE a různých jejich směsí.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] WUNDERLICH, Bernhard. *Macromolecular physics: Volume I: Crystal Structure, Morphology, Defects*. první. New York [u.a.]: Academic Press, 1973, 549 s. ISBN 978-012-7656-014.
- [2] PROKOPOVÁ, Irena. *Makromolekulární chemie*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2007, 207 s. ISBN 978-807-0806-623.
- [3] TOBOLSKY, Arthur V. *Vlastnosti a struktura polymerů*. první. Praha: SNTL, 1963, 319 s. Makromolekulární látky, svazek 16.
- [4] STOKLASA, Karel. *Makromolekulární chemie I*. Zlín: UTB, 2005, 106 s.
- [5] The Macrogalleria. THE UNIVERSITY OF SOUTHERN MISSISSIPPI. *Polymer Science Learning Center* [online]. 2012 [cit. 2013-05-21]. Dostupné z: <http://www.pslc.ws/mactest/maindir.htm>
- [6] VLASTNOSTI A INŽENÝRSKÉ APLIKACE PLASTŮ: Přednáška č. 04: Morfologie polymerů. In: BĚHÁLEK, Luboš. *Projekt TECHNOMAT* [online]. 2013 [cit. 2013-05-21]. Dostupné z: http://www.technomat.cz/data/katedry/ksp/KSP_VIP_PR_04_CZE_Behalek_Morfologie_polymeru.pdf
- [7] Nekomové materiály: Polymerní materiály. In: *Katedra materiálu* [online]. Fakulta strojní, Technická Univerzita v Liberci, 2010 [cit. 2013-05-21]. Dostupné z: www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/NEkM/NeM%20Kro/Polymerni%20materialy.ppt
- [8] MEISSNER, Bohumil a Václav ZILVAR. *Fyzika polymerů: Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. Praha: SNTL, 1987, 308 s.
- [9] WUNDERLICH, Bernhard. *Macromolecular physics: Volume 2: Crystal nucleation, growth, annealing*. první. New York [u.a.]: Academic Press, 1976, 461 s. ISBN 0-12-414575-2.
- [10] DI LORENZO, M.L. a C. SILVESTRE. Non-isothermal crystallization of polymers. *Progress in Polymer Science* [online]. 1999, vol. 24, issue 6, s. 917-950 [cit. 2013-05-21]. DOI: 10.1016/S0079-6700(99)00019-2. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670099000192>
- [11] ZIABICKI, A. *Applied Polymer Symposia*. Kalifornská univerzita 1967

- [12] NAKAMURA, K., K. KATAYAMA a T. AMANO. Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. II. Consideration of the isokinetic condition. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. vol. 17, issue 4, s. 1031-1041 [cit. 2013-05-21]. DOI: 10.1002/app.1973.070170404.
Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.1973.070170404>
- [13] NAKAMURA, K., T. WATANABE, K. KATAYAMA a T. AMANO. Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. I. Relationship between crystallization temperature, crystallinity, and cooling conditions. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. vol. 16, issue 5, s. 1077-1091 [cit. 2013-05-21]. DOI: 10.1002/app.1972.070160503.
Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.1972.070160503>
- [14] OZAWA, T. Kinetics of non-isothermal crystallization. *Polymer* [online]. 1971, vol. 12, issue 3, s. 150-158 [cit. 2013-05-21]. DOI: 10.1016/0032-3861(71)90041-3. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0032386171900413>
- [15] LÓPEZ, Leonardo C. a Garth L. WILKES. Non-isothermal crystallization kinetics of poly(p-phenylene sulphide). *Polymer* [online]. 1989, vol. 30, issue 5, s. 882-887 [cit. 2013-05-21]. DOI: 10.1016/0032-3861(89)90186-9. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0032386189901869>
- [26] LIU, Tianxi, Zhishen MO, Shanger WANG a Hongfang ZHANG. Nonisothermal melt and cold crystallization kinetics of poly(aryl ether ether ketone ketone). *Polymer Engineering* [online]. 1997, vol. 37, issue 3, s. 568-575 [cit. 2013-05-21]. DOI: 10.1002/pen.11700. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pen.11700>
- [17] DIETZ, W. Spherolithwachstum in Polymeren. *Colloid and Polymer Science Kolloid Zeitschrift* [online]. 1981, vol. 259, issue 4, s. 413-429 [cit. 2013-05-21]. DOI: 10.1007/BF01524878.
Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF01524878>
- [18] ZIABICKI, A. Crystallization of polymers in variable external conditions. *Colloid and Polymer Science* [online]. 1996, vol. 274, issue 3, s. 209-217 [cit. 2013-05-21]. DOI: 10.1007/BF00665637.
Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF00665637>
- [19] LIM, Gordon B. A., Kenneth S. MCGUIRE a Douglas R. LLOYD. Non-Isothermal crystallization of isotactic polypropylene in dotriacontane. II: Effects

