

Stereologie nadmolekulární struktury polymerů

Tomáš Matoušek

Bakalářská práce
2007



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2006/2007

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Tomáš MATOUŠEK**

Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**

Téma práce: **Stereologie nadmolekulární struktury polymerů**

Zásady pro vypracování:

1. **Návrhněte a ověřte metody vizualizace sférolitické struktury na rovinném řezu polymerem.**
2. **Změřte stereologické vlastnosti řezu.**
3. **Srovnejte experiment s počítačovým modelem.**



Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

J.M. Haudin, J.L. Chenot: Numerical and physical modelling of polymer crystallization. Intern. Polymer Processing XIX (2004) 3, 267-286

A. Okabe, B. Boots, K. Sugihara, S. N. Chiu: Spatial Tessellations: Concepts and Applications of Voronoi Diagrams. Chichester: John Wiley, 2000

Vedoucí bakalářské práce:

doc. RNDr. Petr Ponížil, Ph.D.

Ústav fyziky a mater. inženýrství

Datum zadání bakalářské práce:

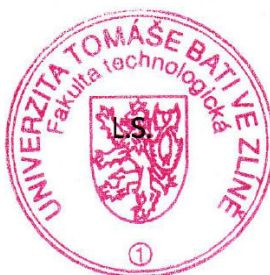
11. listopadu 2006

Termín odevzdání bakalářské práce:

21. května 2007

Ve Zlíně dne 5. února 2007

prof. Ing. Ignác Hoza, CSc.
děkan



prof. Ing. Milan Mládek, CSc.
ředitel ústavu

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce je zaměřena na návrh a praktické ověření metody vizualizace sférolitické struktury na rovinném řezu a lomové ploše polymeru, konkrétně polypropylenu. Na základě provedených experimentů je třeba konstatovat, že nebyla nalezena dostatečně účinná metoda. Dalším cílem této práce je ověření a pokus o zpřesnění parametrů Avramiho rovnice popisující časovou závislost krystalizace polymerů pomocí metody maximalizace regresního koeficientu a metodou minimalizace sumy čtverců odchylek. Aplikací těchto metod bylo zjištěno, že původní hodnoty parametrů Avramiho rovnice se jeví jako nejpřesnější.

Klíčová slova: Polypropylen, sférolit, krystalizace, Avramiho rovnice, elektronová mikroskopie, numerické simulace.

ABSTRACT

This Bachelor thesis is focused on proposal and practical verification of method of visualization of spherulitical structure on planar cut and fracture area of polymer, concretely polypropylene. On the basis of experiments made, it is necessary to state, that enough effectual method was not found. The next target of this work is a verification and attempt of improvement of parameters of Avrami equation, which describes time dependence of polymer crystallization, by the help of the method of maximization of regression coefficient and the method of minimisation of square of deviation. After application of this methods was found, that the original values of Avrami equation's parameters looks as the most exact.

Keywords: Polypropylene, spherulite, crystallization, Avrami equation, electron microscopy, numerical simulation

Na tomto místě bych rád poděkoval panu doc. RNDr. Petru Ponižilovi, vedoucímu mé bakalářské práce, bez jehož odborných rad a podnětných připomínek by tato práce nevznikla.

OBSAH

ÚVOD	8
I TEORETICKÁ ČÁST	9
1 NADMOLEKULÁRNÍ STRUKTURA POLYMERŮ	10
1.1 AMORFNÍ STAV, AMORFNÍ POLYMERY	10
1.2 KRYSTALICKÝ STAV, SEMIKRYSTALICKÉ POLYMERY	10
2 CHARAKTERISTIKA ZKOUMANÉHO MATERIÁLU	12
2.1 VÝROBA	12
2.2 MODIFIKACE.....	12
2.3 OBECNÉ VLASTNOSTI.....	13
2.4 POUŽITÍ A APLIKACE	13
3 KRYSTALIZACE POLYMERŮ	14
3.1 TERMODYNAMICKÝ POPIS KRYSTALIZACE	15
3.2 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ KRYSTALIZACI.....	16
3.2.1 Pozitivní	16
3.2.2 Negativní	16
3.3 RYCHLOST KRYSTALIZACE	16
4 ZPŮSOBY POZOROVÁNÍ SFÉROLITICKÉ STRUKTURY POLYMERŮ	18
4.1 OPTICKÁ MIKROSKOPIE.....	18
4.2 ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE.....	19
4.2.1 Transmisní elektronová mikroskopie – TEM.....	19
4.2.2 Skenovací elektronová mikroskopie – SEM.....	19
4.2.3 Další metody	20
5 MODEL Y KRYSTALIZACE POLYMERŮ	21
6 ODHAD VELIKOSTI SFÉROLITŮ (ZRN)	23
II PRAKTICKÁ ČÁST	25
7 EXPERIMENT	26
7.1 BROUŠENÍ A LEPTÁNÍ ROVINY ŘEZU.....	26
7.2 LEPTÁNÍ LOMOVÉ PLOCHY	27
7.3 MIKROSKOPICKÉ POZOROVÁNÍ	27
7.4 ODHAD PARAMETRŮ AVRAMIHO ROVNICE	28
7.4.1 Metoda maximalizace korelačního koeficientu r	30
7.4.2 Metoda minimalizace hodnoty sumy čtverců odchylek	34
ZÁVĚR	40
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	41

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	44
SEZNAM OBRÁZKŮ	46
SEZNAM TABULEK.....	47
SEZNAM GRAFŮ	48
SEZNAM PŘÍLOH.....	49

ÚVOD

Z dějin víme, že každá historická epocha byla charakterizována jedním určitým materiálem. Tento materiál byl v dané době dominantně používán na výrobu většiny předmětů – od předmětů denní potřeby, přes zbraně až po šperky a dekorace. Ruku v ruce s evolucí lidstva a lidského myšlení šlo i zdokonalování oněch používaných materiálů, které pak mohly sloužit širšímu využití. Lidstvo tak díky hnací síle, kterou byla touha po větším životním komfortu a pohodlí, prošlo dobou kamennou, měděnou, bronzovou a dalšími. Druhá polovina dvacátého a začátek jedenadvacátého století jsou doprovázeny velkým rozmachem nových materiálů – obecně nazývaných plasty. Tyto materiály jsou dalším pomyslným vývojovým stupínkem a s trochou nadsázky můžeme říct, že žijeme v *době plastové*.

Polymery (plasty) můžeme diferencovat dle různých hledisek jako je např. tvar makromolekuly, chování za tepla a v neposlední řadě nadmolekulární struktura. Současné syntetické polymerní materiály můžeme rozdělit z hlediska jejich nadmolekulární struktury do dvou skupin – na amorfní polymery a krystalické, resp. částečně krystalické neboli semikrystalické polymery.

Z hlediska studia nadmolekulární struktury je bezesporu mnohem více zajímavá skupina semikrystalických polymerů. Tato práce se proto zaměřuje na tuto skupinu polymerů, konkrétně na návrh a ověření metody vizualizace sférolitické struktury na rovinném řezu polymerem a na ověření a zpřesnění parametrů Avramiho rovnice krystalizačního procesu.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 NADMOLEKULÁRNÍ STRUKTURA POLYMERŮ

Pojmem nadmolekulární struktura je myšleno vzájemné uspořádání makromolekulárních řetězců v rámci polymeru jako celku.

1.1 Amorfní stav, amorfní polymery

Jsou-li makromolekuly statisticky neuspořádané, pak je nelze proložit strukturními body žádné mřížkové roviny [1].

Makromolekuly amorfních polymerů jsou svinuty do tvaru různě objemných statistických klubek, což je zapříčiněno energetickými důvody. Rozměry klubek nejsou konstantní, mění se vlivem změny vnějších podmínek, jako např. teploty nebo přítomností některých nízkomolekulárních látek jako jsou rozpouštědla a změkčovadla. Pro amorfní polymery je také charakteristické proplétání makromolekul. Tento jev, nazývaný se zapletení řetězců vzrůstá s rostoucí molekulovou hmotností [2].

Mezi typické zástupce amorfních polymerů patří např. polystyren (PS), polymethylmetakrylát (PMMA) či polykarbonáty (PC). Společným znakem těchto polymerů je velký boční substituent na hlavním řetězci, který neumožňuje pravidelné skládání více řetězců vedle sebe.

1.2 Krystalický stav, semikrystalické polymery

Látku označujeme jako krystalickou, jestliže se její elementární strukturní jednotky opakují v pravidelných vzdálenostech ve třech prostorových směrech, jež neleží v jedné rovině.

Pro semikrystalické polymery je charakteristická současná existence krystalických a amorfních oblastí s plynulým přechodem mezi oběma fázemi [1]. Tyto fáze mohou být dále navzájem různě rozloženy v prostoru v závislosti na obsahu krystalické fáze – krystalinitě. Je-li obsah krystalické fáze nízký, mohou se vytvářet jen shluky částí řetězců, které jsou rovnoběžně orientované a „plavou“ v amorfním prostředí. Při vyšším až vysokém obsahu krystalické fáze řetězce začínají tvořit plošné krystalické útvary nazývané lamely. Makromolekulární řetězce se do nich skládají způsobem podobným jako skládací metr. Jeden řetězec se může postupně skládat do více lamel nad sebou, přičemž prochází amorfním mezilamelárním prostorem. Lamely mohou pak dále při

svém shlukování tvořit další výrazné prostorové útvary, z nichž nejvýznamnější jsou sférolity – komplexní anizotropní útvary vznikající při krystalizaci z taveniny. Jejich rozměry se pohybují v rozmezí 10^{-3} až 10^0 mm. Sférolity je možné pozorovat již v optickém mikroskopu, kde v polarizovaném světle tvoří typické „maltézské kříže“ [2].

Do skupiny semikrystalických polymerů obecně spadají všechny polymery s lineárním nebo mírně rozvětveným řetězcem. To splňuje skupina polyolefinů, do které spadají velmi rozšířené plasty polyethylen (PE) a polypropylen (PP).

2 CHARAKTERISTIKA ZKOUMANÉHO MATERIÁLU

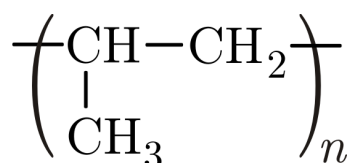
Jako zkoumaný materiál byl zvolen PP. Hlavním důvodem pro výběr PP byla skutečnost, že se jedná o polymer s velmi vysokým podílem krystalické fáze, která tvoří více než 90% a tudíž je vhodným materiálem pro pozorování sférolitické struktury.

2.1 Výroba

Základním monomerem pro výrobu PP je propylen. Propylen je plynná látka, kterou je možno získat např. rozdělením odpadních rafinérských plynů, které obsahují olefiny. Samotná polymerace probíhá za použití stereospecifických katalyzátorů. Tento postup je známý od roku 1953, kdy Giulio Natta úspěšně použil organokovové katalyzátory k syntéze izotaktického polypropylenu (iPP). Tyto katalyzátory původně využil už v roce 1952 Karl Ziegler k nízkotlaké polymerizaci etylénu. Za tyto průkopnické práce v oblasti stereospecifických polymerizací si Ziegler s Nattou v roce 1963 rozdělili Nobelovu cenu za chemii. [3-4].

