



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA CHEMICKÁ**

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ**

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**KINETIKA NEIZOTERMICKÉ KRYSTALIZACE  
POLYLAKTIDU S PŘÍDAVKEM VYBRANÝCH ČINIDEL**

KINETICS OF NON-ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION OF POLYLACTIDE WITH SELECTED  
AGENTS

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

Bc. Ľuboš Červený

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

Ing. Radka Bálková, Ph.D.

BRNO 2021

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1581/2020 Akademický rok: 2020/21  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Student: **Bc. Ľuboš Červený**  
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Vedoucí práce: **Ing. Radka Bálková, Ph.D.**

### Název diplomové práce:

Kinetika neizotermické krystalizace polylaktidu s přídavkem vybraných činidel

### Zadání diplomové práce:

Na kalorimetru provést neizotermickou krystalizaci komerčního typu polylaktidu s přídavkem činidel za účelem podpory či změny jeho krystalizace; vybrat vhodný/é model/y a na jeho/jejich základě vyhodnotit kinetiku neizotermické krystalizace; odkrýt a na optickém mikroskopu zobrazit nově vzniklou nadmolekulární strukturu.

### Termín odevzdání diplomové práce: 28.5.2021:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

-----  
Bc. Ľuboš Červený  
student(ka)

-----  
Ing. Radka Bálková, Ph.D.  
vedoucí práce

-----  
doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2021

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

## ABSTRAKT

Cílem předložené diplomové práce je studium kinetiky neizotermické krystalizace polylaktidu (PLA) s vybranými činidly (1 %) a pozorování vznikající krystalické struktury pod polarizačním optickým mikroskopem. Činidly byl mastek, směs organických solí s přídavkem amorfního SiO<sub>2</sub> (HPN 68L) a stearátu zinečnatého (HPN 20E) a LAK-301 (draselná sůl 5-dimetylsulfoisofthalátu), který představuje nukleační činidlo vyvinuté pro PLA. Jako reference sloužila matrice PLA. Neizotermická krystalizace probíhala na diferenčním kompenzačním kalorimetru při rychlostech chlazení ( $\phi$ ) 0,3; 0,5; 0,7; 1; 1,5; 2 °C/min. Krystalický podíl ( $X_c$ ) PLA byl po neizotermické krystalizaci vyhodnocený z rentgenové difrakční analýzy a nadmolekulární struktura byla po chemickém degradativním leptu zobrazena pomocí konfokálního laserového rastrovacího mikroskopu. Metodou Jeziorny a Mo byla vyhodnocena kinetika krystalizace a dle metody Friedmann byla stanovena aktivační energie krystalizace. Všechny připravené materiály byly amorfni ( $X_c < 2\%$ ), činidla tedy při rychlém chlazení nepodporovala krystalizaci. Jako nukleačně aktivní však byla do určité míry všechna činidla při pomalém chlazení, nejvíce pak LAK-301 a mastek ( $X_c \geq 40\%$  pro  $\phi$  do 1,5 °C/min). U činidla LAK-301 však  $X_c$  klesl na 30 % již při  $\phi = 2$  °C/min a lze předpokládat, že s rostoucí  $\phi$  bude jeho nukleační aktivita klesat. U všech vzorků byla pozorována sférolitická struktura PLA, ovšem počet a velikost sférolitů klesal s rostoucí  $\phi$  a vzhled se měnil dle typu činidla. Oba kinetické modely se ukázaly jako nevhodné pro materiály s nízkým  $X_c$  a pro nejvyšší  $\phi$ , protože zde se již rychlost krystalizace neměnila, byť  $X_c$  klesal. Metodou Jeziorny bylo možné vyhodnotit kinetiku pouze pro relativní krystalinitu 29–50 % a u metody Mo nebylo možné vyhodnotit data pro nejvyšší  $\phi$  u vzorků matrice PLA a vzorku s HPN 68L. Nejnižší aktivační energii vykázal vzorek s LAK-301 a HPN 68L.

## KLÍČOVÁ SLOVA

Kyselina polymléčná, nukleační činidla, kinetika neizotermické krystalizace, krystalický podíl, diferenční kompenzační kalorimetrie, optická polarizační a konfokální laserová mikroskopie, širokoúhlý rozptyl rentgenového záření

## ABSTRACT

The aim of submitted diploma thesis is the study of non-isothermal crystallization kinetics of polylactide (PLA) with selected agents (1 %) and observation of the emerging crystalline structure under polarizing optical microscope. The agents were talc, a mixture of organic salts with the addition of amorphous SiO<sub>2</sub> (HPN 68L) and zinc stearate (HPN 20E) and LAK-301 (potassium salt of 5-dimethylsulfoisophthalate), which is a nucleating agent developer for PLA. The PLA matrix served as a reference. Non-isothermal crystallization took place on a differential scanning calorimeter at cooling rates ( $\phi$ ) 0,3; 0,5; 0,7; 1; 1,5; 2 °C/min. After non-isothermal crystallization, the crystalline fraction ( $X_c$ ) of PLA was evaluated from X-ray diffraction analysis, and the supramolecular structure was observed after chemical degradative etching using confocal laser scanning microscope. The crystallization kinetics were evaluated by the methods of Jeziorny and Mo and the activation energy of the crystallization was determined according to the Friedmann method. All prepared materials were amorphous ( $X_c < 2$  %), so the agents did not promote crystallization under fast  $\phi$ . However, to a certain extent, all agents were nucleating active under slow  $\phi$ , most notably LAK-301 and talc ( $X_c > 40$  % for  $\phi$  up to 1,5 °C/min). However, for LAK-301,  $X_c$  decreased to 30 % already at the  $\phi = 2$  °C/min and it can be assumed that with increasing  $\phi$  its nucleation activity will decrease. A spherulitic structure was observed in all samples, but the number and size of spherulites decreased with increasing  $\phi$  and the appearance varied according to the type of agent. Both kinetic models proved to be unsuitable for materials with low  $X_c$  and for the highest  $\phi$ , because the rate of crystallization did not change. With the Jeziorny method, it was possible to evaluate the kinetics only for the relative crystallinity  $X_t = 29$ –50 % and with the Mo method it was not possible to evaluate the data for the highest  $\phi$  for PLA matrix and sample with HPN 68L. The samples with LAK-301 and HPN 68L showed the lowest activation energy.

## KEYWORDS

Polylactic acid, nucleating agents, kinetics of non-isothermal crystallization, crystalline fraction, differential scanning calorimetry, optical polarization and confocal laser microscopy, wide-angle X-ray scattering



Citace tištěné práce:

ČERVENÝ, Luboš. *Kinetika neizotermické krystalizace polylaktidu s přidavkem vybraných činidel*. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/131299>.

Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů.  
Vedoucí práce Radka Bálková.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma Kinetika neizotermické krystalizace polyaktidu s přídatkem vybraných činidel jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne 24. 5. 2021

.....  
(podpis autora)

## PODĚKOVÁNÍ

Rád by som touto cestou poďakoval predovšetkým vedúcej mojej diplomovej práce pani Ing. Radke Bálkovej, Ph.D. za jej vysoko odbornú pomoc, cenné rady a ľudský prístup pri riešení zložitej problematiky tejto práce. Ďakujem jej za trpezlivosť a tie niekoľkohodinové konzultácie, vďaka ktorým bolo možné doviest' túto prácu do konca.

Ďalej by som sa rád poďakoval celej Fakulte chemickej VUT v Brně za to, že s tímom skvelých ľudí vytvorila priestor pre rast mojej odbornej aj osobnostnej stránky, dala mi cenné vedomosti, skúsenosti a v neposlednom rade skvelé zážitky a priateľstvá, s ľuďmi ktorých som tu spoznal.

## Obsah

Úvod	9
<b>1 Teoretická část</b>	<b>10</b>
<b>1.1 Kyselina polymléčná</b>	<b>10</b>
1.1.1 Výroba PLA	11
<b>1.2 Technologie zpracování PLA</b>	<b>13</b>
<b>1.3 Krystalizace PLA</b>	<b>13</b>
1.3.1 Izotermická krystalizace	14
1.3.2 Neizotermická krystalizace	14
<b>1.4 Morfologie a krystalické fáze PLA</b>	<b>15</b>
<b>1.5 Teoretické modely zabývající se kinetikou neizotermické krystalizace</b>	<b>17</b>
1.5.1 Metoda Jeziorny	18
1.5.2 Metoda Ozawa	19
1.5.3 Metoda Mo	19
1.5.4 Metoda Zaibicki	20
1.5.5 Teorie pro stanovení aktivační energie neizotermické krystalizace	21
<b>1.6 Nukleační činidla a jejich vliv na strukturu semikrystalických polymerů</b>	<b>22</b>
1.6.1 Nukleační činidla pro PLA	23
<b>1.7 Techniky charakterizace</b>	<b>24</b>
1.7.1 Diferenční kompenzační kalorimetrie	24
1.7.2 Krystalizace PLA pomocí DSC	25
1.7.3 Rentgenová difrakční analýza	26
1.7.4 Polarizační optická mikroskopie	27
1.7.5 Laserová konfokální rastrovací mikroskopie	27
<b>2 Cíl práce</b>	<b>29</b>
<b>3 Experimentální část</b>	<b>30</b>
<b>3.1 Materiál</b>	<b>30</b>
<b>3.2 Experimentální metody</b>	<b>30</b>
3.2.1 Diferenční kompenzační kalorimetrie	30

3.2.2	Rentgenová difrakční analýza .....	31
3.2.3	Konfokální laserová mikroskopie .....	31
3.2.4	Polarizační optický mikroskop .....	32
<b>4</b>	<b>Výsledky a diskuze</b> .....	<b>33</b>
<b>4.1</b>	<b>Morfologie vstupního materiálu.....</b>	<b>33</b>
<b>4.2</b>	<b>Morfologie vzniklá během neizotermické krystalizace .....</b>	<b>36</b>
4.2.1	Z nepřímých metod pozorování .....	36
4.2.2	Z přímých metod pozorování – polarizační optický mikroskop .....	40
4.2.3	Z přímých metod pozorování – rastrovací konfokální laserový mikroskop	48
<b>4.3</b>	<b>Kinetika neizotermické krystalizace .....</b>	<b>56</b>
4.3.1	Metoda Jeziorny .....	56
4.3.2	Metoda Mo .....	62
4.3.3	Vyhodnocení aktivační energie .....	66
<b>5</b>	<b>Závěr</b> .....	<b>70</b>
	<b>Seznam symbolů, veličin a zkratk</b> .....	<b>70</b>
	<b>Seznam použitých zdrojů</b> .....	<b>74</b>

## ÚVOD

Současná společensko-ekologická situace vyvíjí v globálním měřítku stále větší tlak pro zavedení ekologicky přijatelnějších variant materiálů jako náhradu polymerů získávaných z ropy. Zájem o použití biologicky odbouratelných polymerů je již nyní obrovský a s předsevzetími Evropské Unie ohledně uhlíkové neutrality se tento zájem bude ještě zvyšovat. Mezi množstvím komerčně dostupných biologicky odbouratelných polymerů je kyselina polymléčná (PLA) jednou z nejpřijatelnějších variant. Je to polyester, který má svůj původ v plodinách obsahujících vysoké množství škrobu, jako např. kukuřice, pšenice, brambory apod. [1]. Jeho hlavní nevýhodou je pomalá rychlost krystalizace, která omezuje jeho použití v širokém spektru aplikací [2]. Tudíž je velice žádoucí dosáhnout zlepšení v krystalizačních schopnostech PLA a zrychlit jeho krystalizaci.

Tato diplomová práce je jednou z prací, zabývajících se kinetikou neizotermické krystalizace, která má největší význam pro technologie zpracování PLA (především vysoké rychlosti chlazení), a morfologií vzniklé krystalické struktury PLA, která řídí konečné vlastnosti. Vzorky byly vyrobené z komerčního granulátu PLA a přidány byly čtyři typy činidel v množství 1 % s cílem urychlit rychlost krystalizace PLA a navýšit její krystalický podíl. Činidly byl mastek (Luzenac A3), směs organických solí s přídavkem amorfního  $\text{SiO}_2$  (HPN 68L) a stearátu zinečnatého (HPN 20E) a LAK-301 (draselná sůl 5-dimetylsulfoisofthalátu) speciálně vyvinutý jako nukleační činidlo pro PLA.

Neizotermická krystalizace byla provedena na diferenčním kompenzačním kalorimetru při rychlostech chlazení 0,3; 0,5; 0,7; 1,0; 1,5 a 2 °C/min a in-situ pozorovaná pod polarizačním optickým mikroskopem ve vyhřívaném stolku. Krystalický podíl PLA byl po neizotermické krystalizaci vyhodnocený z rentgenové difrakční analýzy a nadmolekulární struktura byla po chemickém degradativním leptu zobrazena pomocí konfokálního laserového rastrovacího mikroskopu. Pro vyhodnocení kinetiky neizotermické krystalizace byly vybrány metody dle Jeziorny a Mo, které se běžně používají pro popis neizotermické krystalizace semikrystalických polymerů, a dle metody Friedmann byla stanovena aktivační energie krystalizace.

V teoretické části jsou popsány vlastnosti PLA, její výroba, technologie zpracování, krystalizační schopnost a morfologie. Teoretická část se dále zaměřuje na přehled teoretických modelů používaných pro popis kinetiky krystalizace semikrystalických polymerů a jejich aktivační energie. Nakonec jsou popsány metody používané při popisu kinetiky krystalizace semikrystalických polymerů a vzniklé nadmolekulární struktury. Jedná se o diferenční kompenzační kalorimetrii, širokoúhlovou rentgenovou difrakční analýzu, polarizační optickou a konfokální laserovou rastrovací mikroskopii. V experimentální části jsou představeny všechny použité materiály a příprava vzorků pro měření včetně podmínek. V kapitole výsledky a diskuze jsou prezentována data z jednotlivých metod a ze dvou kinetických modelů (dle Jeziorny a Mo) včetně aktivační energie krystalizace (metoda Friedman).

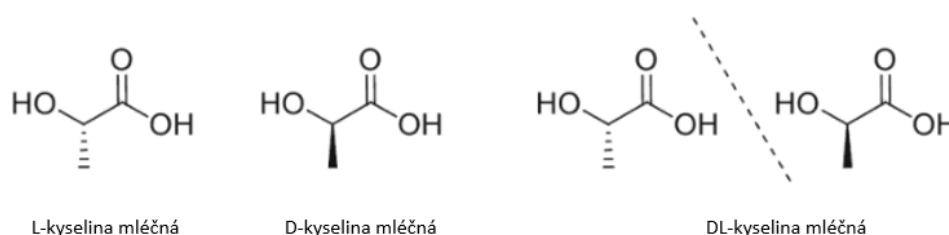
# 1 TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1 Kyselina polymléčná

Kyselina polymléčná (PLA) je kompostovatelný, termoplastický, semikrystalický polymer s vysokou houževnatostí, pevností v tahu a je získáván z obnovitelných zdrojů surovin jako např. škrob a cukr. Donedávna však bylo použití PLA omezeno zejména pro medicínské aplikace, a to z důvodu vysoké pořizovací ceny, nedostupnosti a limitované molekulové hmotnosti. [2]

PLA řadíme do skupiny alifatických polyesterů derivovaných z  $\alpha$ -hydroxy kyselin. Monomerní jednotkou PLA je kyselina mléčná neboli 2-hydroxypropanová kyselina. PLA se může vyskytovat ve třech opticky aktivních formách (obrázek 1) [3]:

- PLLA: L-isomer kyseliny mléčné představuje nejběžnější přírodní formu polylaktidu
- PDLA: D-isomer
- PDLLA: nazývaný také mezo-laktid nebo stereokomplex, je tvořen L- i D- formou v různém poměru



**Obr. 1:** Struktura L-, D- a DL- kyseliny mléčné [3].

Ekvimolární směsí L- a D- laktidů je možné získat tzv. racemický laktid (Rac-laktid). V tabulce 1 jsou porovnány teploty tání ( $T_m$ ) jednotlivých forem PLA [3].