of dilution, cooling rate, and nucleating agent addition on growth rate. *Polymer Engineering and Science* [online]. 1993, vol. 33, issue 9, s. 537-542 [cit. 2013-05-21]. DOI: 10.1002/pen.760330905.

Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pen.760330905>

- [20] KHANNA, Y. P. A barometer of crystallization rates of polymeric materials. *Polymer Engineering and Science* [online]. 1990, vol. 30, issue 24, s. 1615-1619 [cit. 2013-05-21]. DOI: 10.1002/pen.760302410.

Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pen.760302410>

- [21] ZHANG, Ruiyun, Haifeng ZHENG, Xiaolie LOU a Dezhu MA. Crystallization characteristics of polypropylene and low ethylene content polypropylene copolymer with and without nucleating agents. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. vol. 51, issue 1, s. 51-56 [cit. 2013-05-21]. DOI: 10.1002/app.1994.070510106.

Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.1994.070510106>

- [22] NADKARNI, V. M., N. N. BULAKH a J. P. JOG. Assessing polymer crystallizability from nonisothermal crystallization behavior. *Advances in Polymer Technology* [online]. vol. 12, issue 1, s. 73-79 [cit. 2013-05-21]. DOI: 10.1002/adv.1993.060120107.

Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adv.1993.060120107>

- [23] JEZIORNY, Andrzej. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by d.s.c. *Polymer* [online]. 1978, vol. 19, issue 10, s. 1142-1144 [cit. 2013-05-21]. DOI: 10.1016/0032-3861(78)90060-5.

Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0032386178900605>

- [24] SUPAPHOL, Pitt a Joseph E. SPRUIELL. Nonisothermal bulk crystallization studies of high density polyethylene using light depolarizing microscopy. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* [online]. 1998, č. 36, s. 1099-0488 [cit. 2013-05-21].

Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/%28SICI%291099-0488%28199803%2936:4%3C681::AID-POLB14%3E3.0.CO;2-B>

- [25] MINKOVA, L. a M. MIHAILOV. Kinetics of nonisothermal crystallization and melting of normal high density and ultra-high molecular weight polyethylene

blends. *Colloid* [online]. 1989, vol. 267, issue 7, s. 577-582 [cit. 2013-05-21]. DOI: 10.1007/BF01410433.

Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF01410433>

[26] EDER, Marek a Andrzej WLOCHOWICZ. Kinetics of non-isothermal crystallization of polyethylene and polypropylene. *Polymer* [online]. 1983, vol. 24, issue 12, s. 1593-1595 [cit. 2013-05-21]. DOI: 10.1016/0032-3861(83)90177-5. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0032386183901775>

[27] GUPTA, A. K., S. K. RANA a B. L. DEOPURA. Crystallization kinetics of high-density polyethylene/linear low-density polyethylene blend. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. vol. 51, issue 2, s. 231-239 [cit. 2013-05-21]. DOI: 10.1002/app.1994.070510204.

Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.1994.070510204>

[28] KOSTOV, G., B. BOGDANOV a Al. NIKOLOV. Melting and crystallization of tetrafluoroethylene-ethylene copolymers. *Journal of Thermal Analysis* [online]. 1994, vol. 41, issue 4, s. 925-934 [cit. 2013-05-21]. DOI: 10.1007/BF02547172. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF02547172>

[29] YANG, Bin, Ru XIA, Ji-Bin MIAO, Jia-Sheng QIAN, Ming-Bo YANG a Peng CHEN. Probing solidification kinetics of high-density polyethylene during injection molding using an in-situ measurement technique. *Polymer Testing* [online]. 2013, vol. 32, issue 2, s. 202-208 [cit. 2013-05-21]. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2012.10.004.

Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142941812001973>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

POM	Polyoxometylen.
PE	Polyetylen.
PP	Polypropylen.
sPS	Syndiotaktický polystyren.
PMMA	Polymethylmetakrylát.
PC	Polykarbonát.
aPS	Ataktický polystyren.
NR	Přírodní kaučuk.
PEA	Polyetylenadipát.
PET	Polyetylentereftalát.
PA	Polyamid.
DSC	Diferenční snímací kalorimetrie.
PET	Polyetylentereftalát.
CRC	Koeficient rychlosti krystalizace.
CRP	Parametr rychlosti krystalizace.
HDPE	Vysokohustotní polyetylen.
LDPE	Nízkohustotní polyetylen.
UHMWPE	Polyetylen s ultra vysokou molekulární hmotností.
LLDPE	Lineární nízkohustotní polyetylen.
TFE-E	Polytetrafluoroetylen-polyetylen.

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obrázek 1: Schematické znázornění makrokonformací polymerů [1]</i>	13
<i>Obrázek 2: Model roztržené micely [2]</i>	15
<i>Obrázek 3: Orientace řetězců při dloužení [2]</i>	16
<i>Obrázek 4: Schematické znázornění lamely [4]</i>	17
<i>Obrázek 5: Schematické znázornění „switchboard modelu“ [5]</i>	18
<i>Obrázek 6: Schematické znázornění dendritu [2]</i>	18
<i>Obrázek 7: Sfěrolity v polypropylenu [6]</i>	19
<i>Obrázek 8: Schematické znázornění růstu sférolitů [6]</i>	19
<i>Obrázek 9: Rychlost krystalizace v závislosti na teplotě [4]</i>	21
<i>Obrázek 10: Schematické znázornění zárodku pro účely výpočtů [8]</i>	23
<i>Obrázek 11: Schematické znázornění změny ΔG v závislosti na velikosti zárodku [8]</i>	23
<i>Obrázek 12: Schematické znázornění závislosti objemu vzorku na logaritmu doby krystalizace [8]</i>	27
<i>Obrázek 13: Morfologie vzorku PA 6 (snímáno v různých oblastech) [6]</i>	29
<i>Obrázek 14: Schéma DSC [6]</i>	30
<i>Obrázek 15: Záznam DSC termogramu pro PET [6]</i>	31
<i>Obrázek 16: Záznam DSC termogramu pro PC [6]</i>	31
<i>Obrázek 17: Princip difrakce [6]</i>	32
<i>Obrázek 18: Obsah krystalické frakce jako funkce času při neizotermních podmínkách krystalizace [10]</i>	34
<i>Obrázek 19: DSC termogramy isotaktického polypropylenu [10]</i>	35
<i>Obrázek 20: Termické a atermické vlivy na rychlost krystalizace [18]</i>	39
<i>Obrázek 21: CRC hodnoty pro vybrané polymery [10]</i>	40
<i>Obrázek 22: Neizotermní krystalizace HDPE pro různé rychlosti chlazení [29]</i>	44
<i>Obrázek 23: Závislost poločasu krystalizace HDPE na zvolené rychlosti chlazení [29]</i>	45

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Příklad rychlosti růstu r jednotlivých polymerů[8]

Tabulka 2: Teplotní oblast a poločas krystalizace pro vybrané polymery[8]