2.2 Modifikace

Obecný vzorec polypropylenu je znázorněn na obrázku (obr. 1). Na každém druhém uhlíku je jeden vodíkový atom substituován methylovou skupinou:

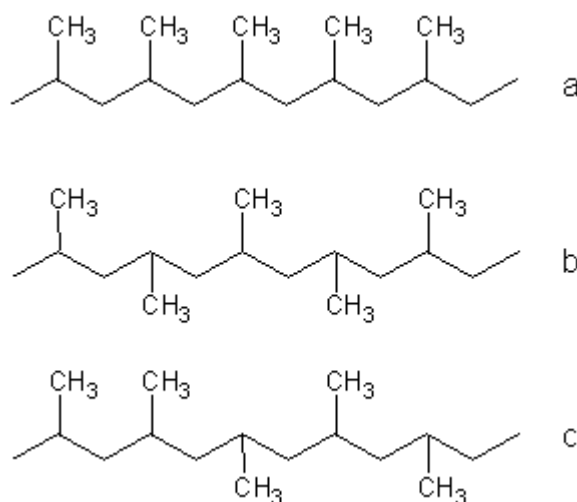


obr. 1: obecný vzorec

polypropylenu, převzato z

[5]

Podle prostorového uspořádání jednotlivých merů v řetězci za sebou rozeznáváme 3 základní modifikace resp. konfigurace PP – isotaktickou, s pravidelným uspořádáním methylových skupin na jedné straně řetězce, ataktickou s nahodilým uspořádáním methylových substituentů na obou koncích řetězce a syndiotaktickou, kdy dochází k pravidelnému střídání methylových skupin na obou stranách řetězců [4]. Rozdíly mezi jednotlivými typy ukazuje obrázek (obr. 2):



obr. 2 ukázka konfigurací řetězce PP a – isotaktická, b – syndiotaktická, c – ataktická, převzato z [3]

2.3 Obecné vlastnosti

Polypropylen se vyznačuje velkou rezistencí vůči organickým rozpouštědlům, odmašťovadlům, a elektrolytům vůbec. Výborně odolává kyselinám a alkáliím, avšak velmi slabě aromatickým, alifatickým a chlorovaným rozpouštědlům. Vyznačuje se nižší rázovou houževnatostí, ale jeho pracovní teploty a pevnost v tahu jsou vyšší než např. u nízkohustotního (LDPE) a vysokohustotního polyethylenu (HDPE). Polypropylen je lehký, odolný vůči korozi a má nízkou navlhavost. Je to houževnatý, relativně tepelně odolný, polotuhý materiál ideální pro přemísťování teplých kapalin a plynů. Je doporučován pro vakuové systémy a aplikace pro vyšší teploty a tlaky [6].

2.4 Použití a aplikace

Polypropylen má široké využití v konstrukční praxi – v chemickém průmyslu na chemicky odolné lahve a kontejnery, laboratorní konzole, výlevky a potrubí, v textilním průmyslu jako vlákna a průmyslové tkaniny, v elektrotechnice na výlisky a izolaci vodičů, dále v obalové technice, ve strojařství, stavebnictví, zdravotnictví, jako antikorozivní materiál, a také pro domácí doplňky a dekorativní účely [4] a [6].

3 KRYSTALIZACE POLYMERŮ

V oboru polymerního zpracování se studium vývoje struktury stává čím dál, tím víc klíčovou otázkou a to ve smyslu vztahu struktury k výsledným vlastnostem daného materiálu, ať už mechanickým, optickým nebo jiným. Mezi jevy probíhajícími při vytváření výsledné struktury má nejvyšší význam krystalizace. Krystalizace většinou nastává vlivem komplexních, nehomogenních mechanických a teplotních podmínek [7]. Navozením těchto podmínek, může docházet ke spontánnímu pravidelnému ukládání úseků makromolekul v prostoru. Ve vznikajících krystalických oblastech jsou pak části řetězců uloženy do útvarů, které lze charakterizovat některou základní krystalickou mřížkou (analogicky jako u krystalů nízkomolekulárních látek) [2].

Běžnou krystalickou strukturou pozorovanou v semikrystalických polymerech jsou sférolity. K vysvětlení sférolitické krystalizace musíme nejprve objasnit zdroj hojného lamelárního větvení. Na základě pozorování polarizačním optickým mikroskopem v roce 1963 [8] bylo navrženo, že při krystalizaci se tvoří diskrétní svazky vláken. S využitím techniky manganistanového leptání vyvinuté pro elektronovou mikroskopii byla zkoumána lamelární morfologie semikrystalického isotaktického polystyrenu (iPS) a iPP. Na základě dalších pozorování [9] byl prezentován názor, že kostra sférolitu je založena na „dominantních“ lamelách, které se nezávisle větví a rozšiřují do prostoru a následně opouští prostor sférolitu. Mezery jsou vyplněny později krystalizujícími „vedlejšími“ lamelami. Lamelární větvení je způsobeno především díky rozmístění velkých šroubových dislokací [10].

Navíc byl vysloven závěr, že vedlejší lamely obsahují v průměru kratší molekuly než dominantní lamely. Také byla pozorována základní morfologie semikrystalického iPP - experimenty byly zaměřené na pozorování pěti odlišných sférolitických typů, které byly objeveny optickou mikroskopií. Výsledky této práce ukázaly, že každý typ je charakterizován uspořádáním svých základních lamel, konkrétně orientací, typem uspořádání a krystalickou strukturou. Navzdory mnoha studiím na toto téma, nám naše aktuální znalosti morfologie neumožňují úplnému porozumění lamelárního větvení semikrystalických polymerů [10].

Alternativní výklad sférolitického růstu je založen na pozorování konstantních úhlů mezi vrstvami mnohovrstvých krystalů v centru sférolitů a důkazu, že sousední vrstvy jednoho krystalu vychází z velkých šroubových dislokací. Tato geometrie je univerzální ve všech polymerech s vysokým obsahem krystalické fáze, které zkoumali Abo el Maaty, M. I. et al [11], konkrétně v polyolefinech, polyestrech, aromatických polyketonech a polyamidech. Základní rys, který způsobuje sférolitický růst je odchylka od sousední dominantní lamely v bodech větvení.

Yong Jiang, et al [12] sledovali vlivy krystalizační teploty na utváření indukovaných nukleačních center. Pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM) sledovali v reálném čase větvení lamel při různých teplotách. Sledování růstu lamel a sférolitů ve vzorku polybifenol A-co-dekanu v reálném čase za použití AFM ukazuje, že z jedné lamely se „rodí“ více lamel cestou indukované nukleace. Větvení mateřských lamel je důsledkem růstu indukovaných nukleačních center na vedlejších lamelách. Autoři této studie předpokládají, že části polymerních řetězců, které byly částečně uvězněny v mateřské lamelle mohou jednodušeji přizpůsobit své konformace indukovaným nukleačním centřům vytvořeným u svých mateřských lamel.

3.1 Termodynamický popis krystalizace

Krystalizace z polymerní taveniny nebo roztoku je fázový přechod z kapalného do tuhého stavu. Z termodynamického hlediska jde o fázový přechod 1. řádu. Krystalizace polymerní taveniny (nebo roztoku) při dané teplotě a tlaku probíhá tehdy, když je děj provázen poklesem Gibbsovy volné energie G . Volná energie krystalické fáze G_K , tedy musí být nižší než volná energie fáze amorfní, kapalné G_L :

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

Krystalizační volná energie ΔG_V se skládá z části entalpické (H) a entropické (S):

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

Uložení makromolekul taveniny do pravidelného krystalického uspořádání je provázeno poklesem entalpie ($H_K < H_L$), a tedy uvolněním krystalizačního tepla ($H_K - H_L$). Toto teplo se za izotermních podmínek musí ze soustavy odvést (veličina $H_K - H_L$ je záporná, což je pro krystalizační podmínku – rovnice (1) příznivé).

Entropie polymerní taveniny S_L je velká, protože tato soustava nahodilých klubek může nabývat nejrůznějšího vnitřního uspořádání. V krystalickém stavu jsou však makromolekuly znehybněny a orientovány vůči svým sousedům požadovaným způsobem. Proto je entropie krystalu S_K menší než entropie taveniny. Krystalizační entropie ($S_K - S_L$) je proto záporná, výraz $-T(S_K - S_L)$ kladný což je pro krystalizaci nepříznivé. Základní hnací silou krystalizace je tedy pokles entalpie, přičemž je pro proces výhodné, aby doprovodný pokles entropie nebyl příliš velký [13].

3.2 Faktory ovlivňující krystalizaci

Změnou vnějších podmínek lze krystalizační proces ovlivnit. Různé faktory mají na krystalizaci různý dopad.

3.2.1 Pozitivní faktory

Z hlediska tvaru makromolekuly je pro krystalizaci výhodné, když daná makromolekula má pravidelnou konfiguraci s jednoduchou a symetrickou stavbou opakující se jednotky (meru). Dalšími faktory, jenž pozitivně ovlivňují krystalizaci je ohebnost a pohyblivost úseků řetězce, což má za následek snadné skládání do lamel. Pozitivní dopad na krystalizační schopnost mají také přitažlivé mezimolekulární síly působící mezi řetězci – se zvyšující se hustotou kohezivní energie se zvyšuje i tendence ke krystalizaci [2].

3.2.2 Negativní faktory

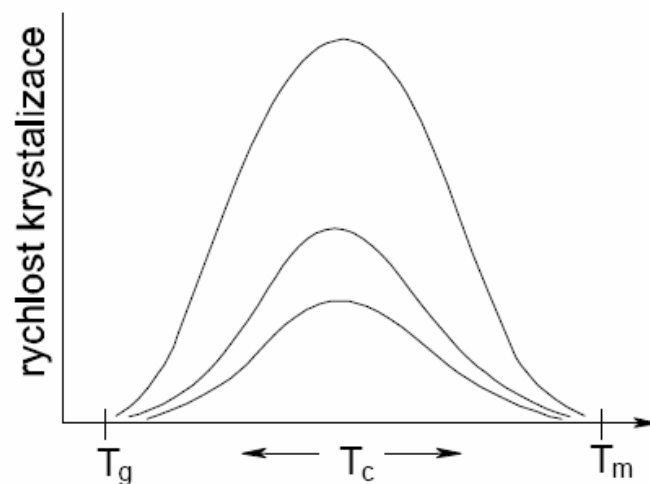
Mezi faktory ovlivňující krystalizaci negativně patří přítomnost objemných postranních substituentů, (např. benzenového jádra) a velká četnost delších bočních řetězců, tedy velké rozvětvení makromolekuly.

3.3 Rychlost krystalizace

Oblast teplot, při kterých dochází k vlastní krystalizaci je ohraničena dvěma charakteristickými teplotami polymeru. Minimum tvoří T_g – teplota skelného přechodu, pod kterou ustává tepelný pohyb segmentů protože dochází k převaze mezimolekulárních sil. Maximální teplotou při které ještě dochází ke krystalizaci je T_m

– teplota tání. Nad touto teplotou je tepelný pohyb segmentů tak intenzivní, že se řetězce neudrží ve stabilní poloze [2].

Rychlost krystalizace je silně teplotně závislá. Prochází přes maximum, které leží přibližně uprostřed intervalu teplot T_g a T_m :



obr. 3: teplotní závislost rychlosti krystalizace, převzato z [2].

4 ZPŮSOBY POZOROVÁNÍ SFÉROLITICKÉ STRUKTURY POLYMERŮ

4.1 Optická mikroskopie

Jednou z prvních metod sledování sférolitické struktury byla optická mikroskopie. Využívá se dodnes, avšak je již překonána. Optický mikroskop používá jako zdroj záření viditelné světlo, které prochází přes soustavu optických čoček. Je-li sledovaný vzorek dostatečně tenký, může být sledován v proslém světle, nebo při větší tloušťce v odraženém světle. Nutností pro pozorování v odraženém světle je dobrá odrazivost povrchu vzorku, které lze docílit pokovením [14]. Optický mikroskop může také využívat jako zdroj záření polarizované světlo – sférolity se zobrazí jako „maltézské kříže“.