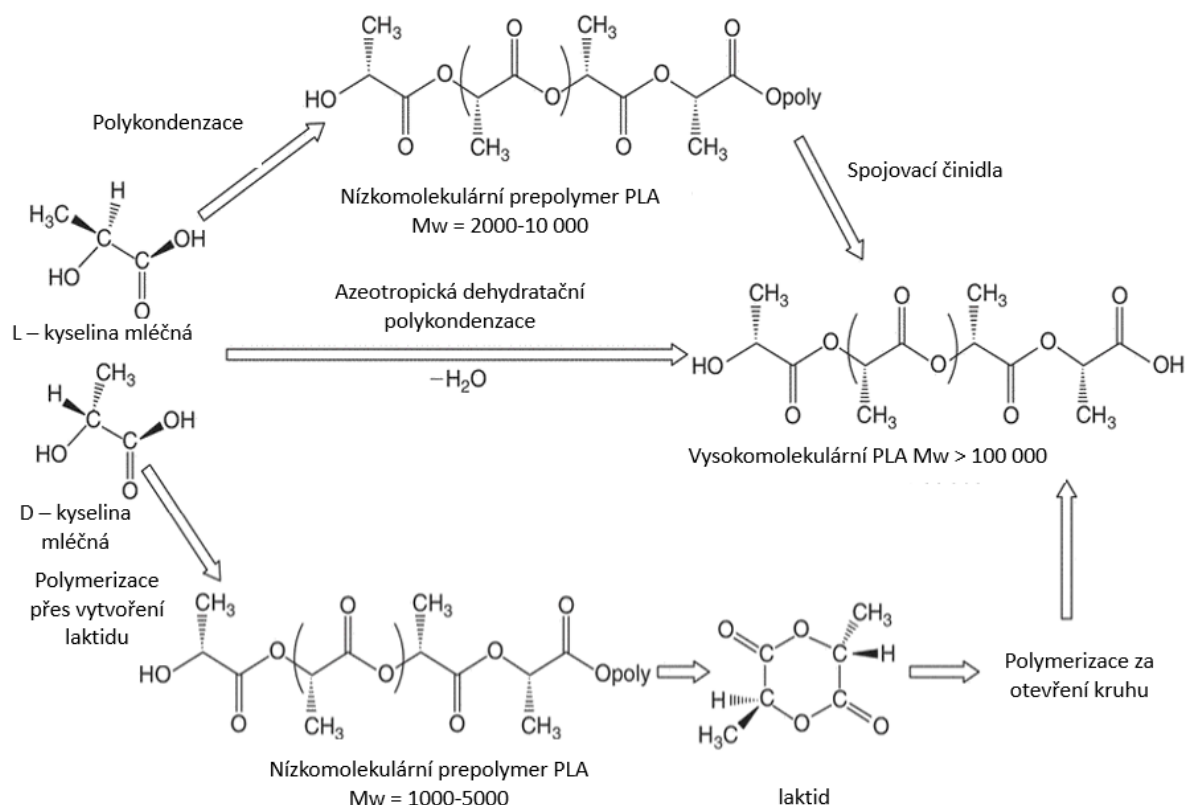
**Tabulka 1:** Teplota tání laktidů [3]

Typ laktidu	$T_m$ [°C]
L-laktid	95–98
D-laktid	95–98
Meso-laktid	53–54
Rac-laktid	122–126

V závislosti od různého zastoupení výše uvedených enantiomerů jsou k dispozici materiály s rozdílnými vlastnostmi. PLA vykazuje dobré optické, mechanické a fyzikální vlastnosti v porovnání s jinými plasty vyrobenými z ropy [4].

### 1.1.1 Výroba PLA

Způsob syntézy PLA vede přes tři cesty (obrázek 2). První je přímou kondenzací kyseliny mléčné za vzniku křehkého polymeru s nízkou molekulovou hmotností (MW), který je bez přísad prodlužujících řetězec takřka nepoužitelný. Druhou cestou je azeotropická dehydratační kondenzace kyseliny mléčné, která dává PLA o vysoké MW bez přísad prodlužujících řetězec. Třetí a hlavní procesní cestou je polymerizace za otevření kruhu (ROP, z angl. Ring Opening Polymerization –) kyseliny mléčné [5, 6]



**Obr. 2:** Schémata reakčních cest při výrobě PLA [6].

- Polymerizace přímou kondenzací je nejlevnějším způsobem výroby PLA ale zároveň nejsložitějším pro zajištění správné hodnoty MW. Z toho důvodu je nezbytná účast prodlužovače řetězců pro její zvýšení, a to díky reakci s hydroxylovou nebo karboxylovou koncovou skupinou PLA. Tato aditivace je však na úkor zvýšení ceny a komplexity celého procesu výroby, na druhou stranu je potřebné množství prodlužovačů malé a dovoluje zpracování v tavenině bez nutnosti zapojení dalšího výrobního procesu. Jednou z hlavních nevýhod je, že finální polymer může být kontaminován nezreagovanými prodlužovači,

oligomery a reziduálními kovovými nečistotám z katalýzy, které mohou vést ke snížení biodegradability materiálu [7].

- Azeotropická kondenzace je polymerizační metoda používaná s cílem získání velice dlouhých řetězců bez nutnosti použití extendérů a jiných aditiv. V roce 1995 Mitsui Toatsu Chemicals Company (Japonsko) polymerizovalo poly-DL-mléčnou kyselinu (PDLLA) za použití přímé polykondenzace v roztoku. V reaktoru byly smíchány kyselina mléčná a katalyzátory, které byly azeotropicky dehydratovány v refluxu za účasti aprotického rozpouštědla s vysokým bodem varu pod redukční tlakovou destilací mléčné kyseliny po dobu 2–3 hodin za teploty 130 °C. Následně byli rozpouštědlo a voda odpařeny při 130 °C a dehydratace pokračovala po dobu 20–40 h, dokud obsah vody neklesl pod 3 ppm v rozpouštědle. Výsledný produkt vykazuje hodnotu MW kolem  $3 \cdot 10^5$  g/mol [8].

Tento druh polymerizace dává nemalé množství katalytických nečistot z důvodu vysoké koncentrace nutné k dosažení potřebné reakční rychlosti. Během zpracování to může vést k degradaci (hydrolýza). Přítomnost toxických katalyzátorů může být fatální pro použití v biomedicínských aplikacích ale jejich obsah lze regulovat až na pár ppm. [8, 9]

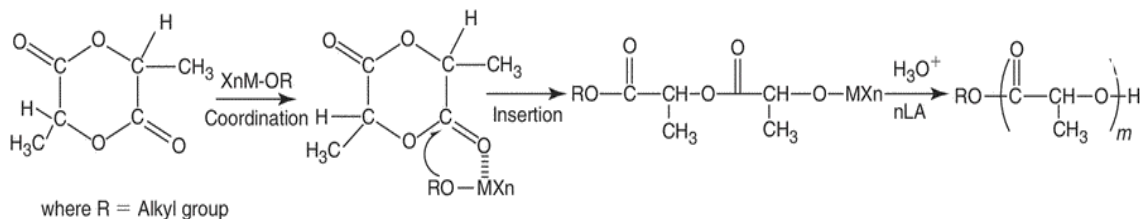
- Polymerizace laktidu za otevření kruhu byla prvně demonstrována v roce 1932 firmou Carothers ale vysokomolekulární PLA byl tímto způsobem syntetizován až v roce 1954 firmou DuPont. Polymerizaci lze provádět několika různými metodami, z nichž nejčastějšími jsou polymerizace suspenzní, přes roztok nebo taveninu. Probíhající mechanismus může být intový (aniontový nebo kationtový) nebo koordinační, v závislosti od katalýzy. Rozhodující vliv na enantiomerickou čistotu a stavbu řetězců výsledných makromolekul laktidu má racemizace a rozsah transesterifikace v homo nebo kopolymeraci. Jediným kationtovým iniciátorem známým pro polymeraci laktidu je trifluorometan sulfonová kyselina a její metylový ester.

Aniontová polymerizace laktidu probíhá nukleofilní reakcí karbonylové skupiny s aniontem a následujícím štěpením vazby acyl-kyslík, která vede k produkci alkoxidové koncové skupiny a ta se propaguje. Obvykle jsou jak kationtová, tak aniontová ROP prováděny ve vysoce čistých rozpouštědlech, ačkoli vykazují vysokou reaktivitu; jsou náchylné k racemizaci, transesterifikaci a vysokému znečištění. Pro průmysl a komerční využití je preferována polymerizace v roztoku v tavenině s nízkými obsahy netoxických katalyzátorů. V této oblasti byly provedeny rozsáhlé studie o použití méně reaktivních kovových karboxylátů, oxidů a alkoxidů, a bylo zjištěno, že PLA s vysokou MW lze snadno získat v přítomnosti kovové sloučeniny cínu, zinku, železa a hliníku. Výzkumy vedli k širokému použití sloučenin cínu, zejména oktoát cínatý (2-etylhexanoát cínatý) jako katalyzátoru při syntéze PLA. Jeho předností jsou hlavně jeho vysoká katalytická účinnost, nízká toxicita, schválení pro potravinářství a medicínské aplikace, a schopnost dávat vysoké MW s nízkou racemizací. Díky zkoumání mechanismů polymerizace pomocí oktoátu cínatého je konstatováno, že tato ROP je ve skutečnosti iniciována ze sloučenin



obsahujících hydroxylové skupiny, jako je voda a alkoholy. Celkový mechanismus reakce je koordinační a vyskytuje se ve dvou krocích a je zobrazen na obrázku 3.

Bylo zjištěno, že výtěžek polymerizace a transesterifikační účinek jsou ovlivněny různými parametry, jako například polymerační čas a teplota, poměr monomer/katalyzátor a typ katalyzátoru. Vlivy mezi časem a teplotou jsou velmi důležité z hlediska omezení degradačních reakcí, které ovlivňují výslednou MW PLA a reakční kinetiku. Množství OH nečistot rovněž ovlivňuje výslednou délku řetězců [7].



**Obr. 3:** Mechanismus koordinační polymerizace [7].

## 1.2 Technologie zpracování PLA

Polylaktid je všestranný biodegradabilní polymer, který může být využit při výrobě širokého spektra výrobků. Výhodou je, že polymer může být zpracováván za použití konvenční produkční infrastruktury pro zpracování termoplastů s minimální modifikací technologií a zařízení. Z enviromentálního pohledu je kompostovatelnost PLA velkou výhodou, která se může uplatnit v aplikacích, kde konvenční plastové výrobky nejdou recyklovat, znovu používat ani nijak opravovat.

PLA je dodáván většinou ve formě granulátu, a tudíž ho lze zpracovávat dostupnými zařízeními pro zpracování termoplastů jako např. vstřikolisy, lisy, zvláknovací hlavice nebo vyfukovací zařízení apod. Před samotným zpracováním musí být materiál z PLA dostatečně vysušen, aby se zabránilo hydrolyze (snížení MW), což by negativně pozměnilo výsledné fyzikální vlastnosti výrobků. Jeden z nejdůležitějších dodavatelů PLA, Natureworks LLC, doporučuje sušení do 250 ppm (0,025 %) vlhkostního obsahu nebo méně před samotnou extruzí. Tyto hodnoty se s typem zpracování liší a jsou stanovovány výrobcem v materiálových listech [10].

## 1.3 Krystalizace PLA

V současné době se hledají způsoby, jak PLA převést na krystalickou formu při běžných výrobních podmínkách. Vlastnosti PLA závisí zejména na jeho stupni krystalinity. V praxi je pro mnoho aplikací důležitým omezením špatná rozměrová stabilita plně amorfního PLA, protože jeho teplota skelného přechodu ( $T_g$ ) je kolem nebo pod 60 °C. Nízká hodnota  $T_g$  v porovnání s konkurenčními polyestery, např. polyethylen tereftalát s  $T_g = 80$  °C, PLA značně

omezuje. Hodnota skelného přechodu PLA je značně závislá na MW a optické čistotě polymeru. Pokud se nedosáhne vyššího podílu krystalické fáze, tak termická odolnost PLA zůstane relativně nízká. Z těchto důvodů má studie krystalizace PLA obrovský význam jak z akademického, tak z průmyslového hlediska [11, 12].

Na druhé straně, pokud je zájem pro maximalizaci biodegradabilitu PLA nebo uchování čirosti, může být užitečné poznat procesy limitující krystalizaci. Rychlost enzymatické degradace může být až sedmkrát zredukovaná pro vysoce krystalický PLA v porovnání s amorfním. [13]

Krystalizací PLA se ovlivňují také vlastnosti propustnosti membrán. Drieskens a kol. [14] prokázal, že pro krystalický PLA se koeficient propustnosti kyslíku a vodní páry snížil 3–4krát v porovnání s amorfním PLA. Tyto poznatky zdůrazňují význam studia krystalizace PLA.

Krystalinita ovlivňuje mnoho vlastností polymerů jako např. tvrdost, pevnost v tahu, houževnatost, modul pružnosti, bod tání aj. Proto při výběru polymeru pro danou aplikaci hraje krystalinita významnou roli. Krystalický podíl u PLLA se pohybuje kolem 37 %. Z důvodu stereoregulární mikrostruktury řetězce jsou opticky čisté PLA, PLLA a PDLA, semikrystalické polymery. Schopnost krystalizace PLA klesá se stereoregularitou řetězce a pod 43 % optické čistoty už krystalizace není možná [15].

### 1.3.1 Izotermická krystalizace

Izotermická krystalizace se dělí na dva typy mechanismů nukleace: termální a atermální. Při termální nukleaci (homogenní, náhodná) je tavenina ochlazená na teplotu krystalizace ( $T_c$ ), následně se po určité době vytvoří určitý počet zárodků, který však není konečný a s časem dál náhodně roste. Atermální nukleace (heterogenní, predeterminovaná) je proces, kdy vznikne určitý počet zárodků, který se ale na rozdíl od termální nukleace nemění. Koncentrace vzniklých zárodků ale i doba, po které začnou zárodky vznikat závisí u obou mechanismů na  $T_c$ , popř. přítomnosti nukleačních činidel. V praxi se zřídka uplatňuje jen jeden z těchto mechanismů. Za izotermních podmínek roste poloměr sférolitu s časem lineárně, rychlost růstu je tedy konstantní. Toto neplatí, je-li viskozita taveniny či roztoku nízká, anebo je stericky omezený difúzní přísun krystalizujícího materiálu. Teoretická analýza izotermických podmínek je relativně jednoduchá, z důvodu zanedbání problémů spojených s rychlostí chlazení nebo teplotními gradienty [16].

### 1.3.2 Neizotermická krystalizace

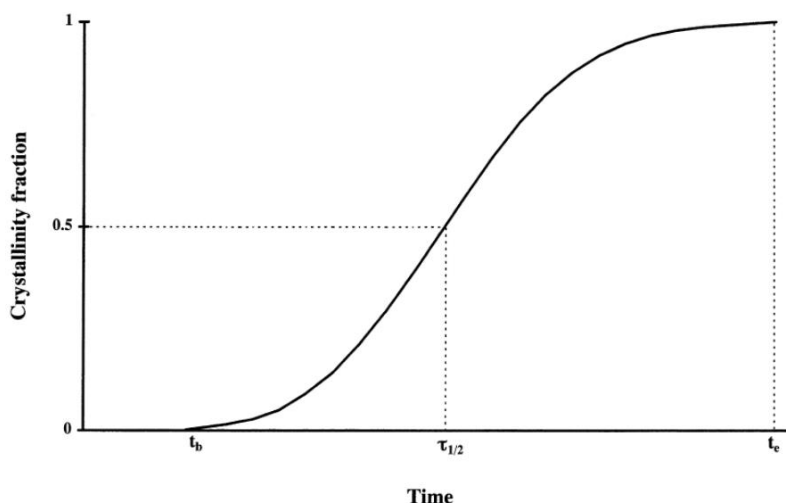
Ve všeobecnosti je studium krystalizace polymerů limitováno idealizovanými podmínkami měření, při kterých se vnější podmínky berou jako konstanty. V praxi se však externí podmínky mění kontinuálně, což činí neizotermickou krystalizaci mnohem komplexnější. Z těchto důvodů je na neizotermickou krystalizaci nahlíženo s větším zájmem, protože většina průmyslových procesů probíhá za neizotermických podmínek. Oproti izotermické krystalizaci obnáší neizotermická krystalizace komplikace spojené s přítomností další proměnné – času,

který musí být zahrnut ve všech teoretických řešeních. Obecně je neizotermická krystalizace doprovázena procesem nepřetržitého chlazení. Vztah teploty a času u neizotermické krystalizace může být definován vztahem rovnice 1, kde  $T_i$  je počáteční teplota a  $\Omega(t)$  je funkcí času [17]:

$$T(t) = T_i - \Omega(t) \quad (1)$$

V nejjednodušším případě je  $\Omega(t) = X_t$ , kde  $X = dT/dt$  je konstantní rychlost chlazení. Typickým příkladem výsledku měření krystalizačního procesu během chlazení z taveniny je křivka zobrazená na obrázku 4. Výsledná křivka dává možnost definovat několik parametrů [17]:

- počáteční čas krystalizace,  $t_b$ , zjištěný z průsečíku křivky s osou teploty,
- čas potřebný pro celkovou krystalizaci vzorku,  $t_e$ ,
- rozsah fázové přeměny,  $\Delta t = t_e - t_b$ ,
- poločas krystalizace,  $t_{1/2}$ .