Nevýhodou tohoto druhu pozorování je to, že optická mikroskopie je limitována rozlišovací schopností mikroskopu. V optické mikroskopii se k zobrazování používají optické prvky, které vnášejí omezení rozlišení vlivem difrakčních jevů. Maximální rozlišení je rovno vlnové délce použitého záření [15]. V případě viditelného světla (což je vlastně proud fotonů) je vlnová délka 450 – 700 nm, což je mnohem více než vlnová délka svazku elektronů používaných v elektronové mikroskopii, tzn., že rozlišovací schopnost a zvětšení tohoto mikroskopu není tak velká jako v případě elektronového mikroskopu. Zvětšení optického mikroskopu je asi 50x – 1000x [16].

Thomann R. et al [17] zkoumali iPP pomocí optické mikroskopie. Vzorky iPP použité pro studium krystalické morfologie pomocí optické mikroskopie byly připraveny roztavením prášku předem připraveného a vysušeného polymeru mezi krycími sklíčky. Tloušťka vrstvy polymeru mezi sklíčky se pohybovala mezi 30-50 μ m. Vzorky byly udržovány na teplotě 160°C po dobu 10 min a poté ochlazeny na teplotu krystalizace rychlostí 30°C/min. Velký vzorek (o tloušťce okolo 2 mm) byl připraven ve vakuové sušárně po ochlazení ze 160 na 120°C. Za těchto podmínek byl uchováván po dobu jednoho týdne. Monokrystaly γ -fáze iPP byly připraveny nanesením zředěného roztoku (0,01 hm.%) iPP v *n*-heptanu na čisté krycí sklíčko. Rozpouštědlo se nechalo za laboratorní teploty odpařit. Následně byl vzorek umístěn na několik dnů do vakuové sušárny. Nakonec byl vzorek zahřán na teplotu 160°C na dobu 10min, zchlazen

rychlostí 0,1°C/min na teplotu 120°C a při této teplotě se nechal isotermálně krystalizovat 3 dny. Vzorky byly podrobeny pozorování optickou mikroskopií, AFM, širokouhlému rozptylu rentgenového záření (WAXS) a malouhlému rozptylu rentgenového záření (SAXS).

4.2 Elektronová mikroskopie

Jak již bylo řečeno, elektronová mikroskopie se vyznačuje vysokým rozlišením a velkou schopností zvětšení sledovaného vzorku. Základní odlišností od optického mikroskopu je to, že fotony jsou nahrazeny elektrony a optické čočky elektromagnetickými čočkami, což je vlastně vhodně tvarované magnetické pole [14]. Při elektronové mikroskopii se využívá se toho, že vlnové délky urychlených elektronů jsou o mnoho řádů menší než vlnové délky fotonů viditelného světla. Proto má elektronový mikroskop mnohem vyšší rozlišovací schopnost a může tak dosáhnout mnohem vyššího zvětšení (až 1 000 000x) [18].

Elektronová mikroskopie se dělí na dva základní typy – skenovací elektronovou mikroskopii a transmisní elektronovou mikroskopii. Tyto metody se navzájem odlišují způsobem přípravy vzorku a možnostmi jeho pozorování, samotný princip pozorování je však stejný. Zdrojem elektronů je vyžhavené wolframové vlákno. Elektrony jsou urychleny potenciálním spádem a fokusovány kondenzorem na preparát. Důležité je zajistit vodivost povrchu sledovaného objektu – nanesením tenké vodivé vrstvy např. zlata nebo uhlíku na povrch vzorku [14].

4.2.1 Transmisní elektronová mikroskopie – TEM

Elektronový svazek použitý pro sledování vzorku je nepohyblivý, principem pozorování je detekce elektronů prošlých vzorkem a to buď na fluorescenčním stínítku nebo pomocí detektoru. Kvůli průchodu elektronů musí být vzorky ultratenké. Vzorky je možno kontrastovat oxidy těžkých kovů. Pozorování se provádí ve vakuu [14].

4.2.2 Skenovací elektronová mikroskopie – SEM

Elektronový svazek je pohyblivý a skenuje (rastruje) vzorek. Záření vznikající z interakce svazku elektronů se vzorkem moduluje jas televizní obrazovky. Podobně jako při TEM je sledovaný vzorek umístěn ve vakuu. Tento druh mikroskopie se

používá pro sledování topografie povrchu. Pro zvýraznění topografie se často ještě před nanesením vodivé vrstvy vzorek leptá [14].

Li, H. et al [19] se v roce 2003 zabývali studiem morfologie iPP, resp. kompozitního materiálu, jehož matici tvořil tenký film z iPP a kompozitem byla homogenní iPP vlákna pevně ukotvená na kovovém rámu. Matrice byla nejprve zahřáta na 200°C na dobu 10 min z důvodu vyloučení následných možných efektů tepelné historie. Pak byl materiál udržován v roztaveném stavu a při určitých teplotách (158, 164, 168 a 173°C) se do něj vkládala kompozitní vlákna. Takto získané vzorky byly následně leptány po dobu 3-4 hodin ve směsi 98% kyseliny sírové a 85% kyseliny fosforečné v poměru 2:1, ve které bylo rozpuštěno jedno hmotnostní procento manganistanu draselného. Po vyjmutí z leptací lázně byly vzorky nejprve omyty ve směsi kyseliny sírové, vody a peroxidu vodíku v poměru 2:7:1 a pak několikrát opláchnuty destilovanou vodou a acetonem. Poté co byly vzorky osušeny ve vakuové sušárně, byla na ně nanesena tenká vrstvička zlata. Vzorky byly sledovány SEM. Povrchová morfologie původních vláken byla studována za použití metody AFM.

4.2.3 Další metody

V nedávných letech začaly přitahovat značný zájem studie krystalizace polymerů využívající AFM [20-22], a to kvůli unikátní kombinaci vysokého rozlišení a pozorování chování taveniny v reálném čase. Tato metoda vydatně doplňuje optickou mikroskopii svým vysokým rozlišením a TEM schopností použití za okolních podmínek, kdy sledovaný vzorek nepotřebuje žádné speciální ošetření.

Mimo to se ke studiu sférolitických struktur částečně krystalických polymerních materiálů v současnosti používá také metod založených na rozptylu světla a rentgenového záření (WAXS, SAXS) [12].

5 MODELY KRYSTALIZACE POLYMERŮ

Existují dva základní modely krystalizace polymerů [23]. Prvním z nich je standardní Johnsonův-Mehlův-Avramiho model, popisující isotermální přeměnu z matečné fáze α (taveniny) do dceřinné fáze β (krystalického stavu) prostřednictvím nukleace (procesu, při kterém se začíná formovat nová fáze – vzorek začíná krystalizovat). Tato teorie je založena na třech základních předpokladech:

1. nekonečný objem V dostupný pro přeměnu,
2. náhodné rozmístění nukleačních center, (Poissonův bodový proces - PBP)
3. izotropní růst přeměňovaných oblastí.

Specifické zjednodušující předpoklady se týkají geometrie a kinetiky nukleace a růstu a jsou nutné pro odvození analytických vztahů pro speciální případy, jako např.: nulová nukleační rychlost (dříve existující nukleační centra), konstantní nukleační rychlost, lineárně se zvyšující nukleační rychlost, růst omezený rozptylem a růst krystalů do jehlicovitých a diskovitých konfigurací. Jsou dva speciální případy:

1. nukleační centra jsou předem dána, tzn. že všechny vznikají najednou v chládnoucí tavenině při teplotě krystalizace
2. ojedinělá nukleace sférolitů (kontinuální nukleace s konstantní rychlostí) za vyloučení nukleací uvnitř starších buněk

První případ vede k Voronoiově teselaci. Buňky jsou konvexní, ohraničené konvexními mnohoúhelníky. Ve speciálním případě, když jsou generované pozice náhodné a na sobě nezávislé (PBP), jedná se o Poissonovu-Voronoiovu teselaci. Ve druhém případě růstový proces vede k Johnsonově-Mehlově teselaci. Buňky Johnsonovy-Mehlovy teselace mohou být nekonvexní.

Avramiho rovnice:

$$1-X=\exp(-Kt^n) \quad (3)$$

nám poskytuje užitečná data o celkové krystalizační kinetice. Význam symbolů je následující: t je čas, X je objem frakce dceřinné fáze β a $1-X$ objem frakce matečné fáze α . Parametry K a n závisí na mechanismu fázové přeměny. Rovnice byla odvozena pro

koule, disky a lineární segmenty reprezentující troj-, dvoj-, a jednorozměrnou formu přeměny s izotropní konstantní rychlostí růstu. Hodnoty exponentu n mohou být vyjádřeny rovnicí:

$$n = m + g \quad (4)$$

kde m je míra růstu ($m = 3$ pro prostorový, $m = 2$ pro rovinný a $m = 1$ pro lineární růst), $g = 0$ pro okamžitou nukleaci a $g = 1$ pro náhodnou nukleaci.

Dvojím zlogaritmováním Avramiho rovnice na tvar:

$$\ln(\ln(1/(1 - X))) = \ln K + n \ln t \quad (5)$$

dosáhneme linearizace této závislosti.

6 ODHAD VELIKOSTI SFÉROLITŮ (ZRN)

Standardní metody odhadu velikosti zrna u polykrytalických materiálů jsou založeny na analýze řezů zrn. U semikrytalických polymerů je možno ke sledování struktury s výhodou využít světelnou polarizační mikroskopii. Prakticky ekvivalentní informaci lze získat stanovením počtu profilů obsažených v dostatečně velké oblasti (metoda počítání zrn) nebo počtu profilů protnutých testovacími přímkami (lineární metoda). Z těchto hodnot pak lze získat i odhad počtu zrn v jednotce objemu a tedy i střední objem zrn [24].

Při analýze řezů zrn získáváme střední hodnoty E . Pro další zpracovávání je ale stereologicky výhodnější užívání *intenzit procesu* i (počtu objektů v jednotce objemu, plochy nebo délky) namísto středních hodnot E .

tab. 1 Střední hodnoty zrna a odpovídající intenzity

Struktura	Střední hodnoty	Intenzity
Původní struktura zrn (3D teselace)	- střední objem zrna E_v	- prostorová intenzita i : $i = 1 / E_v$ (6)
	- střední plocha zrna E_s	
	- střední šířka zrna E_w	
Plošné indukované teselace (2D)	- střední plocha profilu $E_{v'}$	- plošná intenzita i' : $i' = 1 / E_{v'}$ (7)
Lineární indukované teselace (1D)	- střední délka tětivy $E_{v''}$	- lineární intenzita i'' : $i'' = 1 / E_{v''}$ (8)

Vztahy mezi charakteristikami 3D teselací a indukovaných 2D a 1D teselací jsou dány tzv. *stereologickými rovnicemi* [25].

$$E_v = E_w \cdot E_{v'} = E_s \cdot E_{v''} / 4 \quad (9)$$

Stereologické rovnice lze pak přepsat za použití intenzit:

$$i = i' / E_w = i'' / (E_s / 4) \quad (10)$$

což lze upravit na tvar:

$$i = c' (i')^{3/2} = c'' (i'')^3 = c (i'')^2 \quad (11)$$

Parametry c , c' , c'' jsou pro danou strukturu bezrozměrné konstanty zavedené vztahy:

$$c' = \frac{1}{\sqrt{i(\mathbf{E}w)^3}}; c'' = \frac{1}{i^2(\mathbf{E}s/4)^3}; c = \frac{\mathbf{E}w}{i(\mathbf{E}s/4)^2} = \left(\frac{c''}{c'}\right)^{2/3} \quad (12)$$

Problém odhadu velikosti zrn je vlastně redukován na nalezení vhodných hodnot parametrů c' , c'' a c . Tyto parametry závisí na střední šířce a povrchu zrn, vztažených na jednotkový střední objem, tedy na jejich tvaru a nezávisí na středním objemu zrn. Závisí však na distribuci velikostí zrn [26].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

7 EXPERIMENT

Experimentální část byla zaměřena na přípravu plochy pro následné zkoumání nadmolekulární struktury semikrystalického polymeru. Jako zkoumaný materiál byly vybrány vzorky PP připravené vstřikováním. PP byl vybrán z důvodu vysokého obsahu krystalické fáze, což umožňuje snadné pozorování nadmolekulární struktury již v optickém mikroskopu. Konkrétně se jednalo o normované ploché zkušební tyče pro mechanické zkoušky – „lopatičky“ pro zkoušku pevnosti v tahu o rozměrech pracovní části 10 mm (šířka) x 4 mm (tloušťka), tj. ploše řezu $A = 40 \text{ mm}^2$.

7.1 Broušení a leptání roviny řezu

Z těchto tělísek, konkrétně z jejich pracovních částí (středů) bylo odřezáno 10 ks vzorků o velikosti 0,5 cm. Dalším krokem bylo leštění povrchu řezů. To bylo prováděno na velmi jemném brusném papíře (drsnost 2500) pod vodou.

Takto upravené vzorky byly následně selektivně leptány za účelem odleptání amorfni fáze a zviditelnění sférolitické struktury na ploše řezu. Selektivní leptání bylo prováděno v 1% (hm.) roztoku manganistanu draselného (KMnO_4), který byl rozpuštěn v koncentrované kyselině trihydrogenfosforečné (H_3PO_4). Navážka KMnO_4 byla rozetřena na prášek v třecí misce a za stálého míchání byla po malých částech přidávána do H_3PO_4 . Vzorky byly nejprve odmaštěny v acetonu a následně ponořeny do leptací lázně a zatíženy. Leptání probíhalo za laboratorní teploty po dobu 30 minut. Po uplynutí této doby byly vyjmuty z leptací lázně a 30 min promývány v tekoucí vodě. V dalším kroku byly ponořeny na dobu 5 min do peroxidu vodíku (H_2O_2). Nakonec byly opět omyty acetonem a destilovanou vodou.

Odleptané vzorky byly připraveny pro pozorování SEM. Předtím však bylo kontrolně provedeno pozorování pod optickým mikroskopem, které ukázalo že výsledek experimentu byl špatný. Na všech vzorcích, které byly pozorovány byly patrné škrábance, patrně po leštění brusným papírem. Na základě poznatků z optické mikroskopie nebyly vzorky pozorovány pomocí SEM.

7.2 Leptání lomové plochy

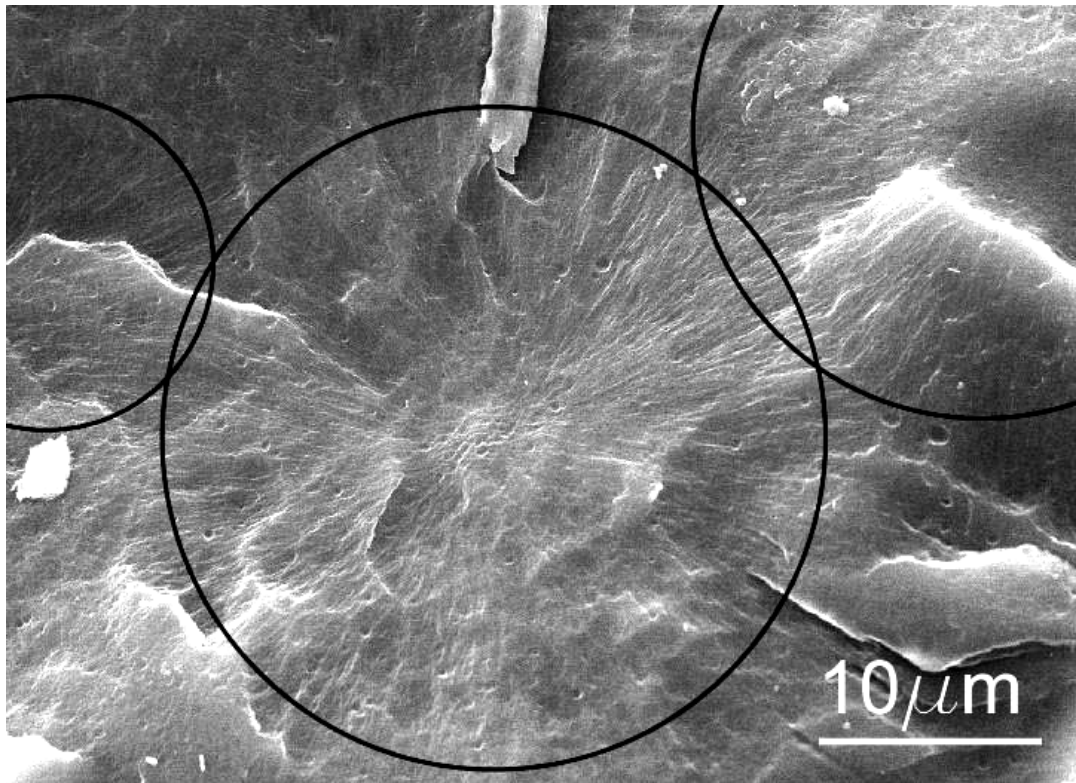
První experiment naznačil, že bude nutné najít jinou metodu přípravy povrchu pro pozorování, která nebude tak destruktivní. Zvolili jsme proto metodu „křehkého lomu“ v kombinaci se selektivním leptáním.

Zkušební tyče (stejně jako u prvního experimentu) byly ponořeny na 10 min do nádoby s kapalným dusíkem a zmrazeny hluboce pod T_g . Po vyjmutí z dusíku byla zkušební tělíska velmi křehká a pro jejich zlomení stačilo lehké klepnutí gumovým kladívkem. Pro zajištění rovnosti lomové plochy (resp. její kolmosti k vnějšímu povrchu tělíska) byl na každé zkušební tyči, ještě před zmražením, proveden vrub v místě lomu – přibližně uprostřed každého tělíska.

Lomem vznikly na každé zkušební tyči dva povrchy, které bylo možné využít pro leptání. Celkem bylo zlomeno 10 zkušebních tyčí, tzn., že bylo připraveno 20 povrchů. Tyto povrchy byly odřezány od zbytku materiálu tak, že vznikly vzorky velikostně podobné vzorkům z prvního experimentu. Vzorky byly rozděleny na dvě série a selektivně leptány. První série byla leptána stejným způsobem jako při prvním experimentu. Souběžně s ní byla leptána druhá série. Proces leptání druhé série byl téměř totožný s leptáním první série, jedinou odlišností bylo umístění nádoby s leptací lázní a vzorky do ultrazvukové lázně, která měla zajistit intenzivní míchání během leptání.

7.3 Mikroskopické pozorování

Obě série vzorků byly po nanesení vodivé uhlíkové vrstvičky ve vakuu sledovány SEM. Výsledky však nenaplnily naše očekávání. Na vzorcích, byly sice pozorovány sférolity, avšak pouze místně, velmi matně, neurčitě a v nesouvislé síti, a pokud byly vedle sebe, hranice mezi nimi nebyla jednoznačně rozlišitelná, což je nepostačující pro obrazovou analýzu. Jeden ze snímků, pořízených při SEM ukazuje obrázek (obr. 1):



obr. 4: Snímek lomové plochy vzorku pořízený skenovacím elektronovým mikroskopem při 1500 násobném zvětšení. Černé kroužky ukazují místa, ve kterých jsou vidět sférolity.

7.4 Odhad parametrů Avramiho rovnice

Avramiho rovnice (3) je základní rovnicí popisující krystalizaci polymerů. Jelikož oba pokusy o vizualizaci sférolitické struktury skončily neúspěchem, pokusili jsme se znovu zpracovat vzorky připravené Čermákem [27] a vyzkoušet na nich nové metody odhadu parametrů Avramiho rovnice K , n a t_0 .

Čermák [27] ve své diplomové práci zkoumal krystalizaci v tenkém filmu taveniny PP za konstantní teploty. V určitých časových okamžicích t byl zaznamenáván podíl již zkrystalizované fáze X vztažený na jednotku plochy. Takto byl experimentálně zjištěn vývoj krystalické fáze u sady deseti vzorků označených velkými písmeny abecedy – A, B, C, D, E, F, H, I, J, K, viz. tabulky (tab. 2) a (tab. 3). Vzorky A – E krystalizovaly při teplotě $T_C = 124^\circ\text{C}$, vzorky F – K krystalizovaly při teplotě $T_C = 127^\circ\text{C}$. Tato data se stala výchozími hodnotami pro naše zpracování.

tab. 2: Plošný podíl sférolitické struktury vztážený na jednotku plochy. $T_c = 124$ °C, Cyklus 1, převzato z diplomové práce [27].

Čas snímání t [s]	Plošný podíl sférolitické struktury X , vztážený na jednotku plochy				
	Vzorek A	Vzorek B	Vzorek C	Vzorek D	Vzorek E
0	0,013	0,005	0,009	0,017	0,010
60	0,106	0,062	0,052	0,045	0,056
120	0,284	0,207	0,152	0,100	0,120
180	0,536	0,290	0,229	0,186	0,253
240	0,702	0,406	0,310	0,356	0,355
360	0,885	0,626	0,500	0,610	0,572
480	0,938	0,800	0,722	0,836	0,780
600	1,000	0,908	0,830	0,954	0,908
720	1,000	0,971	0,945	0,991	0,949

tab. 3: Plošný podíl sférolitické struktury vztážený na jednotku plochy. $T_c = 127$ °C, Cyklus 2, převzato z diplomové práce [27].

Čas snímání t [s]	Plošný podíl sférolitické struktury X , vztážený na jednotku plochy				
	Vzorek F	Vzorek H	Vzorek I	Vzorek J	Vzorek K
60	0,009	0,009	0,007	0,010	0,008
120	0,018	0,017	0,019	0,021	0,020
180	0,033	0,032	0,038	0,035	0,040
240	0,055	0,052	0,064	0,054	0,068
300	0,084	0,079	0,096	0,077	0,102
360	0,117	0,112	0,136	0,103	0,145
480	0,199	0,195	0,229	0,165	0,245
600	0,292	0,296	0,334	0,237	0,361
720	0,391	0,405	0,440	0,316	0,479
840	0,492	0,514	0,544	0,402	0,590
960	0,592	0,615	0,638	0,487	0,687
1080	0,685	0,706	0,717	0,572	0,772

Zásadním problémem nalezení vhodných parametrů Avramiho rovnice je určení parametru t_0 – času počátku nukleace. Tento okamžik je prakticky nezjistitelný přímým pozorováním, protože jsou-li zárodky sférolitů pozorovatelné, musely již nějakou dobu růst aby dosáhly pozorovatelné velikosti. Čermák [27] vyřešil tento problém velmi elegantním způsobem. Nalezl v každém vzorku, v čase kdy se ještě sférolity příliš nedotýkaly, největší sférolit. Vyšel z logického předpokladu, že největší sférolit musel

začít růst mezi prvními. U tohoto sférolitu pak sledoval jeho velikost (poloměr) v závislosti na čase. Podařilo se mu prokázat, že tato závislost je lineární a t_0 určil jako čas, kdy byl extrapolovaný poloměr tohoto sférolitu nulový. Čermák [27] použil Avramiho rovnici a vynesl do grafu její dvakrát zlogaritmovaný tvar $(12) - \ln(\ln(1/(1-X)))$ proti $\ln(t-t_0)$. Tento postup zjišťování t_0 však s sebou nese několik problémů. Nukleace je náhodný proces a první zárodek tedy může vzniknout až po začátku nukleace. Zároveň pravděpodobně vznikne první a největší sférolit v místě s lokálně nejnižší teplotou a my pak parametr t_0 vztahujeme na celý vzorek.