**Obr. 4:** Křivka krystalické fáze jako funkce času při neizotermické krystalizaci [17].

#### 1.4 Morfologie a krystalické fáze PLA

Je dobře známo, že fyzikální, chemické a mechanické vlastnosti semikrystalických polymerů silně závisí na jejich morfologii, krystalické struktuře a stupni krystalizace, které jsou zase významně řízeny krystalizačním procesem během procesu tuhnutí. Pro PLA byla reportována různá krystalická struktura, jejíž formace závisí na krystalizačních podmínkách. Nejběžnější je  $\alpha$ -forma, která vzniká při běžné krystalizaci z taveniny a roztoku. Jako první ji zachytili De Santis a Kovacs [18] a studovali v dalších svých pracích. Zhang a kol. [19] uvedli mírně odlišnou krystalizační strukturu PLA označovanou jako  $\alpha'$ , která krystalizovala pod teplotou 120 °C. Její struktura je velice podobná struktuře  $\alpha$  s tím rozdílem, že  $\alpha'$  má volnější a méně

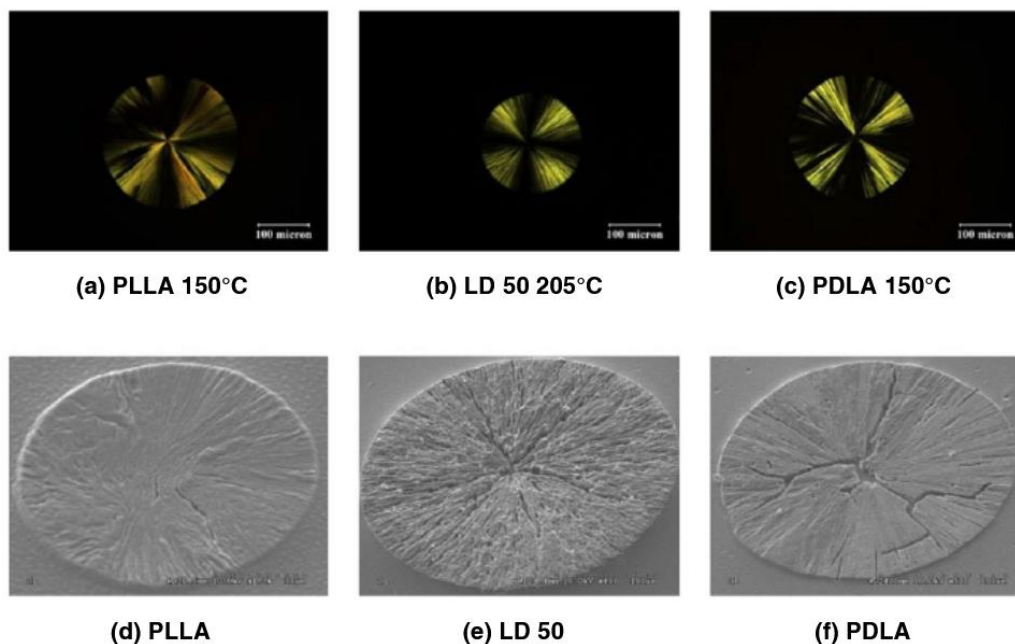
uspořádanou strukturu. Novější studie [20, 21] naznačují, že krystalická modifikace  $\alpha'$  se tvoří pouze při krystalizačních teplotách pod 100 °C, zatímco krystalizace při teplotách 100–120 °C vede ke koexistenci krystalických struktur  $\alpha'$  a  $\alpha$ . V důsledku svého uvolněnějšího řetězce a neuspořádané struktury vede krystalická modifikace  $\alpha'$  k nižšímu modulu a bariérovým vlastnostem membrán a k vyššímu prodloužení při přetržení ve srovnání s modifikací  $\alpha$  [22]. Eling a kol. [23] jako první pozorovali  $\beta$ -formu, která se vytváří roztažením  $\alpha$ -formy při vysokém poměru tažení a vysoké teplotě, jako například při tažení taveniny nebo vláken spředených v roztoku. Ve srovnání s modifikací  $\alpha$  je  $T_m$  struktury  $\beta$  asi o 10 °C nižší, což naznačuje, že forma  $\beta$  je tepelně méně stabilní [24]. Další krystalovou modifikaci, zvanou  $\gamma$ , pozoroval Puiggalié a kol. [25] v  $\gamma$ -formě, která byla získána epitaxní krystalizací PLA na hexamethylbenzenu, jsou v krystalové buňce antiparalelně orientovány dva řetězce. Enantiomerní řetězce PLLA a PDLA mohou kromě homokrystalizace společně kokrystalizovat a tvořit stereokomplex. Na rozdíl od homokrystalů PLLA nebo PDLA obsahuje stereokomplexní krystalická buňka jeden PLLA a jeden řetězec PDLA. Hlavní výhoda stereokomplexu z hlediska struktury vyplývá ze skutečnosti, že nejbližší sousedé kteréhokoli řetězce jsou z jiného polymerního řetězce [25].

Nejdůležitější charakteristikou stereokomplexů PLLA/PDLA je jejich neobvyklá tepelná stabilita. Stereokomplex PLA taje při teplotě 220 °C, přibližně 50 °C nad  $T_m$  homopolymerních krystalických fází. Toto zvýšení  $T_m$  nelze vysvětlit standardními vlastnostmi krystalických polymerů, jako je větší tloušťka lamel. Kromě toho požadavek, že sklady řetězců musí systematicky spojovat druhé nejbližší sousední kmeny, znamená delší a objemnější sklady než nehomochirální krystalické fáze. Odpovídající větší povrchová energie by měla snížit  $T_m$ . Tento jev však není pozorován, což naznačuje, že zvýšení teploty tání může být výsledkem pouze některých specifických interakcí uvnitř krystalové mřížky. Parametry krystalických fází jsou uvedeny v tabulce 2 [26].

**Tabulka 2:** *Vlastnosti krystalických fází PLA [7]*

Krystalická fáze	Krystalografický systém	Konformace řetězce	Parametry elementárního krystalitu [nm]		
			a	b	c
$\alpha$	Pseudo-ortorombrická	10 <sub>3</sub>	1,07	0,65	2,78
$\alpha'$	Ortorombrická	10 <sub>3</sub>	1,05	0,61	2,88
$\beta$	Ortorombrická	3 <sub>1</sub>	1,03	1,82	0,90
$\beta'$	Trigonální	3 <sub>1</sub>	1,05	1,05	0,88
$\gamma$	Ortorombrická	3 <sub>1</sub>	0,99	0,63	0,88
SC	Triklinická	3 <sub>1</sub>	0,92	0,92	0,87
SC	Triklinická	3 <sub>1</sub>	1,49	1,49	0,87

Obrázek 5 demonstruje sférolitickou strukturu homokrystalů PLLA a PDLA izotermicky krystalované při teplotě 150 °C a krystal stereokomplexu PLDA v poměru 50/50 izotermicky krystalizovaný při teplotě 205 °C, které pozoroval Shyr a kol. Pozorována byla struktura klasického Maltézského kříže u všech sférolitů. Po odleptání bylo zjištěno, že morfologie sférolitů homokrystalů a stereokomplexu jsou si velmi podobné, a že jsou složeny z vysoce orientovaných lamel [28].



**Obr. 5:** Polarizované fotografie sférolitů (a) PLLA a (c) PDLA (oba izotermicky krystalizovaly při 150 °C) a (b) stereokomplexu LD50 (izotermicky krystalizován při 205 °C); a fotografie SEM vyleptaných sférolitů (d) PLLA, (f) PDLA a (e) LD50 [28].

## 1.5 Teoretické modely zabývající se kinetikou neizotermické krystalizace

Jak již bylo zmíněno, vlastnosti semikrystalických polymerů jsou silně závislé na procesu zpracování a jejich termické historii. V praxi jsou semikrystalické polymery produkovány za neizotermických podmínek a krystalizační proces je komplikovanější a náchylný ke změnám. Z těchto důvodů se klade veliký důraz pro studium chování neizotermické krystalizace a její kinetika má významný vliv pro další směřování průmyslové produkce. Navrženo bylo několik metod pro posuzování a studium kinetiky neizotermické krystalizace. Většina z navržených metod vychází z Avramiho rovnice, která analyzuje celkovou rychlost krystalizace za izotermických podmínek. Avramiho rovnice umožňuje výpočet relativního krystalického podílu  $X_t$  jako funkci uplynulého času.

Obecný zápis Avramiho rovnice (rovnice č. 2) je [29, 30, 31]:

$$1 - X_t = \exp(-Zt^n), \quad (2)$$

kde  $X_t$  je relativní krystalický podíl v materiálu schopném krystalizace v čase  $t$ ,  $Z$  a  $n$  jsou konstanty typické pro danou morfologii a typ nukleace;  $Z$  je konstanta krystalizační rychlosti závislá na teplotě,  $n$  je Avramiho exponent obsahující informaci o nukleaci a geometrii růstu.

Interpretace exponentu  $n$  není jednoznačná a jeho stanovení může být komplikované různými faktory jako například objemové změny při transformaci fází, nedokončená krystalizace nebo rozdílné mechanismy probíhající během procesu krystalizace [32].

Jeziornyho [33], Ozawova [34] a Moova [35, 36] metoda vycházející z Avramiho teorie, jsou navrhované jako vhodné pro popis kinetiky neizotermické krystalizace. Tyto modely byly použity v různých systémech obsahující PLA. Shi a Dou [37] úspěšně dokázali, že Jeziornyho a Moova metoda dokáží popsat kinetiku neizotermické studené krystalizace směsi PLA/poly(butylem adipát-ko-tereftalát)/ošetřený uhlíčanem vápenatým. Huang a kol. [38] zjistil, že Jeziornyho, Ozawova a Moova metoda byly úspěšně aplikované na neizotermickou studenou krystalizaci kompozitu PLA plněného koloidní nanosilikou.

### 1.5.1 Metoda Jeziorny

V procese neizotermické krystalizace je rychlost chlazení ( $\phi$ ) nejdůležitějším faktorem, který nemůže být zanedbán. Jeziorny proto modifikoval Avramiho rovnici tím, že tuto rychlost přidal (rovnice č. 3) [33]:

$$\log[-\ln(1 - X_t)] = n \lg t + \log Z_t/\phi, \quad (3)$$

kde  $\log Z_t/\phi$  je modifikovaná konstanta rychlosti chlazení,  $X_t$  je relativní krystalický podíl v čase,  $n$  je Avramiho exponent.

Následující Zaibickiho koncept kinetické krystalinity, Jeziorny odvodil rovnicí (rovnice č. 4) pro výpočet kinetické krystalinity z dat neizotermické krystalizace:

$$Z = \int_{T_g}^{T_m} K'''(T) dT = \left(\frac{\pi}{\ln 2}\right) K_{max} \frac{D}{2}, \quad (4)$$

kde  $D$  je poloviční šířka píku krystalizace a  $K_{max}$  je hodnota  $K(T)$  při maximální rychlosti krystalizace. Z důvodu vlivu  $\phi$  musí být  $Z$  správně upraveno (rovnice č. 5), aby se získala kinetická krystalinita při jednotkové rychlosti chlazení,  $Z_c$  [33]:

$$Z_c = \frac{Z}{\phi} \quad (5)$$

### 1.5.2 Metoda Ozawa

Ozawa vysvětlil vliv  $\phi$  na dynamickou krystalizaci. Tuto metodu lze použít, když ke krystalizaci dochází při konstantní  $\phi$ . Podle teorie Ozawa lze stupeň přeměny při teplotě  $T$ ,  $X_t$ , vypočítat pomocí (rovnice č. 6) [34] :

$$-\ln[1 - X_t] = \frac{K(T)}{\phi^n}, \quad (6)$$

kde  $X_t$  je relativní krystalický podíl v čase,  $n$  je Avramiho exponent a  $K$  je funkcí podchlazování krystalizace.  $K$  ve vztahu k celkové krystalizační rychlosti přibližuje, jak rychle krystalizace probíhá. Dále můžeme zlogaritmováním obou stran rovnice č. 6 získat vztah (rovnice č. 7):

$$\log\{-\ln [1 - X_t]\} = \log K(T) - m \log \phi, \quad (7)$$

kde  $X_t$  reprezentuje relativní krystalinitu vzorku v čase při teplotě  $T$ ,  $\phi$  je rychlost chlazení nebo ohřevu,  $m$  je Ozawovův exponent a  $K$ , je kinetický parametr. Vynesením podmínek levé strany rovnice vůči  $\log \phi$  do grafu, by měla být výsledkem lineární závislost, sklon a průsečík odpovídají kinetickým parametrům  $m$  a  $K$ .

Nejpozoruhodnější vlastností Ozawovy metody je možnost porovnat výsledky krystalizace během kontinuálního chlazení s výsledky získanými za izotermických podmínek pomocí Avramiho rovnice. Protože toto zpracování vyžaduje hodnoty relativní krystalinity při dané teplotě pro různé  $\phi$ , může být teplotní rozsah, potřebný pro analýzu, velmi úzký. Předpoklad konstantní  $\phi$  může způsobit problémy při modelování vývoje krystalizace během zpracování polymeru [34].

Některé zdroje [37, 39, 40] ale uvádí, že Ozawova metoda není vhodná pro popis neizotermické studené krystalizace. Vysvětlením pro tyto nesrovnalosti je, že Ozawa ignoroval sekundární krystalizaci polymeru a závislost délky skladu na teplotě. Chování během sekundární krystalizace, které se objevuje v pozdním stádiu krystalizace, nakonec vede k nepřesnostem v Ozawově metodě. López a Wilkens [41] však tvrdili, že během chlazení by sekundární krystalizace neměla být přítomna, protože teplota se trvale snižuje.

### 1.5.3 Metoda Mo

Na základě rovnic Avrami a Ozawa, Liu, Mo a kol. [35, 36] navrhli novou rovnici (rovnice č. 8) pro studium neizotermické krystalizace polymerů:

$$\log \phi = \log F(T) - \alpha \log t, \quad (8)$$

kde  $F(T) = [K(T)/Z_t]^{1/m}$ , což je funkcí  $\phi$  nebo ohřevu. Fyzikální význam  $F(T)$  je hodnota  $\phi$  nebo ohřevu, která potřebuje dosáhnout určitého  $X_t$  během jednotkového krystalizačního času. Jinými slovy, pro určitou hodnotu  $X_t$ , čím menší hodnota  $F(T)$ , tím rychlejší rychlosti krystalizace;  $\alpha$  je poměr exponentu Avrami a Ozawa.

Podle rovnice (8), při daném  $X_t$ , jsou do grafu vyneseny hodnoty  $\log\phi$  v závislosti na  $\log t$ . Výsledkem by měla být přímka, kde úsekem je  $\log F(T)$  a sklon představuje  $\alpha$ . Pokud je závislost lineární, je Moova metoda vhodná pro popis kinetiky neizotermické studené krystalizace a neizotermické krystalizace při chlazení z taveniny.