V našem dalším experimentu jsme se zaměřili na ověření parametrů n , K a t_0 . K tomu jsme použili program Microsoft Office – Excel. Použití Excelu ovšem není ideálním řešením. Díky svým statistickým funkcím je programování v Excelu sice snadné a časově nenáročné, avšak výpočty Excel provádí velmi pomalu.

7.4.1 Metoda maximalizace korelačního koeficientu r

Pokusili jsme se zpracovat nově data získaná Čermákem [27] ze sledování plochy krystalické fáze v čase.

Následující příklad ukazuje vliv hodnoty parametru t_0 na tvar závislosti $\ln(\ln(1/(1-X)))$ proti $\ln(t-t_0)$. Pro modelové parametry $K = 7,5 \cdot 10^{-9}$ a $n = 2,6$ a $t_0 = -83$ s byla vypočítána závislost podílu krystalické fáze X na čase. Tuto závislost jsme pak linearizovali s různými odhady t_0 ($t_0 = 34$ s, -83 s, -200 s). Všechny tři případy byly vyneseny do grafu (graf 1). V prvním případě byl odhad proveden špatně, zvolený čas t_0 byl příliš vysoký, ve třetím případě se jednalo o příliš nízký odhad. Odhad číslo 2 byl proveden správně. Na základě tohoto příkladu můžeme konstatovat, že špatně zvolená hodnota t_0 má za následek zakřivování závislosti $\ln(\ln(1/(1-X)))$ na $\ln(t-t_0)$ „doleva“ k ose y (při hodnotách vyšších než skutečné t_0) a „doprava“ od osy y (při hodnotách nižších než skutečné t_0). Obecně lze říci, že nesprávný odhad t_0 způsobí odchylku naměřených dat od přímky. Nabízí se tedy možnost využít tohoto chování a najít optimální t_0 jako hodnotu, pro kterou je logaritmovaná závislost nejprůmkovější (maximální hodnotu korelačního koeficientu $r=1$ má přímka).

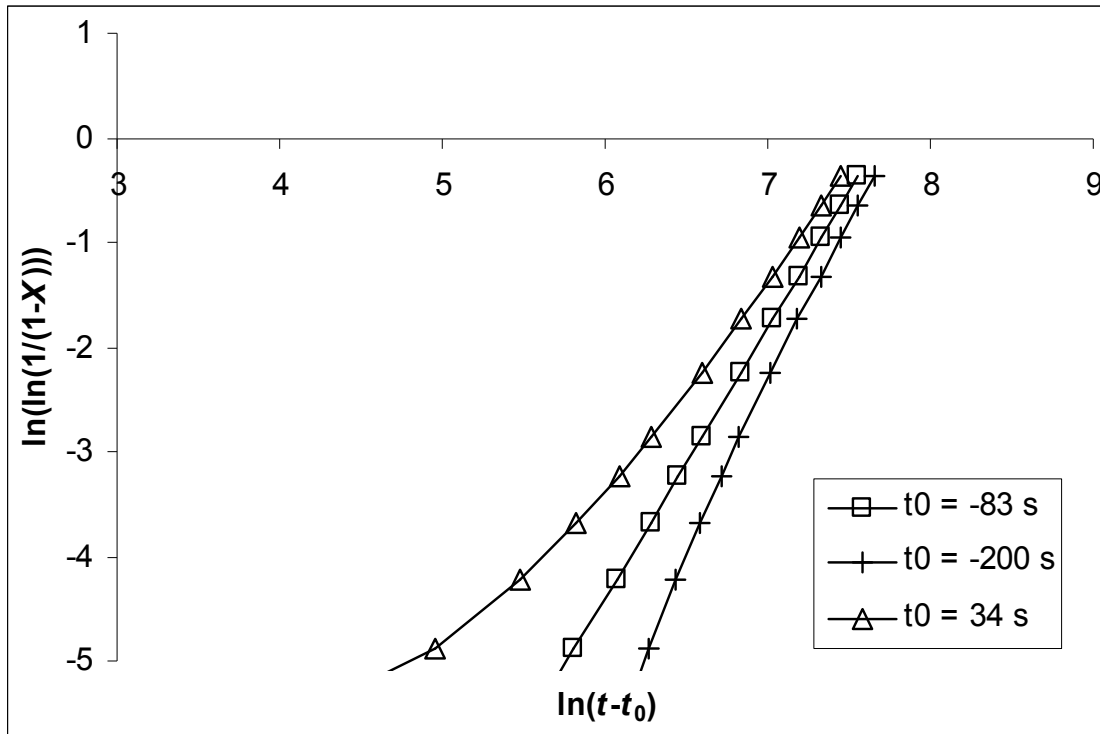
Z experimentálně zjištěných hodnot obsahu krystalické fáze X vztaženého na jednotku plochy v čase t (tab. 1) a (tab. 2) byly spočítány hodnoty $\ln(\ln(1/(1-X)))$ a hodnoty $\ln(t-t_0)$ pro všechny časy t . Poté byla za použití funkce LINREGRESE vytvořena matice

hodnot (5×2) popisující exponenciální křivku vypočítanou pomocí regresní analýzy na základě zadaných dat, ze které byly odečteny hodnoty parametrů n – v matici na pozici (B17), $\ln K$ (C17), a regresního koeficientu r (B19), (resp. hodnoty R^2 – což je symbol používaný pro čtverec korelačního koeficientu programem Excel) Pro kontrolu byl vedle sestrojen graf závislosti $\ln(\ln(1/(1-X)))$ na $\ln(t-t_0)$ a hodnoty proloženy regresní přímkou – z rovnice přímky bylo možno odečíst shodné hodnoty parametrů n , K a r jako při výpočtu LINREGRESE. Tento postup ukazuje obrázek (příloha P I) a graf (graf 2).

Maximalizace korelačního koeficientu r byla provedena pomocí nástroje Excelu Řešitel, umožňujícího nastavit hodnotu zvolené buňky (v našem případě r) na maximum se změnou hodnoty v jiné buňce (t_0) na základě předem definovaného vztahu mezi těmito buňkami. Vztah mezi těmito hodnotami je definován dvakrát zlogaritmovaným tvarem Avramiho rovnice (12). Nastavení Řešitele je zachyceno na obrázku (příloha P II). Zobrazeným nastavením řešitele přikazujeme Excelu, aby změnil buňku D8 (čas t_0 vynásobený stem) tak, aby buňka B19 (druhá mocnina korelačního koeficientu závislosti) byla co největší. Nakonec byly zaznamenány hodnoty námi sledovaných parametrů Avramiho rovnice a porovnány s Čermákem v tabulkách (tab. 6-9).

V grafu (graf 3) je vynesena závislost $\ln(\ln(I/(I-X)))$ proti $\ln(t-t_0)$ se stejnými parametry jako v grafu (graf 2), ale s časem $t_0 = -142$ s, který byl vypočítán Řešitelem. Porovnáním regresních koeficientů obou grafů lze usoudit, že čas počátku krystalizace $t_0 = -142$ s je přesnější neboť hodnota regresního koeficientu grafu (graf 3) se více blíží jedné než regresní koeficient grafu (graf 2).

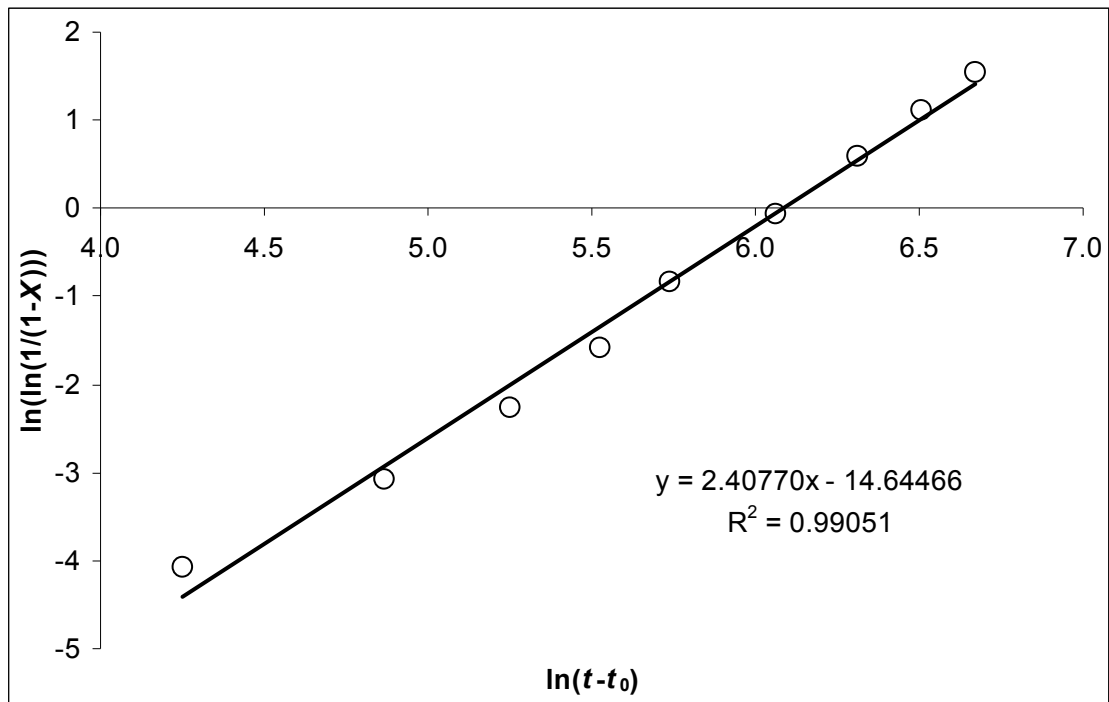
graf 1: Ukázka vlivu hodnoty parametru t_0 na průběh funkce – linearizovaného tvaru Avramiho rovnice. K sestrojení závislosti byla použita fiktivní experimentální data (čas t a plošný podíl krystalické fáze X v čase) a fiktivní parametry K a n



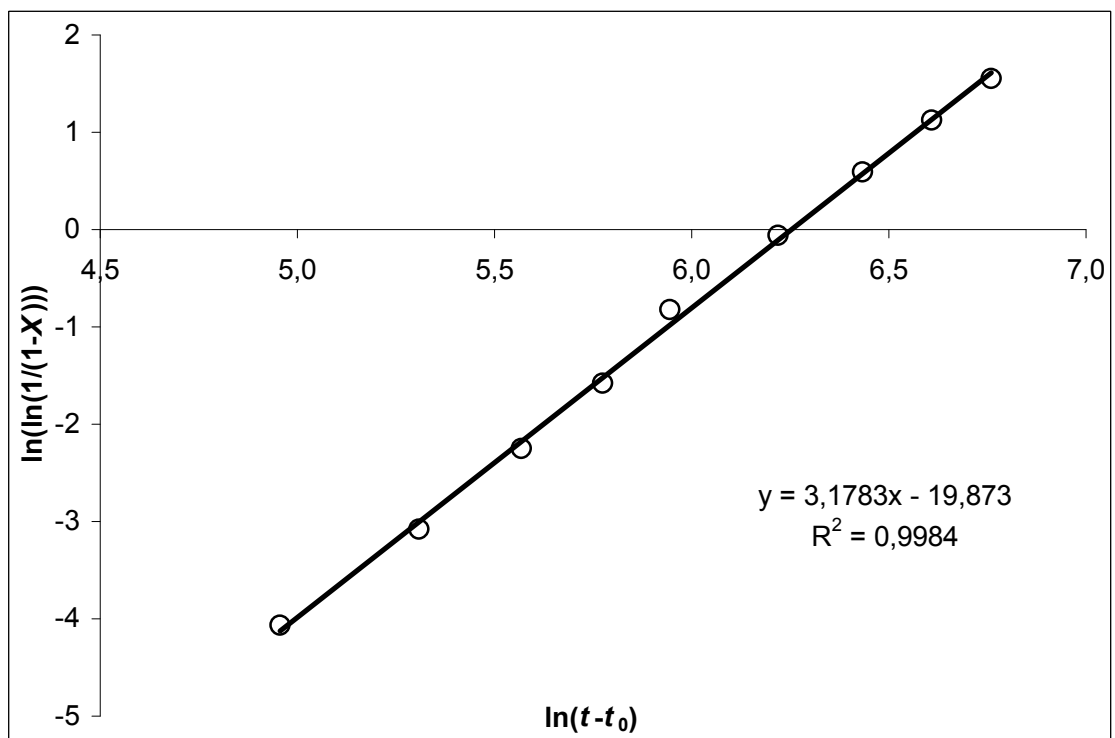
tab. 4: Legenda ke grafu 1. Tabulka zachycuje srovnání parametrů Avramiho rovnice s hodnotou korelačního koeficientu pro jednotlivé křivky.