#### 1.5.4 Metoda Zaibicki

Při svém prvním pokusu modelovat dynamické tuhnutí polymerů Zaibicki [42] navrhl, že neizotermický proces je možné považovat za posloupnost izotermických kroků. Jeho navrhovaná rovnice je sériovým rozšířením Avramiho rovnice. V kvazi-statických podmínkách, za předpokladu, že nukleace a růst krystalů jsou řízeny pouze tepelnými mechanismy, že jejich časová závislost pochází ze změny vnějších podmínek, a že Avramiho exponent je konstantní během celého procesu, může být vyjádřena kinetika neizotermické krystalizace jako pozorovatelný poločas krystalizace ( $t_{1/2}$ ) jako funkce času a použitých vnějších podmínek. Pro závislost celkového objemu rostoucího krystalu  $E_t$  s časem, byla odvozena následující rovnice:

$$E_t = \ln 2 \int_0^t dt s t_{1/2}^{-n} + a_1 \int_0^t dt s t_{1/2} + a_2 \int_0^t dt s t_{1/2}^2 + a_3 \dots, \quad (9)$$

kde  $a_1, a_2, a_3 \dots a_n$  jsou sériové koeficienty,  $n$  je Avramiho exponent,  $s$  je čas potřebný pro nukleaci krystalů. Když se sériové koeficienty rovnají nule, rovnice se zjednoduší na tvar:

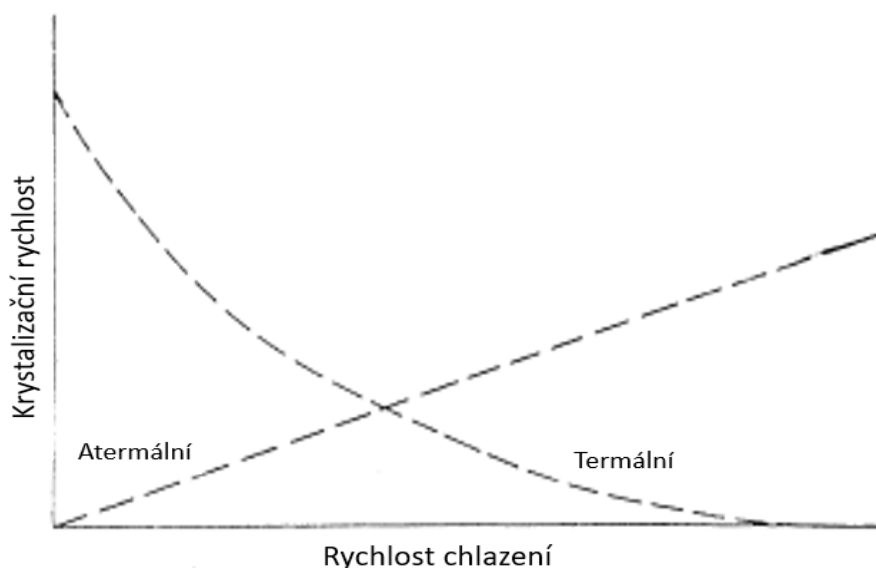
$$E(t) = \ln 2 \int_0^t dt s t_{1/2}^{-n} \quad (10)$$

Tato rovnice může být použita, když je poměr mezi nukleací a rychlostí růstu konstantní v čase, tudíž atermální nukleaci můžeme zanedbat (izokinetická aproximace). Po vypočtení  $E_t$  může být stupeň relativní krystalinity jako funkce času,  $X_t$ , vypočten dle rovnice č. 11:

$$X_t = 1 - \exp^{-E(t)} \quad (11)$$

Nevýhodou Ziabickiho teorie je, že ji lze použít pouze v rozsahu teplot, kde jsou k dispozici údaje o izotermické krystalizaci. Nedávno však představil Ziabicki [43, 44, 45] nový model pro analýzu dynamického tuhnutí polymerů. Ve srovnání s dřívějšími modely zahrnuje tento nový model i přechodné tepelné a atermální účinky. Relaxační účinky způsobují určité zpoždění se změnami vnějších podmínek, které zpomalují krystalizaci a ovlivňují část krystalizace řízenou tepelnou nukleací. Atermální účinky jsou místo toho úměrné rychlosti změny vnějších podmínek. Pokud je rychlost ochlazování relativně vysoká ve srovnání s relaxační dobou, zmenšení velikosti kritických jader v systému bez změny distribuce velikosti jader způsobí zrychlení transformace během ochlazování. Graf příspěvku tepelných a atermálních vlivů na rychlost krystalizace jako funkce rychlosti změny vnějších podmínek, je uveden na obrázku 6.





**Obr. 6:** Rychlost neizotermické krystalizace jako funkce rychlostí změn vnějších podmínek dle metody Zaibicki [43].

### 1.5.5 Teorie pro stanovení aktivační energie neizotermické krystalizace

Aktivační energie krystalizace ( $\Delta E$ ) je důležitým parametrem v procesu krystalizace. Je to bariéra, kterou je nutno překonat pro spuštění transportu segmentů polymerního řetězce na krystalický povrch. Jde o důležitý parametr pro odhad růstové schopnosti systému polymerních řetězců v průběhu krystalizace. Pro vyhodnocení aktivační energie neizotermické krystalizace může být použita Kissingerova metoda, která udává rovnici [46]:

$$\frac{d\left[\ln\left(\frac{\phi}{T_{cc}^2}\right)\right]}{d\left(\frac{1}{T_{cc}}\right)} = -\frac{\Delta E_{cc}}{R}, \quad (12)$$

kde  $T_{cc}$  přísluší teplotě píku krystalizace a  $R$  je univerzální plynová konstanta. Vynesením hodnot  $\ln(\phi/T_{cc}^2)$  na  $1/T_{cc}$  ze studené krystalizace se získá lineára a hodnota  $\Delta E_{cc}$  se získá z její směrnice.

Ačkoli je Kissingerova metoda často používána k vyhodnocení efektivní aktivační energetické bariéry neizotermické krystalizace tavenin polymerů, Vyazovkin a kol. [47] poukázali na to, že Kissingerova rovnice je neúčinná během procesu chlazení, protože Kissingerova rovnice neumožňuje, aby rychlost ochlazování byla záporná hodnota. V současné době jsou Friedmanova metoda [48] a metoda Vyazovkin [49, 50] dvě metody výpočtu aktivační energie krystalizace z taveniny ( $\Delta E_m$ ). Ve metodě Vyazovkin je důležitý parametr rovnovážné teploty tání ( $T_m^0$ ), který se ale mění s přidavkem aditiv či směsné složky.

Vhodnou metodou k vypočtu aktivační energie krystalizace je tedy Friendmanova metoda vyjádřena jako [49]:

$$\ln\left(\frac{dX}{dt}\right)_{x,i} = \text{constant} - \frac{\Delta E_m}{RT_x}, \quad (13)$$

kde  $dX/dt$  je okamžitá rychlost krystalizace jako funkce času,  $t$ , při dané konverzi  $X_t$ ,  $\Delta E_m$  je krystalizační aktivační energie v daném relativním krystalickém podílu  $X_t$ ,  $T_x$  je teplota při daném  $X_t$  při různých  $\phi$ .

Podle Friedmanovy metody jsou do grafu vyneseny hodnoty  $\ln(dX/dt)$  versus  $1/T_x$ . Hodnoty  $\Delta E_m$  lze vypočítat ze sklonů lineáry. Obecně,  $\Delta E_m$  představuje obtížnost nukleace krystalu a jeho růstu. Z toho plyne, že čím menší hodnota  $\Delta E_m$ , tím jednodušší krystalizace a tím pádem rychlejší rychlost krystalizace [48].

## 1.6 Nukleační činidla a jejich vliv na strukturu semikrystalických polymerů

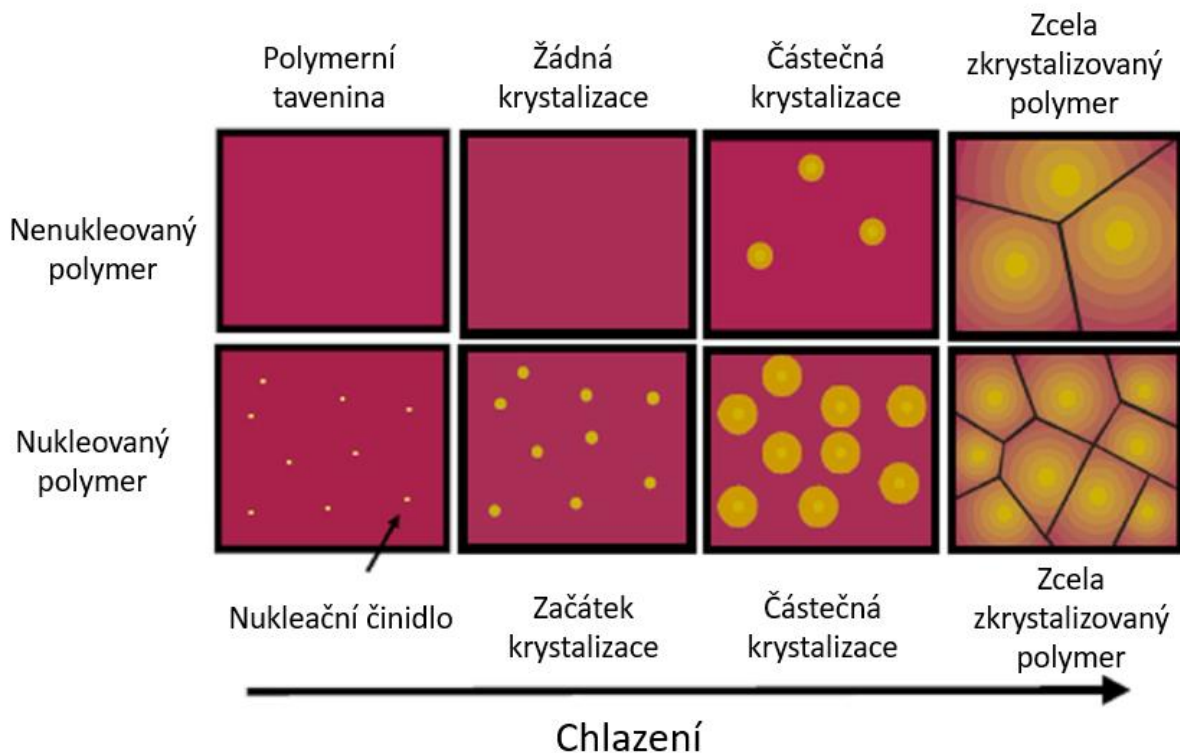
Nukleační činidla nalézají své uplatnění v semikrystalických polymerních systémech (hlavne polyolefiny), které krystalizují pomalu, protože zvyšují rychlost krystalizace. Tato aditiva zvyšují stupeň krystalinity, a tím pádem dochází ke zlepšení tuhosti a pevnosti. Nukleační činidla zvyšují nukleaci krystalů tím, že působí jako heterogenní nuklea. Je známo, že existence cizího povrchu v polymerní tavenině významně snižuje volnou energii pro formování kritických zárodků. Princip účinku nukleačních činidel je znázorněn na obrázku 7. Dosud však není zcela známa přesná korelace mezi typem polymeru a chemickou nebo fyzikální povahou nukleačního činidla [51].

Primárně jsou nukleační činidla používána v technologiích injekčního vstřikování. Nalézají také využití při vyfukování fólií, extruzi nebo termoformingu. Z důvodu urychlení krystalizace polymeru může být celkový čas cyklu výroby nebo zpracování zredukován, což vede ke zvýšení produkce a vyšší finanční efektivitě výroby.

Ve všeobecnosti se nukleační činidla dělí na fyzikální a chemická. Fyzikální činidla lze kategorizovat jako minerální, organická a minerálně-organické hybridy.

Organické sloučeniny, plní úlohu nukleačního činidla v polymeru, by měly splňovat několik základních parametrů [51, 52]:

- krystalická struktura nukleačního činidla by měla být podobná struktuře, kterou tvoří samotný polymer; zvyšující se kompatibilita krystalických struktur nukleačního činidla a polymeru napomáhá růstu krystalů,
- nukleační činidlo by nemělo být rozpustné v polymeru, pro který je určeno,
- $T_m$  nukleačního činidla musí být nad  $T_m$  polymeru,
- nukleační činidlo by neměla být těkavá látka, mělo by být inertní k okolnímu prostředí, kterému bude vystaveno (polymer, kyslík, vlhkost nebo jiná aditiva),
- pro správné fungování by nukleační činidlo mělo být v polymeru dobře dispergováno.



Obr. 7: Princip účinku nukleačních činidel na nukleaci a krystalizaci polymeru [53].

### 1.6.1 Nukleační činidla pro PLA

Ačkoli PLA má mnoho žádoucích vlastností, rychlost jeho krystalizace je ve srovnání s komerčními termoplasty extrémně pomalá. Nejjednodušší metodou, jak zvýšit celkový podíl krystalické fáze v PLA je aditivace nukleačními činidly. Jedním z nich může být ve vhodné koncentraci stereokomplex PLA ( $T_m$  vyšší jak PLLA nebo PDLA)

Brochu a kol. [54] uvedli, že PLA měl v přítomnosti stereokomplexu hustotu sférolitů vyšší a krystalická frakce homopolymeru byla větší než v čistém polymeru, což naznačuje nukleační účinek krystalů stereokomplexu; došli k závěru, že krystaly PLLA se mohou tvořit epitaxně na stereokomplexních lamelách. Pro PLLA byly jako nukleační činidla použity mastek a PDLA, přičemž nukleační účinek PLLA se zvyšoval v pořadí: PDLA/mastek > PDLA > mastek. Kolstad [55] zjistil, že přídavek 6 % mastku zvýšil hustotu nukleace 500krát. To vedlo k sedminásobnému snížení  $t_{1/2}$  při optimální  $T_c$ . V jiné studii [56] bylo hlášeno třicetipětinásobné snížení  $t_{1/2}$  s 1 % mastku. Ke a Sun [57] uvedli, že optimální  $T_c$  byla posunuta ze 100 °C na 120 °C v přítomnosti mastku s obsahem mastku 1 % a 2 % a při  $\phi$  do 80 °C/min byla  $T_c$  zvýšena o 2–3 °C. Další přidání poskytlo pouze další zvýšení  $T_c$  o 0,5 °C/% mastku, což naznačuje, že pro nukleaci je dostatečné relativně malé množství mastku.

Hexahydroftalát dilitný se také ukázal být účinným nukleačním činidlem při neizotermické krystalizaci PLA, přičemž rychlost krystalizace přídavkem 0,5 % byla rychlejší než u PLA s obsahem nukleačního činidla 0,2 % [56].

Synergickým účinkem působil  $\text{ZnO}_2$  a zinečnatá sůl kyseliny fenyfosfonové; celková krystalinita, rychlost krystalizace, hustota nukleace a počet sférolitů se zvýšila, zatímco doba krystalizace se snížila, což ukazuje na heterogenní nukleační vliv. Jako nukleační činidlo působil tetrametylen-dikarboxyl dibenzoyl-hydrazid (TMC-306; 0,05 %), který snížil  $t_{1/2}$  PLA z 26,06 min na 6,13 min. při  $T_c = 130$  °C; toto nukleační činidlo nemění mechanismus krystalizace, ale zvyšuje hustotu jader [58].

Krystalizaci PLA napomáhá m-PLLA, protože snižuje  $T_g$  a  $T_c$  a zvyšuje  $X_c$  (s přidavkem 1 % PLLA se rychlost krystalizace zvýšila více než 4krát).

Jako nukleační činidla byla sledována také celulósová vlákna, která zvýšila  $T_c$  a krystalinitu a zároveň snížila  $t_{1/2}$ ; dále  $\beta$ -cyklodextrin, a pyrrolidiniová sůl v množství až 2 % [56].

Ke zlepšení tepelných, mechanických a bariérových vlastností polymerů se zkoušel jííl, který u PLA způsobil zúžení píků studené krystalizace, což značí, že studená krystalizace proběhla rychleji. V jiné studii bylo zaznamenáno zvýšení rychlosti krystalizace přibližně o 50 % v přítomnosti 4 % organicky modifikovaného montmorillonitu [59].

Ve srovnání s mastkem je však jííl méně účinným nukleačním činidlem, protože snížení  $t_{1/2}$  je v izotermickém režimu mírné a není účinné pro vysoké rychlosti chlazení při neizotermické krystalizaci.

V posledních letech je předmětem rozsáhlého výzkumu škrob jakožto biopolymerní materiál a jeho směsi s jinými polymery. Účinek škrobu na krystalizaci PLA je však relativně malý. Poločas krystalizace byl přidavkem škrobu snížen ze 14 min na 1,8–3,2 min, a to u vzorků obsahujících 1–40 % škrobu, na rozdíl od mastku, u kterého 1 % přídavek snížil  $t_{1/2}$  na přibližně 0,4 min. Mastek Rovněž posunul optimální  $T_c$  přibližně o 15 °C výše ve srovnání s pouhými 5 °C pro škrob [57].

## 1.7 Techniky charakterizace

### 1.7.1 Diferenční kompenzační kalorimetrie

Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC) je efektivní analytický nástroj pro charakterizaci fyzikálních vlastností polymeru; umožňuje stanovení  $T_m$ ,  $T_c$ , odpovídající změny entalpie, určení skleněného přechodu a dalších jevů, které vykazují buď změny tepelné kapacity, nebo latentního tepla. Kalorimetrie zaujímá mezi jinými metodami zvláštní místo. Kromě své jednoduchosti a univerzálnosti mají energetické charakteristiky jasný fyzikální význam, i když někdy může být interpretace obtížná. Metoda DSC se ukázala jako velmi spolehlivá technika pro vyhodnocení tepelné kapacity při zvýšených teplotách v rozumně krátkém čase; umožňuje také studium kinetiky přechodů v širokém dynamickém rozsahu. Díky své jednoduchosti a snadnému použití je DSC široce používána ke studiu polymerních materiálů [60].

Existují dva základní typy kalorimetrů a to kalorimetr s tepelným tokem a s kompenzací výkonu. Měření je prováděno s referenčním vzorkem, kterým nejčastěji bývá prázdná pánvička, nebo pánvička naplněna inertním materiálem, např. výztuž u polymerních kompozitů. U kalorimetru s tepelným tokem jsou obě pánvičky spojeny tepelným mostem; pokud dojde při

ohřevu/chlazení k teplotním změnám, tak jsou tyto změny termočlánkem zaznamenány. U kalorimetru s kompenzací výkonu jsou vzorek a referenční pánvička samostatně v teplotně kontrolovaných celách z vysoce tepelně vodivého materiálu. Aktivní teplotní kontrola (kompenzace výkonu) je zapotřebí, aby se zajistily reprodukovatelné tepelné ztráty z cel do chladiče, které musí být nezávislé na veškerém teplu uvolněném nebo absorbovaném vzorkem. Měřenou veličinou je elektrický příkon, kterého je zapotřebí, aby se udržely isothermické podmínky v obou celách. Nejběžnějším režimem provozu kalorimetru je vytápění nebo chlazení konstantní rychlostí.

Primárním výsledkem DSC měření je graf rychlosti toku tepla jako funkce teploty, popřípadě času [60, 61].

### 1.7.2 Krystalizace PLA pomocí DSC

Krystalinita PLA je nejčastěji vyhodnocována metodou DSC, a to z tepla tání ( $\Delta H_m$ ):

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{93,1} \cdot 100\%, \quad (14)$$

kde  $\Delta H_c$  je teplo krystalizace a hodnota 93,1 J/g představuje teplo tání 100 % krystalického PLLA nebo PDLA [62].

V praxi, například během procesu injekčního vstřikování po rychlém zchlazení opticky čistého PLA z taveniny, bude výsledný PLA amorfní. Ovšem stejně jako PET má při opětovném zahřátí tendenci ke studené krystalizaci, znázorněné na obrázku 8. Rychlé chlazení z taveniny se na termogramu projevilo exotermickým píkem studené krystalizace při následujícím ohřevu, zatímco při pomalém chlazení nebyla studená krystalizace zaznamenána a vznikl polymer s daleko vyšší krystalinitou a menší entalpií krystalizace. Krystalizační vlastnosti PLA tedy závisí jak na jeho optické čistotě, tak na optimálních procesních parametrech a teplotním režimu [56].



**Obr. 8:** DSC termogramy rychle ochlazeného PLA vodou, nebo vzduchem (chlazené z 220 ° C na teplotu okolí za 5 min) a pomalé chlazení (chlazené z 220 ° C na teplotu okolí za 105 min). DSC sken prováděn při rychlosti ohřevu 10 ° C/min. Hodnoty převzaty od Sarusa a kol. [62].

### 1.7.3 Rentgenová difrakční analýza

Tato analýza se používá ke stanovení kvalitativního i kvantitativního mineralogického složení látek; vychází z interakce pravidelně uspořádaných atomů v krystalových mřížkách a rentgenového záření (RTG). Pokud je splněna Braggova podmínka, detekuje se difrakce RTG a z difraktogramů je možné na základě stanovené mezivírovinné vzdálenosti krystalickou látku identifikovat a naopak, ze stanovených mřížkových parametrů je možné zkoumat nové krystalografické struktury. Vlnová délka RTG je daná materiálem antikatody, nejčastěji se používá měď. Charakteristické RTG obsahuje několik spektrálních linií, z nichž se pro metodu využívá záření  $\alpha$  linií L, popřípadě K [63].

Z principu metody širokouhlé rentgenové difrakční analýzy (WAXS – z angl. Wide-angle X-ray scattering) krystalická fáze tvoří jenom diskrétní difrakční pásy a amorfní fáze, tvoří tzv. „amorfni halo“, které na difraktogramu zvedá pozadí. Odečtením plochy pod křivkou amorfního halo od plochy pod píky krystalické fáze, se pro polymerní materiály vyhodnocuje  $X_c$  vzorků. Pro výpočet  $X_c$  se používá rovnice:

$$X_c = \frac{I_{kryst}}{I_{kryst} + I_{amorf}} \cdot 100\%, \quad (15)$$

Kde  $I$  je plocha pod difrakční křivkou krystalické nebo amorfni fáze. Přirozeně tato technika výpočtu vypovídá jenom o krystalinitě na povrchu vzorku, ne v jeho objemu [64].

#### 1.7.4 Polarizační optická mikroskopie

Optická mikroskopie je nejstarší a nejjednodušší metoda pro přímé pozorování mikrosvěta. Tato metoda umožňuje běžně pozorovat objekty a struktury až do tisícínásobku zvětšení bez speciálních úprav mikroskopu. K pozorování využívá viditelné světlo a soustavu čoček vestavěných do mikroskopu. Pozorovat lze vzorky suché i objekty v roztoku, technicky dobře proveditelné je pozorování za zvýšené a snížené teploty. Nejčastěji jsou objekty pozorovány ve světlém poli v přímém uspořádání mikroskopu s osvitem zdola. Tento způsob vyžaduje tenké vzorky propustné pro dané světlo. Vzhled zobrazených objektů závisí na filtrech, které jsou přítomné v optické cestě a dnes již na možnostech digitalizace a počítačovým zpracováním. Mezi nejčastěji využívané filtry patří polarizátor a druhý analyzátor. Ty slouží k pozorování dvojlomných útvarů, mezi které patří také sférolity krystalických materiálů, rozhraní mezi útvary o různých indexech lomu, orientovaných struktur apod. Při měření na polarizačním optickém mikroskopu (POM) umožňuje sádrovcová destička zobrazení optické anizotropie dvojlomných materiálů na základě jejich strukturní anizotropie; tím, že vytváří dráhový rozdíl o vlnovou délku sodíkového světla, dochází k interferenci se světlem prošlým vzorkem a to se projeví změnou barvy; zobrazení pod zkříženými polarizátory tuto anizotropii zdůrazňuje tím, že již na vzorek dopadá lineárně polarizované světlo, které se na vzorku štěpí a rychlost průchodu dvou paprsků se mění v krystalické a amorfni fázi; interferencí mizí zelená barva a ostatní barvy se u materiálů, které neinteragují s polarizovaným světlem, složí v purpurovou; barvy uspořádané fáze pak souvisí s krystalografickou modifikací, strukturou a dokonalostí uspořádání polymerních řetězců v lamelách krystalických útvarů [65].

#### 1.7.5 Laserová konfokální rastrovací mikroskopie

Konfokální mikroskopie zažila svůj největší rozmach až koncem sedmdesátých let, kdy byl zkonstruován první spolehlivý konfokální mikroskop s rozmítaným laserovým paprskem. Pozorovaný vzorek je osvětlován bodovým zdrojem světla. Tím je laserový paprsek fokusovaný na clonku, která je pak objektivem mikroskopu zobrazena na vzorek. Objektiv pak sbírá světlo odražené nebo rozptýlené vzorkem, popřípadě jeho fluorescenci. Toto sekundární záření zpětně prochází objektivem a vznikne další obraz bodové clonky, který je pomocí děliče paprsků lokalizován před fotonásobič. Zde se nachází další konfokální bodová clonka, která blokuje detekci záření pocházejícího z míst vzorku mimo rovinu, do které je mikroskop právě zaostřen. Rastrováním bod po bobu pak získáme obraz celé zaostřené roviny. Existují tři základní metody rastrování: cestou rozmítání laserového paprsku nebo příčným posouváním vzorku před objektivem, popřípadě posouváním objektivu nad vzorkem. Počítač spolu s informací o souřadnicích analyzovaného bodu měří intenzitu světla při rastrování. Díky prostorové filtraci záření dopadajícího na detektor neobsahuje obraz vytvořený počítačem neostře pozadí pocházející z oblastí vzorku, které nejsou zaostřeny. V tomto smyslu jsou konfokální obrazy vždy zaostřené a představují optické řezy vzorkem. Mikroskop umožňuje

pozorování povrchů pevných látek neobsahujících vodu a jiné kapaliny, protože tyto laser neprosvítí. [66, 68].



## **2 CÍL PRÁCE**

Na kalorimetru provést neizotermickou krystalizaci komerčního typu polylaktidu s přídavkem činidel za účelem podpory či změny jeho krystalizace; vybrat vhodný/é model/y a na jeho/jejich základě vyhodnotit kinetiku neizotermické krystalizace; odkrýt a na optickém mikroskopu zobrazit nově vzniklou nadmolekulární strukturu.

## 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 3.1 Materiál

Zkoumaným materiálem je granulát PLA od firmy NatureWorks s obchodním názvem Ingeo 3052D a dále tentýž granulát obohacený o 1 % vybraných činidel. Granuláty s činidly byly připraveny v odštěpném závodu ORLEN Unipetrol RPA s.r.o. – POLYMER INSTITUTE BRNO takto: granulát PLA byl smíchán 1 % činidel a se třemi typy stabilizátorů (stearan vápenatý, 0,2 %; Irgafos 168, 0,5 % a Irganox 1010, 0,3 %); následně byl vysušen při 80 °C po dobu 5 h a poté byl zpracován na dvojšneku Werner-Pfleiderer při 210 °C. Tažená struna byla ochlazená ve vodní lázni o teplotě 15–20 °C. Takto připravený granulát byl po vysušení po dobu 4 h při teplotě 80 °C ihned vylisován na automatickém lisu LabEcon 300 od společnosti Frontijne Presses při 190 °C po dobu 4 min. Poté následovalo prudké zchlazením na laboratorním hydraulickém lisu LP-S-80 od společnosti Labtech Engineering. Vylisované filmy měly tloušťku zhruba 0,8 mm. Označení vzorků a informace ke zvoleným aditivům, jsou uvedeny v tabulce 3.

**Tabulka 3:** *Výčet zkoumaných vzorků a informace k zvoleným aditivům*

Vzorek	Aditivum	Koncentrace aditiva	Informace
672	–		Neaditivovaný PLA
674	Luzenac A3		Mastek (32 % MgO <sub>2</sub> ; 61 % SiO <sub>2</sub> ; 1 – 0,7 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
676	HPN 68L	1 %	80 % organická sůl, 20 % modifikovaný amorfnní SiO <sub>2</sub>
678	HPN 20E		66 % organická sůl, 34 % stearát zinečnatý
686	LAK-301		Draselná sůl 5-dimethylsulfoisofthalátu

### 3.2 Experimentální metody

#### 3.2.1 Diferenční kompenzační kalorimetrie

Z vylisovaných filmů byl raznicí o průměru cca 6 mm vyražen kroužek, který byl rozpůlen, aby vyhověla hmotnost pro kalorimetrii. Vzorky byly zalisovány do standardních hliníkových pánviček a společně s referenční prázdnou pánvičkou o stejné hmotnosti jako samotná pánvička vzorku, byly vloženy do měřicí cely kalorimetru. Měření probíhalo v inertní atmosféře dusíku o průtoku plynu 70 ml/min na přístroji DSC 2920 od firmy TA Instruments. U všech zkoumaných vzorků byla provedena neizotermická krystalizace. Teplotní režim byl nastaven na ohřev z laboratorní teploty rychlostí 10 °C/min na teplotu 190 °C, pak následovala výdrž 1

min při této teplotě a následné chlazení rychlostmi uvedenými v tabulce 4. Krystalický podíl ( $X_c$ ) původních vzorků, tedy z tání prvního ohřevu, byl stanoven dle rovnice č. 14.

**Taulka 4:** Rychlosti chlazení ( $\phi$ ) na DSC pro testované vzorky

Označení vzorků	672	674	676	678	686
$\phi$ [°C/min]	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	0,7	–	–	–	–
	1	1	1	1	1
	–	1,5	1,5	1,5	1,5
	–	2	2	–	2

### 3.2.2 Rentgenová difrakční analýza

Metoda WAXS byla použita pro stanovení  $X_c$  neizotermicky krystalizovaných vzorků na kalorimetru. Měření bylo provedeno na stolním difraktometru MINIFLEX 600 od firmy Rigaku. Z odvíčkových pánviček byly vyňaty vzorky a oblou stranou byly přichyceny moduritem na držák tak, aby plochá strana vzorku byla v rovině s držákem a při jejím náklonu nedošlo k odpadnutí vzorku. Vzorek s držákem byl následně vložen do goniometru. Zdrojem rentgenového záření byla měděná rentgenka.

Parametry analýzy:

- Rozsah: 3°–30 °
- Rychlost posunu goniometru: 10 °/min
- Krok: 0,02°
- Filtr před detektorem: Ni

### 3.2.3 Konfokální laserová rastrovací mikroskopie

Vzorky po neizotermické krystalizaci a WAXS měření byly leptány ve směsi metanol/voda v poměru 2 : 1 (obj. %) v roztoku 0,025 mol/l NaOH. Leptání probíhalo při teplotě 60 °C po dobu 40 min za stálého míchání. Odkrytá nadmolekulární struktura byla pozorována konfokálním mikroskopem CLSM Olympus LEXT OLS3000 za použití objektivu s dlouhou pracovní vzdáleností o zvětšení 100× a laserového paprsku o vlnové délce cca 408 nm. Celkové zvětšení objektů bylo 2400× a na snímcích je měřítko odpovídající délce 15  $\mu$ m.