Křivka	Parametr			Korelační koeficient r
	K	n	t_0 [s]	
1	$8,824 \cdot 10^{-6}$	1,56	34	0,9582
2	$7,500 \cdot 10^{-9}$	2,60	-83	1,0000
3	$3,325 \cdot 10^{-11}$	3,34	-200	0,9956

graf 2: Závislost $\ln(\ln(1/(1-X)))$ proti $\ln(t-t_0)$ pro vzorek D sestrojená na základě experimentálních dat z diplomové práce [27].



graf 3: Grafické znázornění závislosti $\ln(\ln(1/(1-X)))$ pro vzorek D s dosazeným parametrem $t_0 = -142s$, získaným metodou maximalizace r



7.4.2 Metoda minimalizace hodnoty sumy čtverců odchylek

Mnoho různých závislostí, včetně Avramiho rovnice, má mocninný charakter. Při hledání parametrů takových závislostí se velmi často používá logaritmování k převedení závislosti na lineární. Kromě velké výhody, kterou je jednoduchost této metody nese s sebou tento postup i svá úskalí. Při prokládání přímky soustavou bodů se zpravidla využívá metoda minimalizace sumy čtverců odchylek. Hledá se tedy taková regresní přímka, pro kterou je suma druhých mocnin $\Delta_i = (\ln(y_i) - f(x_i))$ minimální. Tím, že se minimalizuje suma čtverců a ne třeba suma absolutních hodnot se dosáhne toho, že se větší odchylky počítají s větší vahou a prokládaná přímka je tedy volena tak, aby neprocházela příliš daleko od nějakého bodu, ale zachovává odchylky od všech bodů řádově stejné. Vztah pro odchylky linearizovaného modelu od experimentu můžeme přepsat $\ln(y_i) = f(x_i) + \Delta_i$. Po odlogaritmování $y_i = \exp(f(x_i)) \cdot \exp(\Delta_i)$. Jednak se odchylky dostanou do exponentu a byly-li před tím řádově stejné, mohou se velmi výrazně lišit. Navíc je nyní funkční hodnota odchylkou násobena. To znamená, že větší funkční hodnoty se změny výrazně víc než menší. Nebo opačně – po zlogaritmování se snaží přímka „trefit“ do malých hodnot y mnohem přesněji než do velkých.

Dalším způsobem, kterým je možno proložit experimentální data odpovídající křivkou je tedy metoda minimalizace hodnoty sumy čtverců odchylek. Předpokladem pro aplikaci této metody je existence matematického modelu, který popisuje vlastní experiment. V našem případě reprezentovala matematický model Avramiho rovnice. Odchylkou je myšlen rozdíl dat získaných z experimentálního měření od matematického modelu. Jelikož odchylka může nabývat jak kladných, tak záporných hodnot, je umocněna na druhou. Součet všech umocněných odchylek potom dává hodnotu nazývanou suma čtverců odchylek Δ^2 . Matematický model je potom tím přesnějším, čím menší je suma čtverců odchylek Δ^2 .

Čermákovy parametry n , K a t_0 byly dosazeny do Avramiho rovnice a spočítána hodnota obsahu krystalické fáze X' pro každý čas t jeho měření. Tato data byla porovnána s experimentálně zjištěnými hodnotami X a spočítána odchylka od experimentu Δ_i :

$$\Delta_i = X - X'_i \quad (13)$$

pro daný experiment i . Druhé mocniny těchto odchylek byly sečteny a získána hodnota sumy čtverců odchylek Δ^2 :

$$\Delta^2 = \sum \Delta_i^2 \quad (14)$$

Hodnotu Δ^2 , jsme se snažili změnou parametrů minimalizovat a získat tak minimální sumu čtverců odchylek Δ_{\min}^2 . Výpočet hodnoty Δ_{\min}^2 byl pro každý vzorek proveden v novém sešitě.

Praktické provedení minimalizace sumy čtverců odchylek experimentálních dat od modelu lze provést více způsoby. Nejjednodušším způsobem pro naprogramování v Excelu bylo zvolení metody Monte Carlo. Tato metoda je založena na provádění náhodných experimentů (proto je také pojmenována po městě Monte Carlo) s modelem systému a jejich vyhodnocení.

K tomuto experimentu nám posloužily soubory vytvořené pro výpočet sumy čtverců odchylek. V každém souboru bylo vytvořeno makro, které na základě zadaných intervalů parametrů n , K a t_0 – viz tabulka (tab. 5) hledalo (generovalo) uvnitř těchto intervalů takovou kombinaci hodnot, která by zaručovala co nejnižší hodnotu Δ_{\min}^2 . Pro zaručení dostatečné přesnosti hledání Δ_{\min}^2 bylo pro každý vzorek provedeno $5 \cdot 10^6$ iterací.

Všimněte si v grafu (graf 5), že body pro počáteční časy, tedy pro malý podíl krystalické fáze X se velmi výrazně odchylojí od logaritmované regresní přímky. Důvodem je skutečnost, že odchylky pro malé hodnoty se berou po zlogaritmování s mnohem větší vahou, jak je popsáno na začátku této kapitoly.

tab. 5: Prohledávané intervaly hodnot parametrů K , n , a t_0

Parametr	Interval hledání	
	minimum	maximum
K	$1 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-4}$
N	1	3
t_0 [s]	-150	-0,01

Hodnoty parametrů Avramiho rovnice zjištěné našimi dvěma metodami byly srovnány s hodnotami Čermáka:

tab. 6: srovnání hodnot parametru n získaných jednotlivými metodami

vzorek	n		
	Čermák	Metoda maximalizace r	Metoda minimalizace Δ^2
A	2,65	1,80	1,64
B	2,31	1,69	1,77
C	2,58	1,84	2,17
D	2,41	3,18	2,49
E	2,70	2,02	2,00
F	2,33	2,39	2,18
H	2,63	2,59	2,30
I	2,26	2,12	1,95
J	2,53	2,14	2,26
K	2,45	2,26	2,05

tab. 7: srovnání hodnot parametru K získaných jednotlivými metodami

vzorek	$K \cdot 10^9$		
	Čermák	Metoda maximalizace r	Metoda minimalizace Δ^2
A	241	46021	140458
B	938	47243	24992
C	98	12801	1284
D	438	2	281
E	53	4790	5502
F	82	57	249
H	10	13	122
I	163	446	1547
J	13	233	90
K	47	195	889

tab. 8: srovnání hodnot parametru t_0 získaných jednotlivými metodami

vzorek	t_0 [s]		
	Čermák	Metoda maximalizace r	Metoda minimalizace Δ^2
A	-71	-23	0
B	-53	-16	-37
C	-101	-35	-90
D	-70	-142	-55
E	-105	-44	-40
F	-80	-88	-43
H	-126	-113	-49
I	-69	-34	-2
J	-118	-87	-126
K	-97	-49	-7

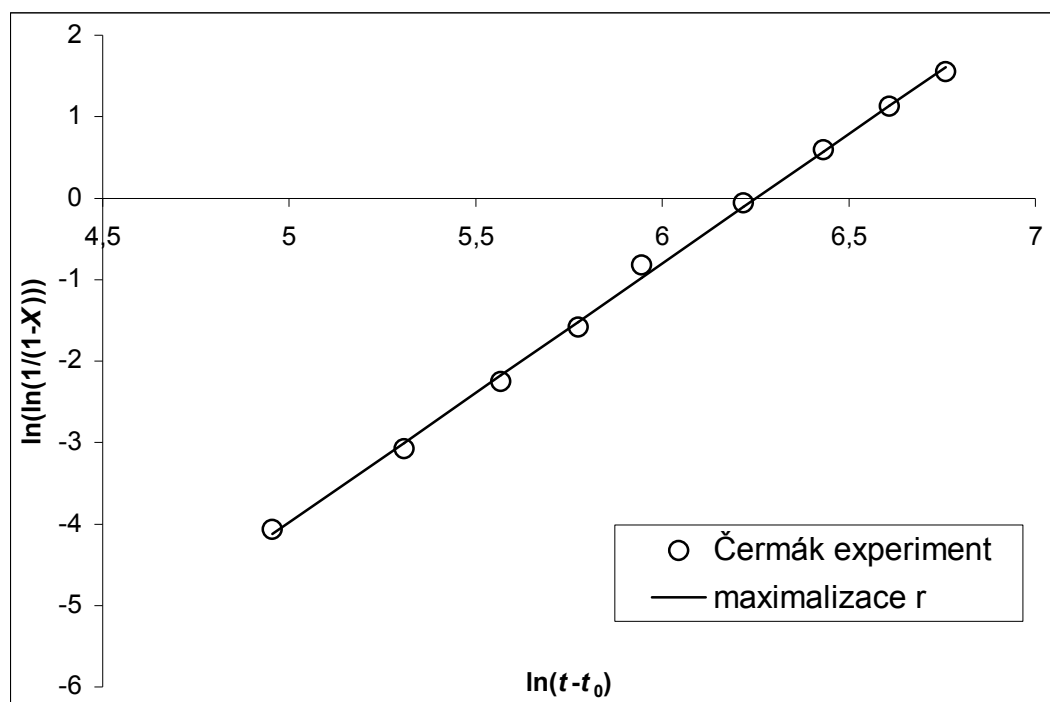
tab. 9: srovnání hodnot Δ^2 získaných jednotlivými metodami

vzorek	$\Delta^2 \cdot 10^5$		
	Čermák	Metoda maximalizace r	Metoda minimalizace Δ^2
A	24668	7342	2982
B	13962	2436	1650
C	8627	3387	2119
D	3327	2318	1409
E	6104	999	982
F	828	1017	47
H	565	562	71
I	752	286	80
J	9251	13	22
K	705	403	49

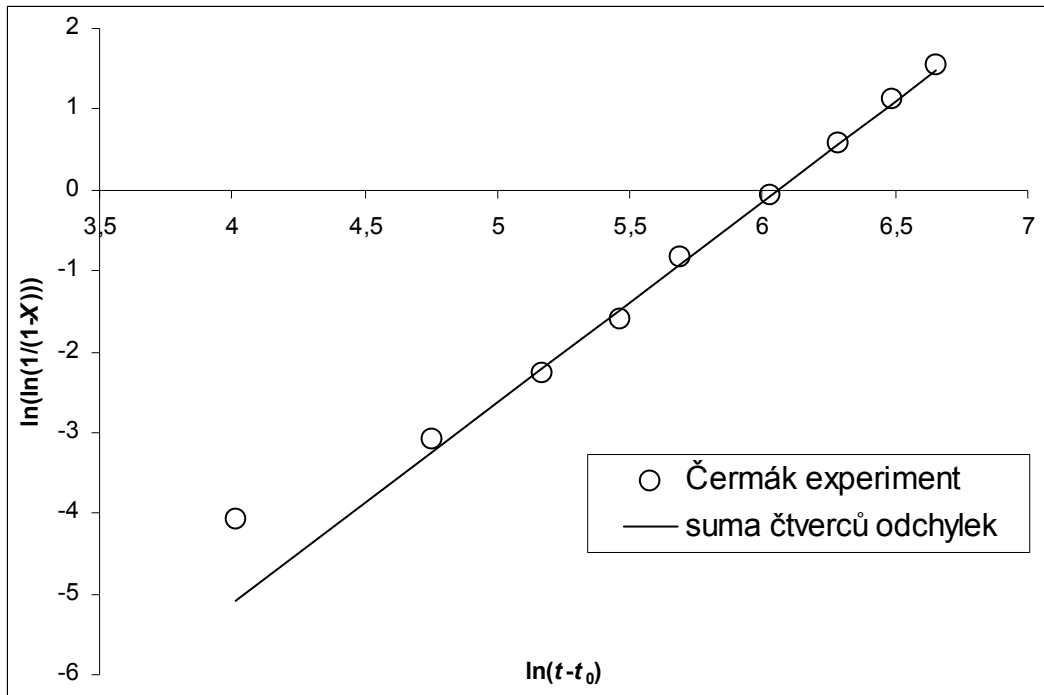
Při srovnávání výsledků tří použitých metod zpracování se soustředíme zejména na tabulku (tab. 9), kde suma čtverců odchylek ukazuje, jak se liší modelová rovnice od experimentálních dat (menší hodnota Δ^2 znamená lepší shodu). Druhým parametrem, který má dobrý fyzikální význam je exponent n v tabulce (tab. 6). Vzhledem k tomu, že mechanismus nukleace byl ve všech experimentech stejný, lze očekávat, že i exponent n by měl být pro všechny vzorky stejný. Z tohoto pohledu naprosto selhala metoda maximalizace r , která vykazuje největší rozptyl hodnot n přestože Δ^2 je zpravidla ve srovnání s Čermákovým zpracováním lepší (menší). Důvod selhání maximalizace r

může být právě v různé váze, která je přisuzována různým měřením jejich logaritmováním. Metoda minimalizace Δ^2 vykazuje (jak lze očekávat) nejlepší shodu experimentálních dat s modelem, což potvrzuje i graf (příloha P III). Přesto však je rozptyl hodnot n větší než ve srovnání s výsledky Čermákova modelu. Zajímavé je, že střední hodnota n zjištěná metodou minimalizace Δ^2 je signifikantně menší než bylo zjištěno pro Čermákův model. Zdá se tedy, že metoda zpracování výsledků zvolená Čermákem dává ze všech použitých metod nejlepší výsledky i přes všechny výhody, které jsme k ní na počátku měli. Grafické srovnání všech tří metod zachycují grafy (graf 4) – (graf 6).

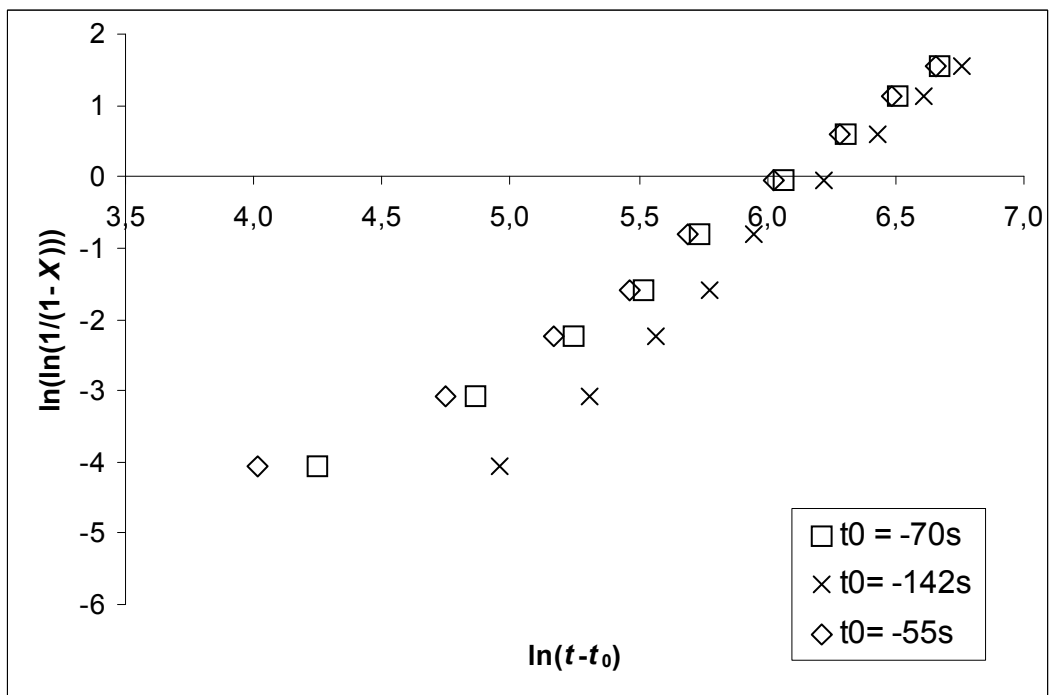
graf 4: Linearizovaná Avramiho rovnice – srovnání experimentálních dat zjištěných Čermákem, dosazených s časem $t_0 = -142s$ s naším modelem maximalizace r pro vzorek D ($t_0 = -142s$, $K = 2,356 \cdot 10^{-9}$, $n = 3,18$)



graf 5: Linearizovaná Avramiho rovnice – srovnání experimentálních dat zjištěných Čermákem, dosažených s časem $t_0 = -55s$ s naším modelem minimalizace Δ^2 pro vzorek D ($t_0 = -55s$, $K = 2,811 \cdot 10^7$, $n = 2,49$)



graf 6: Linearizovaná Avramiho rovnice – srovnání experimentálních dat Čermáka dosažených s časy $t_0 = -70s$ (Čermák), $t_0 = -142s$ (maximalizace r), $t_0 = -55s$ (minimalizace Δ^2) pro vzorek D



ZÁVĚR

Pokusili jsme se vizualizovat sférolitickou strukturu na ploše řezu, resp. na lomové ploše vzorků vstříkovaného PP pomocí selektivního leptání. Byly provedeny dva experimenty – leptání plochy řezu a leptání lomové plochy. Leptání plochy řezu bylo prováděno v klidu, leptání lomové plochy bylo prováděno dvěma způsoby – v klidu a během intenzivního míchání. Při pozorování SEM byl rozdíl mezi první sérií vzorků (leptání v klidu) a druhou sérií (leptání za intenzivního míchání) nepatrný, avšak bylo rozeznatelné, že sférolitická struktura je lépe vidět na druhé sérii. Po provedení těchto experimentů musíme bohužel konstatovat, že se nám nepodařilo dosáhnout stanoveného cíle - získat výsledky pro další zpracování (obrazovou analýzu).

Druhým bodem této práce bylo ověření a případné zpřesnění parametrů Avramiho rovnice zjištěných Čermákem v rámci jeho diplomové práce. [27] S využitím jeho experimentálně zjištěných dat (plošných podílů sférolitické struktury vztažených na jednotku plochy vzorků v určitých časových okamžicích) byl proveden pokus o zpřesnění parametrů Avramiho rovnice, K , n a t_0 které stanovil. Po aplikaci metod maximalizace r a minimalizace Δ^2 bylo porovnáním získaných hodnot s Čermákovými zjištěno, že Čermákova metoda je nejlepší, neboť vykazuje nejmenší rozptyl hodnot parametru n navzdory tomu, že metoda minimalizace Δ^2 vykazuje nejmenší odchylky experimentálních dat od modelu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Vaniček, J. *Metody termické analýzy* [online]. c2006. [cit. 2007-07-30]. Technická univerzita v Liberci. Fakulta textilní. Katedra textilních materiálů. Dostupné z: <<http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20060106/prednaska2.pdf>>
- [2] Stoklasa, K. *Makromolekulární chemie I.* [online]. 2005. [cit. 2007-08-16]. Dostupné z: <http://www.vitani-prvnacku.ic.cz/podkl/Skripta_MMCH_I.pdf>
- [3] *HPTREND: PPR – polypropylén.* [online]. Trinidon Solution. c2006. [cit. 2007-08-01]. Dostupné z: <<http://www.hp-trend.cz/index.php?id=41>>
- [4] Kovačič, L. – Bína, J. *Plasty: Vlastnosti, spracovanie, využitie.* 1. vyd. Bratislava: Alfa, 1974. 340 s.
- [5] *Polypropylen.* [online]. 200?, poslední revize 19. 05. 2007. [cit. 2007-08-21]. Dostupné z: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Polypropylen>>
- [6] *Boedeker Plastics: Polypropylene Datasheet.* [online]. Boedeker Plastics, inc. c2007. [cit. 2007-08-16]. Dostupné z: <http://www.boedeker.com/polyp_p.htm>
- [7] Haudin, J. M. – Chenot, J. L. Numerical and physical modelling of polymer crystallization. *International Polymer Processing*, 2004, Roč. 19, č. 3, s. 267-286
- [8] Keith, H. D. – Padden, F. J. A Phenomenological Theory of Spherulitic Crystallization. *Journal of Applied Physics*, 1963, Roč. 34, s. 2409-2421
- [9] Bassett, D. C. et al. New features in polymer crystal growth from concentrated solutions. *Journal of Polymer Science, Part A*, 1963, Roč. 1, s. 763
- [10] Jiang, Y.; Yan et al. Lamellar Branching of Poly(bisphenol A-co-decane) Spherulites at Different Temperatures Studied by High-Temperature AFM. *Macromolecules*, 2003, Roč. 36, č. 10, s. 3652-3655
- [11] Abo, el Maaty et al. A Unified Context for Spherulitic Growth in Polymers. *Macromolecules*, 1998, Roč. 31, č. 1, s. 153-157
- [12] Jiang, Y. Yan et al.: Lamellar Branching of Poly(bisphenol A-co-decane) Spherulites at Different Temperatures Studied by High-Temperature AFM. *Macromolecules*. 2003. Roč. 36, č. 10, s. 3652-3655.