### 3.2.4 Polarizační optický mikroskop

Z vylisovaných destiček vzorků byly skalpelem odříznuty malé kousky o velikosti přibližně 1 mm<sup>2</sup>. Každý ze vzorků byl pro měření umístěn na podložné sklíčko a vložen so vyhřívacího stolku LINKAM LTS 350 pod optickým polarizačním mikroskopem OLYMPUS BX50 za použití objektivu se zvětšením 4× a 50× (s dlouhou pracovní vzdáleností). V programe Linksys32 byl nastaven teplotní režim ohřevu a chlazení stolku: ohřev rychlostí 10 °C/min na teplotu 190 °C, výdrž 6 min, chlazení každého vzorku (vz.) rychlostí 0,3 °C/min, 1 °C pro vz. 674, 676 a 678, a 2 °C/min pro vz. 672 a 674 a 686. Chlazení probíhalo do teploty 30 °C. Po dosažení teploty 190 °C a roztavení vzorku, byla tavenina přikrytá krycím sklíčkem, které bylo jemně přitlačeno na taveninu tak, aby byl vytvořený tenký film, v němž by krystalizace probíhala ideálně v jedné rovině. Průběh krystalizace byl snímkován každých 30 s pro  $\phi = 1$  a 2 °C/min a každou minutu pro  $\phi = 0,3$  °C/min, s fotoaparátem OLYMPUS Camedia C-5060. Krystalická struktura byla pozorovaná jak ve světle bílém, tak v lineárně polarizovaném (pozice polarizátoru a analyzátoru 90°), tak za použití sádrovcové destičky OLYMPUS U-TP 530.

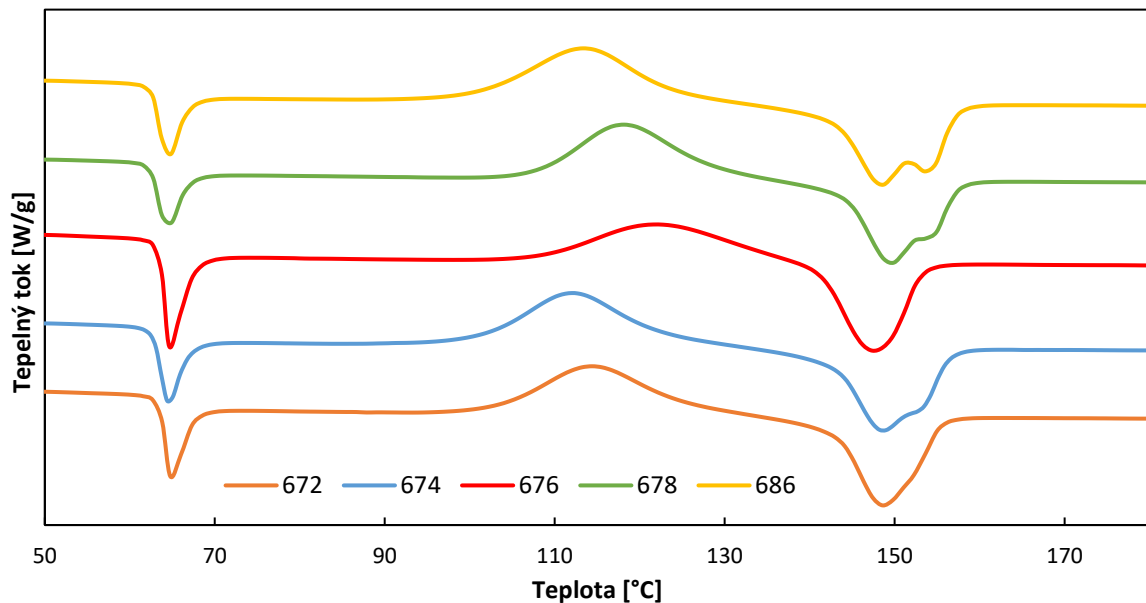
## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 Morfologie vstupního materiálu

Z křivek prvního ohřevu (obrázek 9) jak referenčního vzorku čisté PLA (672) tak i u všech vzorků s 1% obsahem nukleačních činidel je patrné, že všechny vzorky byly amorfni. Projevilo se to intenzivním skelným přechodem s relaxací skelného přechodu a píkem studené krystalizace. Jak je vidět v tabulce 5, hodnoty  $T_g$  jsou pro všechny vzorky stejné. Z toho lze vyvozovat, že už při přípravě vzorků lisováním a relativně rychlém chlazením vylisovaných destiček, neměla nukleační činidla vliv na krystalizaci a nepůsobila jako plastifikátor, tzn. nedošlo ke změně  $T_g$ . Amorfnost vzorků potvrzují také hodnoty  $X_c$ , který nepřevyšoval hodnotu 2 %. Z prvních ohřevů na obrázku 9 je ale vidět, že přítomnost nukleačních činidel měla vliv na studenou krystalizaci.

Pozvolný náběh píku studené krystalizace a její nejvyšší teplota u vzorku 676 říká, že vzorek krystalizoval nejmaleji. Nukleační činidlo organické soli s amorfním  $\text{SiO}_2$  patrně samotnou studenou krystalizaci inhibovalo a studená krystalizace probíhala „neochotně“ v širším rozsahu teplot, na kterou přímo navazuje tání. U vzorků 686, 678 a částečně i u 674 jsou vidět dva píky tání. První pík s nižší teplotou (148–149 °C) přísluší modifikaci  $\alpha'$  a druhý s vyšší teplotou (153–154 °C) tání přísluší modifikaci  $\alpha$ , která vzniká rekrystalizací po tání modifikace  $\alpha'$ . Z křivek referenční matrice i u ostatních vzorků je díky  $T_m$  jasně vidět, že přednostně u všech vzorků vznikala modifikace  $\alpha'$ , která rekrystalizovala na  $\alpha$  jen u vzorků 686, 678 a 674. Z dat je také patrné, že nukleační činidlo LAK-301 ve vzorku 686 a mastek ve vzorku 674 urychlili proces studené krystalizace jeho posunutím do nižších teplot v porovnání s čistou PLA. Opačně působila organická sůl ve vz. 676, kdy je teplota studené krystalizace,  $T_{cc}$ , posunuta do vyšších teplot. Nejvyššího navýšení  $X_c$  během studené krystalizace dosáhl vzorek 678 a 686.

Z křivek prvního ohřevu můžeme tedy konstatovat, že činidla nemají nukleační aktivitu během rychlého chlazení při přípravě vzorků – byly amorfni, ale na druhou stranu ovlivňují studenou krystalizaci a vznik nové morfologie.



**Obr. 9:** DSC křivky ohřevu PLA (672) a vzorků obohacených o 1% přísad nukleačních činidel

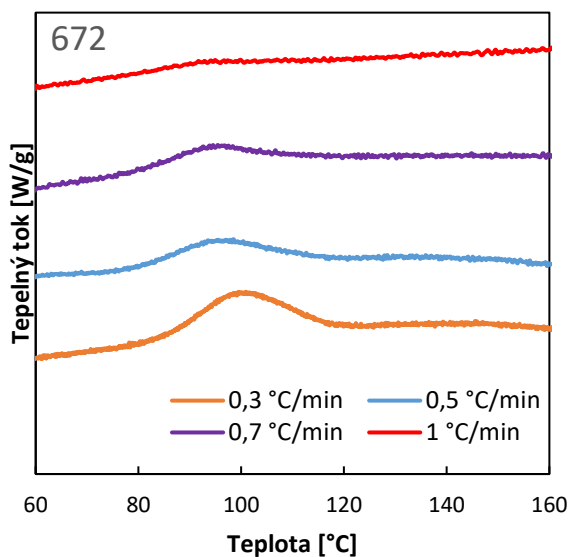
**Tabulka 5:** Teplota skelného přechodu ( $T_g$ ), teplota studené krystalizace ( $T_{cc}$ ), teplota tání prvního ohřevu ( $T_{m1}$ ), krystalický podíl ( $X_c$ ) a krystalický podíl vzniklý během studené krystalizace ( $X_{cc}$ )

vzorek	$T_g$ [°C]	$T_{cc}$ [°C]	$T_{m11}$ [°C]	$T_{m12}$ [°C]	$X_c$ [%]	$X_{cc}$ [%]
<b>672</b>	$63,6 \pm 1,3$	$114,0 \pm 0,3$	$148,5 \pm 0,2$	–	$1,3 \pm 0,3$	$24,9 \pm 0,6$
<b>674</b>	$64,0 \pm 0,4$	$112,1 \pm 0,2$	$148,4 \pm 0,5$	–	$1,2 \pm 0,8$	$24,6 \pm 1,2$
<b>676</b>	$64,4 \pm 0,3$	$119,2 \pm 1,4$	$148,2 \pm 0,6$	–	$0,9 \pm 0,6$	$23,5 \pm 3,1$
<b>678</b>	$63,0 \pm 0,4$	$116,9 \pm 0,8$	$148,9 \pm 0,6$	$153,9 \pm 0,3$	$0,3 \pm 0,3$	$30,4 \pm 1,5$
<b>686</b>	$62,7 \pm 1,9$	$113,6 \pm 0,3$	$148,6 \pm 0,3$	$153,6 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,5$	$26,8 \pm 0,6$

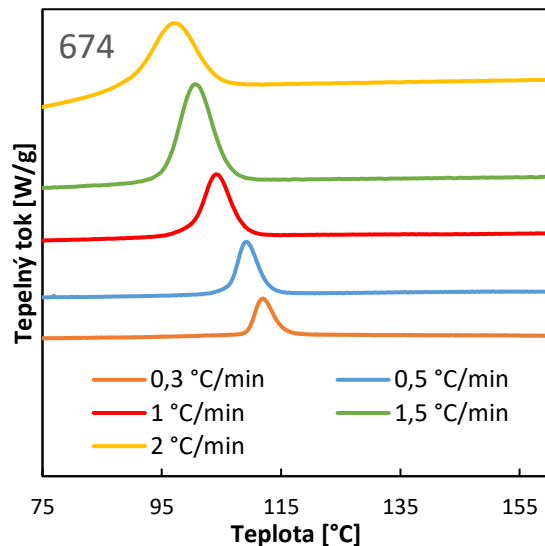
Kalorimetrické křivky neizotermické krystalizace při různých  $\phi$  jsou pro všechny vzorky zobrazeny na obrázku 10–14. Z křivek lze konstatovat, že všechna vybraná činidla působila jako nukleační činidla při vybraných  $\phi$ , což se projevilo vznikem intenzivního nebo dobře detekovatelného píku krystalizace a ve srovnání s referencí došlo k navýšení teploty neizotermické krystalizace ( $T_{nc}$ ) (tabulka 6). Z dat je vidět, že jako nejlepší nukleační činidlo působí LAK-301 (vz. 686), protože došlo k výraznému zvýšení  $T_{nc}$  pro PLA. Teplota neizotermické krystalizace u všech vzorků se zvyšující se  $\phi$  klesá. U vzorků 674 a 686 vznikaly úzké píky krystalizace, což napovídá, že celkový proces byl v porovnání s ostatními vzorky rychlý, což potvrdila také měření na POM.

Z  $T_{nc}$  v tabulce 6, je vidět, že u všech vzorků se zvyšující se  $\phi$  klesá  $T_{nc}$ . S rostoucí  $\phi$  u vzorků 674, 678 a 686 roste také intenzita píků neizotermické krystalizace. Tento trend však nevypovídá o tom, že by vznikal nižší krystalický podíl, jak dokazují výsledky z následného ohřevu (tabulka 7). Opačný trend vykázala čistá PLA a vzorek 676.

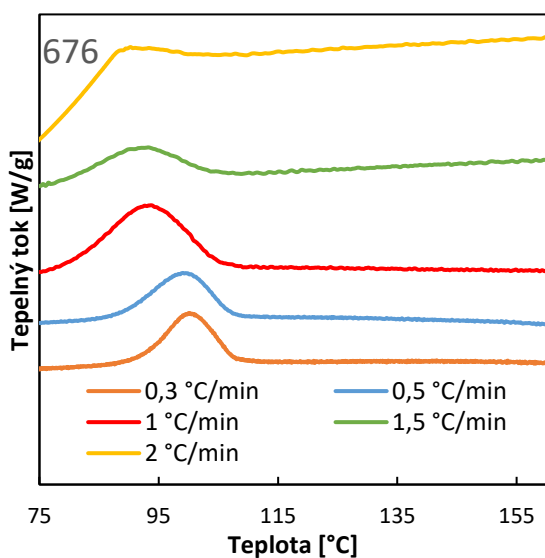
Z DSC křivek na obrázku 10 je zřejmé, že samotné PLA (672) krystalizovalo jen při nízkých  $\phi$ . Významnější exotermický děj krystalizace se u ní objevuje až při  $\phi = 0,7$  °C/min a intenzivnější pik je vidět až při  $\phi = 0,3$  °C/min.



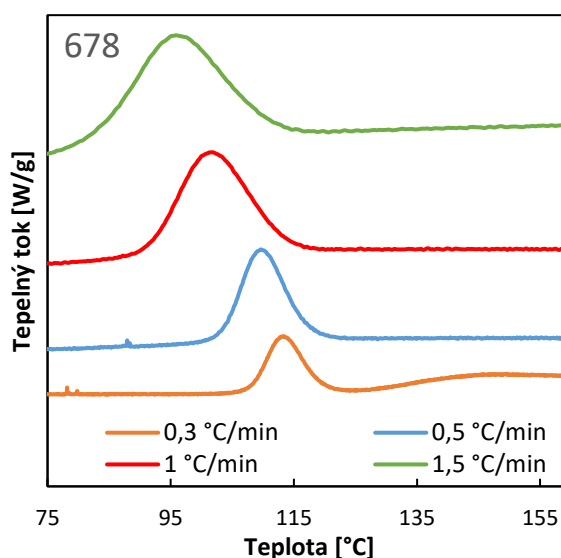
**Obr. 10:** DSC křivky prvního chlazení vzorků 672 při různých rychlostech chlazení



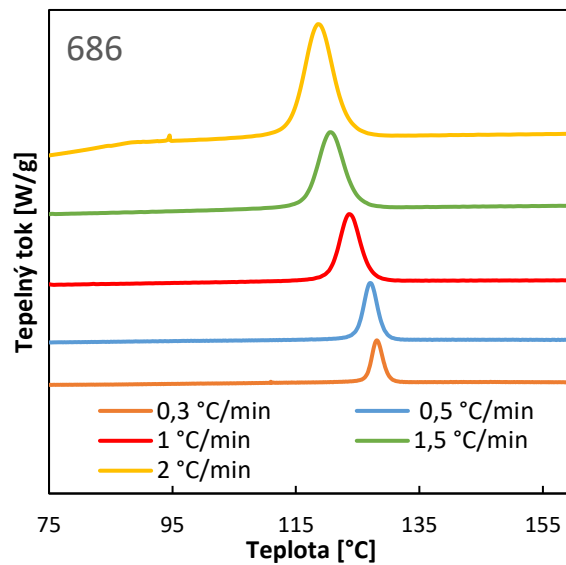
**Obr. 11:** DSC křivky prvního chlazení vzorků 674 při různých rychlostech chlazení



**Obr. 12:** DSC křivky prvního chlazení vzorků 676 při různých rychlostech chlazení



**Obr. 13:** DSC křivky prvního chlazení vzorků 678 při různých rychlostech chlazení



Obr. 14: DSC křivky prvního chlazení vzorků 686 při různých rychlostech chlazení

Tabulka 6: Teploty neizotermické krystalizace ( $T_{nc}$ ) pro různé rychlosti chlazení ( $\phi$ )

$\phi$ [°C/min]	$T_{nc}$ [°C]				
	672	674	676	678	686
0,3	101	112	100,1	113,4	128,1
0,5	93,5	109,2	99,1	109,6	127,1
0,7	95,4	–	–	–	–
1	92,1	104,1	93,7	101,7	123,7
1,5	–	100,6	93,2	95,7	120,5
2	–	97	89,4	–	118,6

## 4.2 Morfologie vzniklá během neizotermické krystalizace

### 4.2.1 Z nepřímých metod pozorování

Druhé ohřevy testovaných vzorků nebyly na kalorimetru provedené, protože tyto byly použité k určení  $X_c$  metodou WAXS a k chemickému degradativnímu leptu s cílem odkrýt nadmolekulární strukturu. Zcela stejné vzorky však byly připravené a měřené Kurakinem [67], který druhým ohřevem potvrdil, že během neizotermické krystalizace za stejných podmínek se změnila vnitřní struktura studovaných vzorků. Data z vyhodnocení druhého ohřevu jsou uvedena v tabulce 7. Jak bylo prezentováno ve 4.1, během chlazení u všech vzorků došlo ke krystalizaci, a tudíž ke snížení podílu amorfni fáze, o čemž vypovídá značně nižší intenzita



skelného přechodu i nižší  $T_g$  ve srovnání s původními vzorky. Kurakin konstatuje, že pokles této intenzity závisí na velikosti vzniklého  $X_c$ , který rostl s klesající  $\phi$  (tabulka 7). U některých vzorků nedošlo ke studené krystalizaci, což svědčí to o tom, že během krystalizačního procesu se uspořádaly všechny krystalizace schopné řetězce a celou plochu tání lze přisuzovat  $X_c$ , který vznikl během neizotermického chlazení. Všechny vzorky kromě čisté PLA vykrytalizovaly, při  $\phi = 0,3$  °C/min a u vzorků 674 (mastek) a 686 (LAK-301) lze konstatovat, že vykrytalizovaly úplně (studená krystalizace nebyla zaznamenána při žádné  $\phi$ ). Z toho lze usuzovat, že pro zvolené  $\phi$  jsou tato nukleační činidla účinná. Z dat v tabulce 7 je ale vidět, že čistá PLA nevykrytalizovala do plné míry ani při nejnižší  $\phi$ . Její  $X_c$  byl 33 %, což je méně v porovnání se vzorkem 686 nebo 678, které dosáhli hodnot 41 %. Všechny vzorky 676 a 678 a u vzorek 674 jenom při  $\phi = 1,5$  °C/min vykázaly dva píky tání, což vypovídá o vzniku fáze  $\alpha'$ , která při tání rekrytalizovala na dokonalejší fázi  $\alpha$ . U vzorku 686, který krystalizoval nad teplotou 120 °C, byl detekován pouze pík tání modifikace  $\alpha$  [67].

**Tabulka 7:** Teplota skelného přechodu, teplota studené krystalizace a teplota tání druhého ohřevu ( $T_{m2}$ ), krystalický podíl ( $X_{c2}$ ) a krystalický podíl vzniklý během studené krystalizace druhého ohřevu ( $X_{cc2}$ ) [67]

vzorek	$\phi$ [°C/min]	$T_g$ [°C]	$T_c$ [°C]	$T_{m21}$ [°C]	$T_{m21}$ [°C]	$X_{c2}$ [%]	$X_{cc2}$ [%]
<b>672</b>	0,3	60,4	–	148,51	–	33,32	0,00
	0,5	59,7	115,69	149,17	–	15,09	13,65
	0,7	59,5	115,38	149,24	–	7,06	20,70
	1	59,6	115,37	149,29	–	3,97	24,74
<b>674</b>	0,3	60,8	–	150,78	–	38,73	0,00
	0,5	59,7	–	150,67	–	36,77	0,00
	1	60,1	–	148,73	–	31,68	0,00
	1,5	59,1	–	147,36	153,37	32,22	0,00
<b>676</b>	0,3	57,0	–	140,38	–	35,89	0,00
	0,5	58,4	–	145,32	151,50	35,02	0,00
	1	58,8	107,55	152,79	152,79	26,88	4,08
	1,5	59,1	111,29	152,71	152,71	11,9	18,87
<b>678</b>	0,3	59,4	–	149,92	–	41,26	0,00
	0,5	58,4	–	148,22	153,9	37,78	0,00
	1	58,0	–	148,48	154,56	34,53	0,00
	1,5	57,3	110,08	148,82	154,37	23,10	11,10

Pokračování tabulky 7							
<b>686</b>	0,3	58,5	–	155,59	–	41,17	0,00
	0,5	59,0	–	155,05	–	37,91	0,00
	1	59,0	–	153,74	–	38,94	0,00
	1,5	58,4	–	152,32	–	37,18	0,00

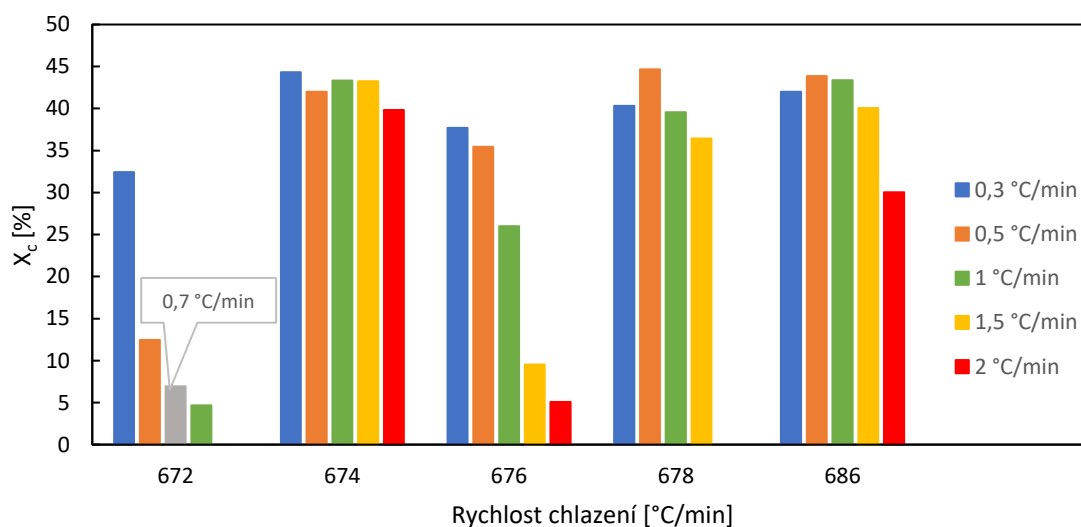
Jak metoda DSC, tak WAXS vyhodnocuje krystalický podíl jiným principem. Výhodou WAXS metody je, že struktura měřeného vzorku se na rozdíl od měření na DSC nemění. To, že zkoumané vzorky jsou semikrystalickým materiálem se na vzniklých difraktogramech projevuje tak, že difrakční pásy nestoupají z rovné základní čáry, ale na základě míry  $X_c$  je přítomno vyšší nebo nižší tzv. „amorfní halo“, které přísluší amorfní fázi ve vzorcích. Příklad difrakčního spektra vzorku 678 po  $\phi = 0,5$  °C/min je uvedeno na obrázku 16, na kterém je označeno amorfní halo oranžovou barvou. Z WAXS analýzy byly získány hodnoty krystalické a amorfní fáze, z nichž byl vypočítán  $X_c$  a pomocí Sherrerovy rovnice byly spočítané rozměry krystalitů. Data jsou uvedena v tabulce 8.

Střední velikost krystalitů se pohybuje pro všechny vzorky od hodnoty přibližně 14 nm do 20 nm, přičemž nelze říci, že by se v datech prokázal nějaký trend v závislosti na  $\phi$  nebo typu činidla. Když vezmeme hodnoty např. pro čistou matici, můžeme vyvozovat, že při nižších  $\phi$  vznikaly větší krystality, ale naopak u vz. 676 vznikaly větší krystality při vyšších  $\phi$ . Lze tedy konstatovat, že  $\phi$  ani přidaná činidla velikost krystalitů PLA neovlivňují.

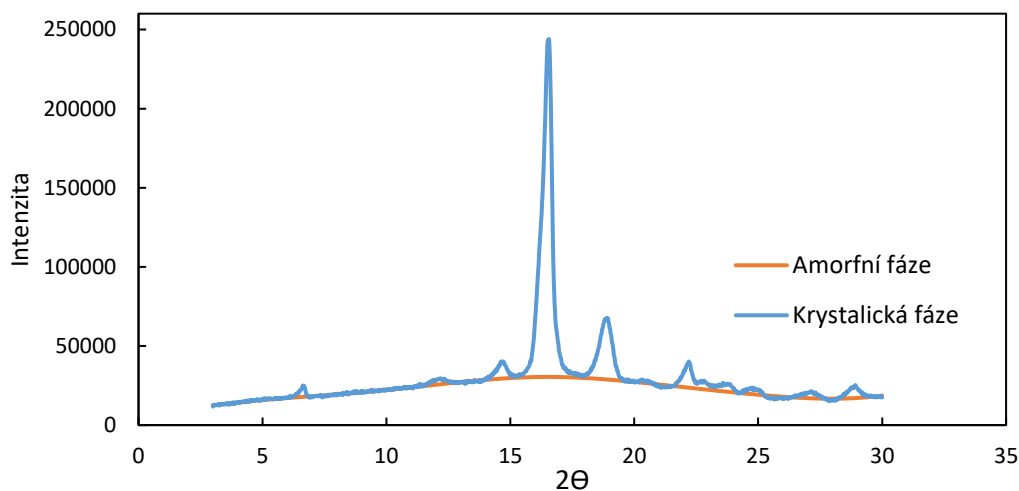
Hodnoty  $X_c$  jsou pro dané  $\phi$  vyneseny na obrázku 15. Je zřejmé, že  $X_c$  rapidně klesá se zvyšující se  $\phi$  u vz. 672 a 676 a také  $X_c$  pro  $\phi = 0,3$  °C/min nedosahuje hodnot porovnatelných s ostatními vzorky. Organická sůl s amorfním SiO<sub>2</sub> tedy krystalizaci PLA při  $\phi \geq 1$  °C/min nepodporuje. Relativně konstantních hodnot  $X_c$  nabývá vz. 674, u kterého  $X_c$  klesla pod 40 % až při nejvyšší  $\phi$ . Mastek jako nukleační činidlo v 674 tedy způsobuje, že  $\phi$  nemá na  $X_c$  až takový vliv. Vzorek 678 nabývá nejvyššího  $X_c$  při  $\phi 0,5$  °C/min, se zvyšující se  $\phi$  ale  $X_c$  pozvolna klesá. Podobný trend lze pozorovat u vz. 686, u kterého k výraznějšímu poklesu  $X_c$  došlo při  $\phi = 2$  °C/min. Pro vznik  $X_c$  přibližně 40 % nesmí být vzorky 674, 678 a 686 chlazeny rychleji než 1,5 °C/min, což je pro praxi naprosto nevhodné. Z tohoto hlediska je tedy bezcenné také činidlo LAK-301 ve vz. 686, které bylo jako nukleační činidlo vyvinuté pro PLA. Porovnáním  $X_c$  z WAXS s daty od Kurakina [67] lze vidět stejné trendy poklesu nebo zachování hodnoty  $X_c$ . Je však zřejmé, že i když je princip měření obou metod jiný, byly hodnoty  $X_c$  stejné pro čistou PLA a vz. 676, a z metody DSC vždy menší pro vzorky ostatní. Rozdíl činil 1–7 %, což není mnoho, u vz. 674 a 678 však 11 a 13 % pro nejvyšší  $\phi$ . Může být, že u těchto vzorků nemuselo být na DSC zachyceno tání defektních krystalitů nebo naopak, tyto přispěly k vyšší intenzitě difrakce, protože měřeny nebyly vzorky zcela ideální, ale po neizotermické krystalizaci na DSC. Vzorky byly také měřeny jen jednou a nebyla stanovena odchylka měření. Každopádně se zdá, že pro testované vzorky jsou hodnoty  $X_c$  z obou metod srovnatelné a obě metody tak vhodné pro stanovení jak změn, tak absolutních hodnot  $X_c$ .

**Tabulka 8:** Hodnoty stupně  $X_c$  a střední hodnota velikosti krystalitů ( $L_{hkl}$ ) vyhodnocené z WAXS

vzorky	672		674		676		678		686	
$\phi$ [°C/min]	$X_c$ [%]	$L_{hkl}$ [nm]	$X_c$ [%]	$L_{hkl}$ [nm]	$X_c$ [%]	$L_{hkl}$ [nm]	$X_c$ [%]	$L_{hkl}$ [nm]	$X_c$ [%]	$L_{hkl}$ [nm]
0,3	32,4	16,7	44,3	14,6	37,7	15,4	40,3	16,4	42,0	13,7
0,5	12,5	17,3	42,0	15,6	35,5	16,0	44,7	17,5	43,9	15,8
0,7	6,9	14,6	–	–	–	–	–	–	–	–
1	4,7	14,5	43,3	18,3	26,0	14,4	39,6	19,3	43,4	16,8
1,5	–	–	43,3	16,6	9,5	18,8	36,4	14,7	40,1	14,2
2	–	–	39,8	14,6	5,1	20,1	–	–	30,0	15,9



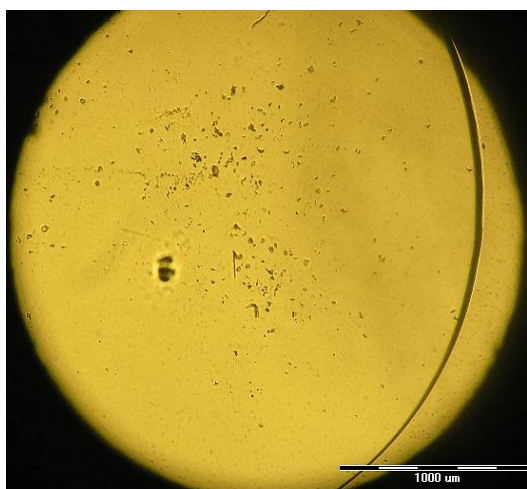
**Obr. 15:** Velikost stupně krystalinity pro jednotlivé rychlosti chlazení vyhodnocené z WAXS



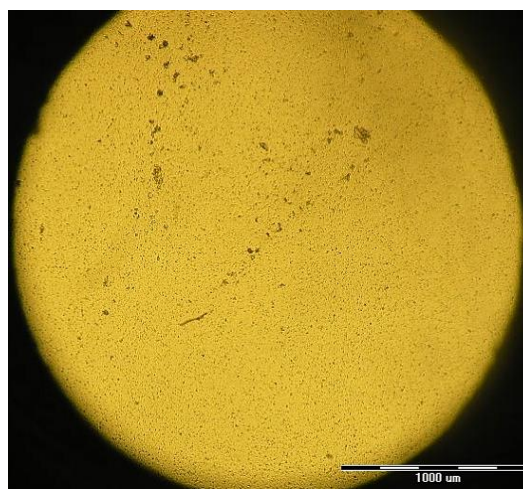
**Obr. 16:** Křivky difrakčního spektra vzorku 678 po  $\phi = 0,5$  °C/min; krystalickou fází představuje modrá křivka a amorfni fázi oranžová (amorfni halo)

#### 4.2.2 Z přímých metod pozorování – polarizační optický mikroskop

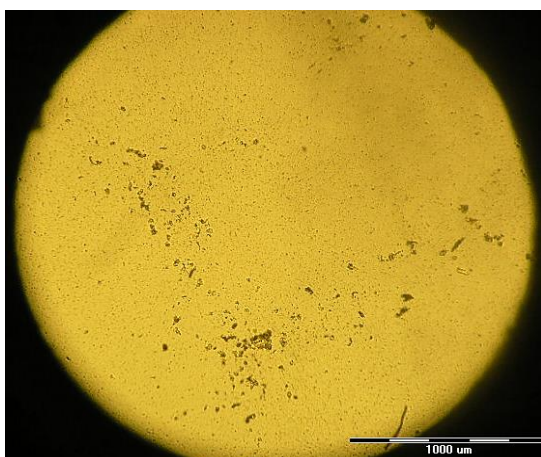
Průběh neizotermické krystalizace byl pozorován na POM. Tavenina čisté PLA je v bílém světle průhledná, vždy však obsahuje černé částice viditelné také u všech vzorků tavenin, jak to prezentují obr. 17–21. Černé částice představují aditivační systém, popřípadě nečistoty, které mohly na vzorku ulpět při řezání skalpelem, u ostatních vzorků jsou však viditelné také záměrně přidané částice s cílem ovlivnit nukleaci. Ty se v prezentovaném zvětšení projevují jako rovnoměrně rozložené „zrnění“, což svědčí o jejich homogenním rozložení, a způsobují nižší průhlednost taveniny. Nejvýraznější co do variability tvaru a velikosti byly tyto částice u vz. 686 – byly tam útvary plošné i jiné, takže lze usuzovat, že se nejedná pouze o jeden typ činidla.