- [13] Meissner, B. Zilvar, V. *Fyzika polymerů: Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1987. 308 s.
- [14] Pelzbauer, Z. *Morfologie a mikroskopie polymerů V: Základy fyziky pevných polymerů*, J. Pouchlý, F. Lednický, M. Raab, Praha: Ústav makromolekulární chemie ČSAV, Edice Macro, M - 16, 1987
- [15] *Optická mikroskopie v blízkém poli*. [online]. 200?. [cit. 2007-08-17]. Dostupné z: <<http://atmilab.upol.cz/mss/mss32.html>>
- [16] *Mikroskop*. [online]. 2007, poslední revize 30. 07. 2007. [cit. 2007-08-17]. Dostupné z: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Mikroskop>>
- [17] Thomann, R. et al. On the γ -Phase of Isotactic Polypropylene. *Macromolecules*, 1996, Roč. 29, č. 26, s. 8425-8434.
- [18] *Elektronový mikroskop*. [online]. 2007, poslední revize 15. 08. 2007. [cit. 2007-08-19]. Dostupné z: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Mikroskop>>
- [19] Li, H. et al. A Scanning Electron Microscopy Study on the Morphologies of Isotactic Polypropylene Induced by Its Own Fibers, *Macromolecules*. 2004, Roč. 37, s. 2847-2853.
- [20] Hobbs, J. K. – Miles, M. J. Direct Observation of Polyethylene Shish-Kebab Crystallization Using in-Situ Atomic Force Microscopy. *Macromolecules*, 2001, Roč. 34, č. 3, s. 353-355
- [21] Li, L. et al. Direct Observation of Growth of Lamellae and Spherulites of a Semicrystalline Polymer by AFM, *Macromolecules*, 2001, Roč. 34, č. 2, s. 316-325
- [22] Schonherr, H., Waymouth, R. M., Frank, C. W. Nucleation and Crystallization of Low-Crystallinity Polypropylene Followed in Situ by Hot Stage Atomic Force Microscopy, *Macromolecules*; 2003, Roč. 36, č. 7, s. 2412-2418
- [23] Ponížil P. – Procházka J. Polymer crystalization and Avrami equation. In: Ekinovic, S., Calvet, J.V., Yalcin, S., *Trends in the Development of Machinery and Associated Technology TMT 2006, 10th International Research/Expert Conference*. Lloret de Mar, Spain, 11-15 September 2006. Faculty of Mechanical Engineering, Zenica B&H, 2006, p. 349-352. ISBN 9958-617-30-7

- [24] Spáčil, O. *Stereologie polymerních materiálů*. Zlín, 2003. 55 s. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta Technologická Ústav fyziky a materiálového inženýrství. Vedoucí Diplomové práce Petr Ponížil.
- [25] Underwood, E. E., 1970. *Quantitative Stereology*. Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts, USA, 1970. 274 s.
- [26] Olšan, P. *Počítačová rekonstrukce prostorové makrostruktury sférolitů*. Zlín, 2002. 60 s. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta Technologická Ústav fyziky a materiálového inženýrství. Vedoucí Diplomové práce Petr Ponížil.
- [27] Čermák, R. *Rovinné teselace jako model růstu sférolitů*. Zlín, 2001. 92 s. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta Technologická Ústav fyziky a materiálového inženýrství. Vedoucí Diplomové práce Petr Ponížil.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

A	Plocha.
c, c', c''	Bezrozměrné konstanty.
$\Delta^2, \Delta_{\min}^2, \Delta_i$	Suma čtverců odchylek, Minimální suma čtverců odchylek, Odchylka od experimentu.
E_V, E_V', E_V''	Střední objem zrna, Střední plocha profilu, Střední délka tětiny
E_S	Střední plocha zrna.
E_W	Střední šířka zrna.
$f(x)$	Funkční hodnota.
g, m	Proměnné popisující parametr Avramiho rovnice n .
G, G_K, G_L, G_V	Gibbsova energie, Gibbsova energie krystalické fáze, Gibbsova energie kapalně fáze, Volná Gibbsova energie.
H, H_K, H_L	Entalpie, Entalpie krystalické fáze, Entalpie kapalně fáze.
i, i', i''	Prostorová intenzita, Plošná intenzita, Lineární intenzita.
K	Parametr Avramiho rovnice.
n	Parametr Avramiho rovnice.
PBP	Poissonův bodový proces.
PC	Polykarbonát, polykarbonáty.
PE, LDPE, HDPE	Polyethylen, Nízkohustotní polyethylen, Vysokohustotní polyethylen.
PMMA	Polymethylmetakrylát.
PS, iPS	Polystyren, isotaktický polystyren.
PP, iPP	Polypropylen, isotaktický polypropylen.
r	Regresní koeficient.
R^2	Čtverec korelačního koeficientu.
S, S_K, S_L	Entropie, Entropie krystalické fáze, Entropie kapalně fáze.

SAXS	Maloúhlý rozptyl rentgenového záření.
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie.
t, t_0	Čas, Čas počátku krystalizace (nukleace).
T, T_g, T_m	Teplota, Teplota skelného přechodu, Teplota tání.
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie.
V	Objem.
WAXS	Širokoúhlý rozptyl rentgenového záření.
X	Podíl zkrystalizované fáze vztažený na jednotku plochy.
y	Označení funkce.

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>obr. 1: obecný vzorec polypropylenu, převzato z [5]</i>	<i>12</i>
<i>obr. 2 ukázka konfigurací řetězce PP a – isotaktická, b – syndiotaktická, c – ataktická, převzato z [3]</i>	<i>13</i>
<i>obr. 3: teplotní závislost rychlosti krystalizace, převzato z [2].....</i>	<i>17</i>
<i>obr. 4: Snímek lomové plochy vzorku pořízený skenovacím elektronovým mikroskopem při 1500 násobném zvětšení. Černé kroužky ukazují místa, ve kterých jsou vidět sférolity.....</i>	<i>28</i>

SEZNAM TABULEK

<i>tab. 1 Střední hodnoty zrna a odpovídající intenzity</i>	<i>23</i>
<i>tab. 2: Plošný podíl sférolitické struktury vztažený na jednotku plochy. $T_c = 124$ °C, Cyklus 1, převzato z diplomové práce [24].</i>	<i>29</i>
<i>tab. 3: Plošný podíl sférolitické struktury vztažený na jednotku plochy. $T_c = 127$ °C, Cyklus 2, převzato z diplomové práce [24].</i>	<i>29</i>
<i>tab. 4: Legenda ke grafu 1. Tabulka zachycuje srovnání parametrů Avramiho rovnice s hodnotou korelačního koeficientu pro jednotlivé křivky.....</i>	<i>32</i>
<i>tab. 5: Prohledávané intervaly hodnot parametrů K, n, a t_0</i>	<i>35</i>
<i>tab. 6: srovnání hodnot parametru n získaných jednotlivými metodami</i>	<i>36</i>
<i>tab. 7: srovnání hodnot parametru K získaných jednotlivými metodami</i>	<i>36</i>
<i>tab. 8: srovnání hodnot parametru t_0 získaných jednotlivými metodami</i>	<i>37</i>
<i>tab. 9: srovnání hodnot Δ^2 získaných jednotlivými metodami</i>	<i>37</i>

SEZNAM GRAFŮ

graf 1: Ukázka vlivu hodnoty parametru t_0 na průběh funkce – linearizovaného tvaru Avramiho rovnice. K sestrojení závislosti byla použita fiktivní experimentální data (čas t a plošný podíl krystalické fáze X v čase) a fiktivní parametry K a n	32
graf 2: Závislost $\ln(\ln(1/(1-X)))$ proti $\ln(t-t_0)$ pro vzorek D sestrojená na základě experimentálních dat z diplomové práce [*6].	33
graf 3: Grafické znázornění závislosti $\ln(\ln(1/(1-X)))$ pro vzorek D s dosazeným parametrem $t_0 = -142s$, získaným metodou maximalizace r	33
graf 4: Linearizovaná Avramiho rovnice – srovnání experimentálních dat zjištěných Čermákem, dosazených s časem $t_0 = -142s$ s naším modelem maximalizace r pro vzorek D ($t_0 = -142s$, $K = 2,356 \cdot 10^{-9}$, $n = 3,18$)	38
graf 5: Linearizovaná Avramiho rovnice – srovnání experimentálních dat zjištěných Čermákem, dosazených s časem $t_0 = -55s$ s naším modelem minimalizace Δ^2 pro vzorek D ($t_0 = -55s$, $K = 2,811 \cdot 10^{-7}$, $n = 2,49$)	39
graf 6: Linearizovaná Avramiho rovnice – srovnání experimentálních dat Čermáka dosazených s časy $t_0 = -70s$ (Čermák), $t_0 = -142s$ (maximalizace r), $t_0 = -55s$ (minimalizace Δ^2) pro vzorek D	39

SEZNAM PŘÍLOH

- P I: obr. A: metoda maximalizace regresního koeficientu – zobrazení matice hodnot pro výpočet parametrů Avramiho rovnice.
- P II: obr. B: ukázka nastavení řešitele pro vzorek D.
- P III: Graf A: Avramiho křivka srovnání našich modelů s Čermákovým experimentem a modelem.

PŘÍLOHA P I: OBR. A: METODA MAXIMALIZACE REGRESNÍHO KOEFICIENTU – ZOBRAZENÍ MATICE HODNOT PRO VÝPOČET PARAMETRŮ AVRAMIHO ROVNICE



	A	B	C	D	N	O	P	Q	R	S	V	W
5												
6												
7												
8												
11												
15												
16												
17												
18												
19												
20												
21												
22												
23												
24												
25												
26												
27												

Čas snímání		2. Zlogaritmování						Tab. 5
(sec)	$\ln(\ln(1/(1-A)))$	$\ln(\ln(1/(1-B)))$	$\ln(\ln(1/(1-C)))$	$\ln(\ln(1/(1-D)))$	$\ln(\ln(1/(1-E)))$	$\ln(t - t_0)$		
0	-4,336	-5,296	-4,706	-4,066	-4,600	4,25		
60	-2,189	-2,749	-2,930	-3,078	-2,854	4,87		
120	-1,096	-1,461	-1,803	-2,250	-2,057	5,25		
180	-0,264	-1,072	-1,347	-1,581	-1,232	5,52		
240	0,191	-0,652	-0,991	-0,821	-0,824	5,74		
360	0,771	-0,017	-0,367	-0,060	-0,164	6,06		
480	1,023	0,476	0,247	0,592	0,415	6,31		
600	#NUM!	0,870	0,572	1,125	0,870	6,51		
720	#NUM!	1,264	1,065	1,550	1,091	6,67		

Vševětky:

Tab 3.: Poprvé zlogaritmované hodnoty 1-A, 1-B, 1-C, 1-D, 1-E upravené na tvar odpovídající levé straně rovnice (III), Tab 4.: Přirozený logaritmus hodnot z Tab. 3, Tab. 5.: hodnoty $\ln(t - t_0)$.

PŘÍLOHA P II: OBR. B: UKÁZKA NASTAVENÍ ŘEŠITELE PRO VZOREK D

B19 $\text{=LINREGRESE(R18:R26;W12:W20;1;1)}$

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1	ROVNICE	VÝZNAM SYMBOLŮ										
2	Avramiho rovnice:	t	čas									
3	$1-X=\exp(-k t^n)$	X	obj. zlomek kryst. fáze									
4	Upravená Avramiho rovnice:	K	konstanta K									
5	$1-X=\exp(-K(t-t_0)^n)$	n	konstanta n									
6		t_0	-70,00									
7		pozn.:	$t_0 < 0,01; -20,00 >$									
8												
9												
10												
11												
12												
13												
14												
15												
16												
17												
18												
19												
20												
21												
22												
23	VZOREK	n	K									
24	D	2,40770	4,36431E-07									
25												
26												

Tab. 1: Plošný podíl sféroblické struktury vztážený na jednotku plochy. $T_c = 12,4^\circ\text{C}$, Cyklus 1

Čas (sec)	Vzorek A	Vzorek B	Vzorek C	Vzorek D	Vzorek E
0	0,013	0,005	0,009	0,017	0,010
60	0,106	0,062	0,062	0,046	0,066
120	0,284	0,207	0,162	0,100	0,120
180	0,536	0,290	0,229	0,186	0,253
240	0,702	0,406	0,310	0,366	0,366

Parametry Řešitele

Nastavit buňku:

Rovno: Max Min Hodnota:

Měněné buňky:

Omezující podmínka:

**PŘÍLOHA P III: GRAF A: AVRAMIHO KŘIVKA SROVNÁNÍ NAŠICH MODELŮ S ČERMÁKOVÝM
EXPERIMENTEM A MODELEM**