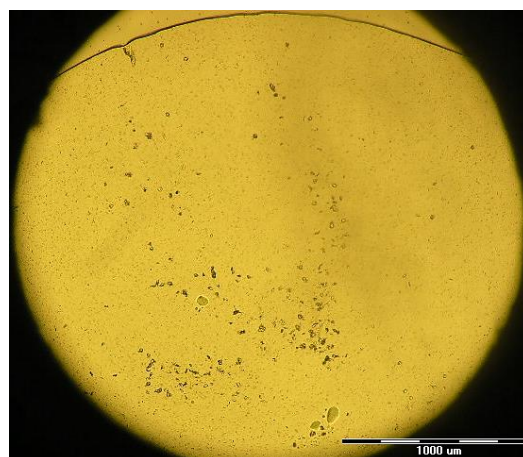
**Obr. 17:** Snímek taveniny vzorku 672 při teplotě 190 °C před začátkem neizotermické krystalizace; POM



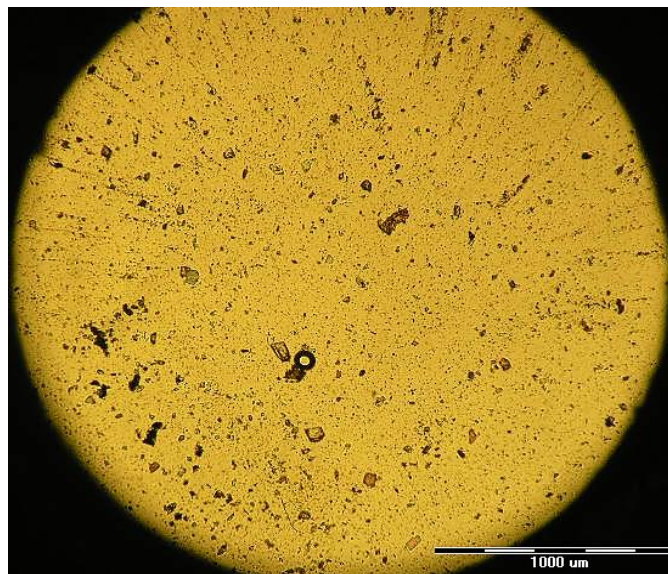
**Obr. 18:** Snímek taveniny vzorku 674 při teplotě 190 °C před začátkem neizotermické krystalizace; POM



**Obr. 19:** Snímek taveniny vzorku 676 při teplotě 190 °C před začátkem neizotermické krystalizace; POM



**Obr. 20:** Snímek taveniny vzorku 678 při teplotě 190 °C před začátkem neizotermické krystalizace; POM



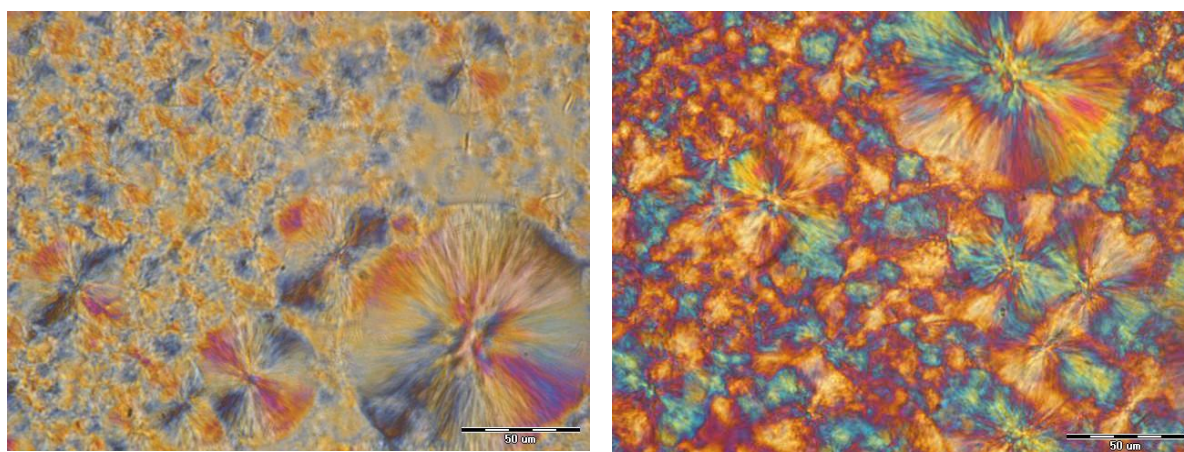
**Obr. 21:** Snímek taveniny vzorku 686 při teplotě 190 °C před začátkem neizotermické krystalizace;  
*POM*

Na POM byl pozorován in-situ vznik krystalické fáze. U čisté PLA (vz. 672) je z obrázků 22–24 vidět, že vznikaly jak sférolity (lamelární skládaný útvar mnoha typů semikrystalických termoplastů), tak blíže tvarově nspecifikovaná a velikostně malá a pravděpodobně málo uspořádaná krystalická fáze. Při nejnižší  $\phi$  (0,3 °C/min) vznikaly sférolity různé velikosti s ohledem na místo vzniku a počet zárodků, které ovlivňuje míra podchlazení; krystalická fáze vznikla v celém vzorku. Se zvyšující se  $\phi$  však byly méně příznivé podmínky pro vznik zárodků a růst sférolitů a hodnotově klesal a zužoval se teplotní rozsah krystalizace, jak je uvedeno v tabulce 9. Při  $\phi = 1$  °C/min se projevilo úskalí POM pro dlouhá krystalizační měření – před zahájením chlazení se nepodařilo správně zaostřit taveninu a nebyl tak vyhodnocený začátek a konec krystalizace (rozmazané snímky). Snímek 23 však demonstruje, že kromě sférolitů vznikly i malé krystalické útvary interagující s polarizovaným světlem a sádrcovou destičkou. Při  $\phi = 2$  °C/min vzniklo jen pár malých sférolitů, byť se předpokládá existence zárodků, které však na POM není možné vidět a neuspořádaná fáze zůstala ve stavu podchlazené taveniny (průhledný vzorek); krystalický podíl byl tedy malý, což je v korelaci s DSC i WAXS. V rámci vzorku byla nalezena místa s vyšším počtem sférolitů, které se vyskytovaly kolem částic aditivačního systému, ale nelze říct, že by částice působily jako nukleační činidlo, protože tomu tak nebylo kolem všech cizorodých částic. Pravděpodobně to bylo dáno typem a velikostí částice.

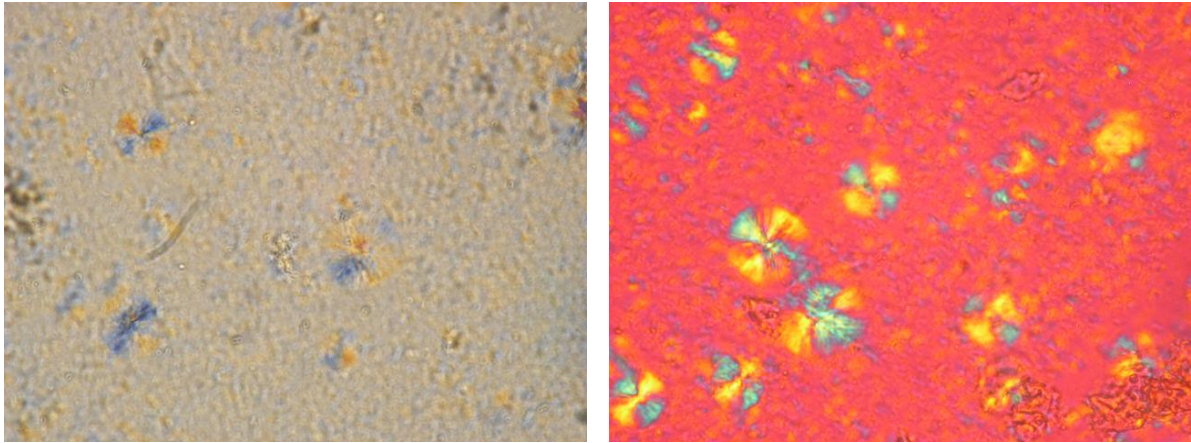


**Tabulka 9:** Teplota začátku ( $T_{cz}$ ) a konce ( $T_{ck}$ ) a čas začátku ( $t_z$ ) neizotermní krystalizace a výskyt sférolitů PLA

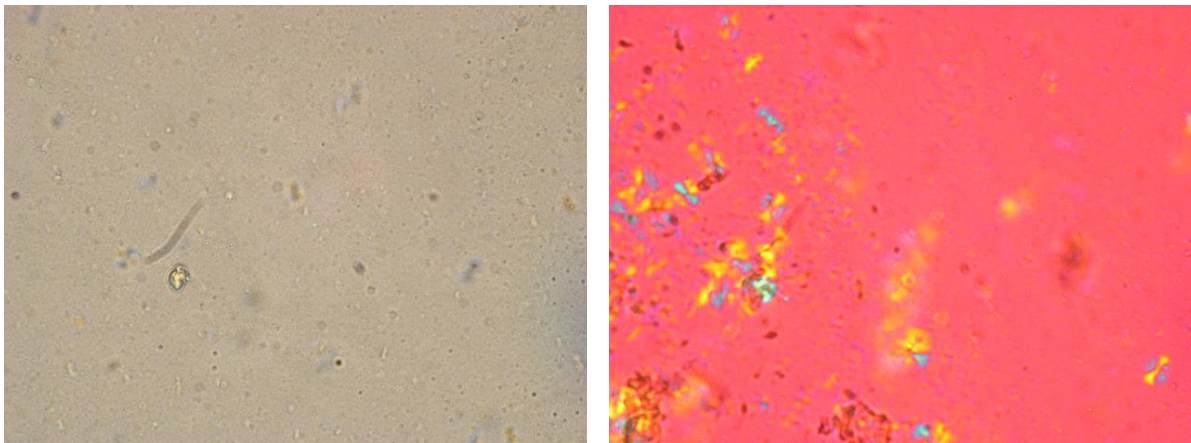
Vzorek	$\phi$ [°C/min]	$T_{cz}$ [°C]	$T_{ck}$ [°C]	$t_z$ [min]	sférolity		
					výskyt	velikost	počet
672	0,3	125	90	240	✓	Velké	Hodně
	1	–	–	–	✓	Malé	Ojedinele
	2	131	123	29	✓	Malé	Ojedinele
674	0,3	135	117	180	✓	Velké a malé	Hodně
	1	130	112	60	✓	Malé	Ojedinele
	2	126	94	65	✓	Malé	Ojedinele
676	0,3	123	102	225	✓	Velké a malé	Hodně
	1	124	96	66	✓	Malé	Ojedinele
678	0,3	131	97	196	✓	Velké	Hodně
	1	136	106	54	✓	Střední a malé	Hodně
686	0,3	137	126	176	✓	Malé	Ojedinele
	2	125	113	33	✗	–	–



**Obr. 22:** Struktura vzorku 672 po neizotermickém chlazení rychlostí 0,3 °C/min; snímky z POM: vlevo se sádrovcovou destičkou a vpravo navíc pod zkříženými polarizátory, s měřítkem 50 μm



**Obr. 23:** *Struktura vzorku 672 po neizotermickém chlazení rychlostí 1 °C/min; snímky z POM: vlevo se sádrovcovou destičkou a vpravo navíc pod zkříženými polarizátory*

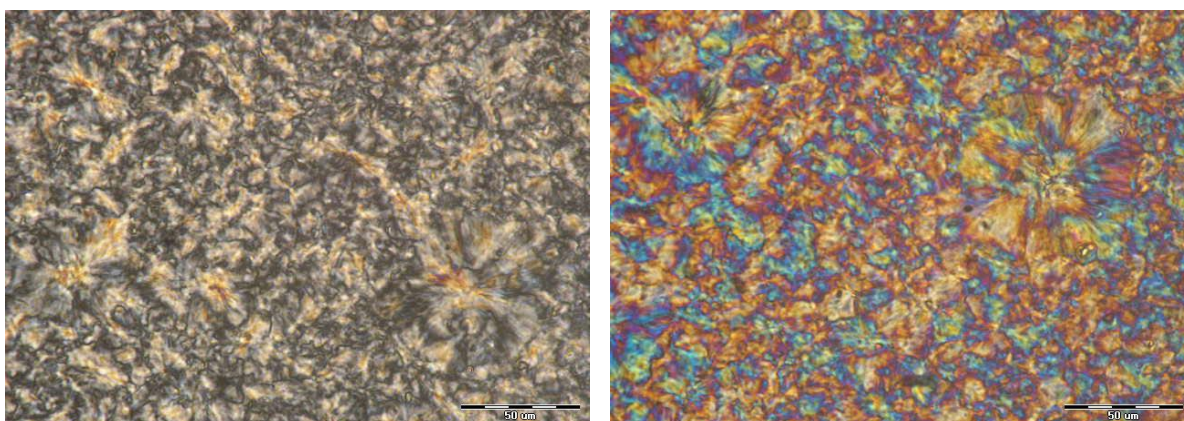


**Obr. 24:** *Struktura vzorku 672 po neizotermickém chlazení rychlostí 2 °C/min; snímky z POM: vlevo se sádrovcovou destičkou a vpravo navíc pod zkříženými polarizátory*

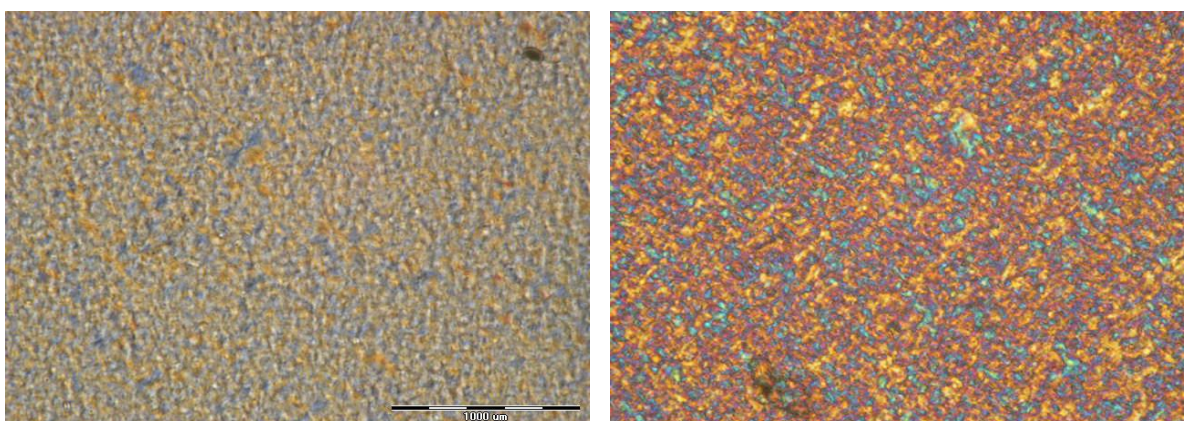
Stejný trend změny morfologie během chlazení pozorované u PLA byl zaznamenán také po přidavku činidel, lišila se však četnost, velikost i míra uspořádání krystalické fáze, jak je zřejmé ze snímků po neizotermickém chlazení na obrázku 25–33. Všechny vzorky mají ale jedno společné – ke krystalizaci došlo do určitého stupně při všech rychlostech (u žádného nebyl pozorovaný vznik podchlazené taveniny), což koreluje se záznamy z DSC, a všechna činidla určitým způsobem změnila morfologii krystalické PLA. Výsledná struktura PLA se podobala pouze se vz. 676 po  $\phi = 0,3$  °C/min, což je ve shodě se stejnou  $T_{nc}$  a podobným  $X_c$  a potvrzuje, že amofrní SiO<sub>2</sub> nepůsobilo jako nukleační činidlo. Z hlediska počtu a velikosti krystalických útvarů však lze tvrdit, že všechna ostatní činidla jako nukleační činidlo působila, byť v jiné míře.

U vz. 674 (obrázek 25–27), např. vzniklo velké množství malých krystalických útvarů při  $\phi$  1 a 2 °C/min, ovšem dle zbarvení snímků se lze u nejvyšší  $\phi$  domnívat, že  $X_c$  byl nižší a krystality defektní. Při nejnižší  $\phi$  vznikaly sférolity, spíše více menších, ale vyskytovaly se i sférolity větší.

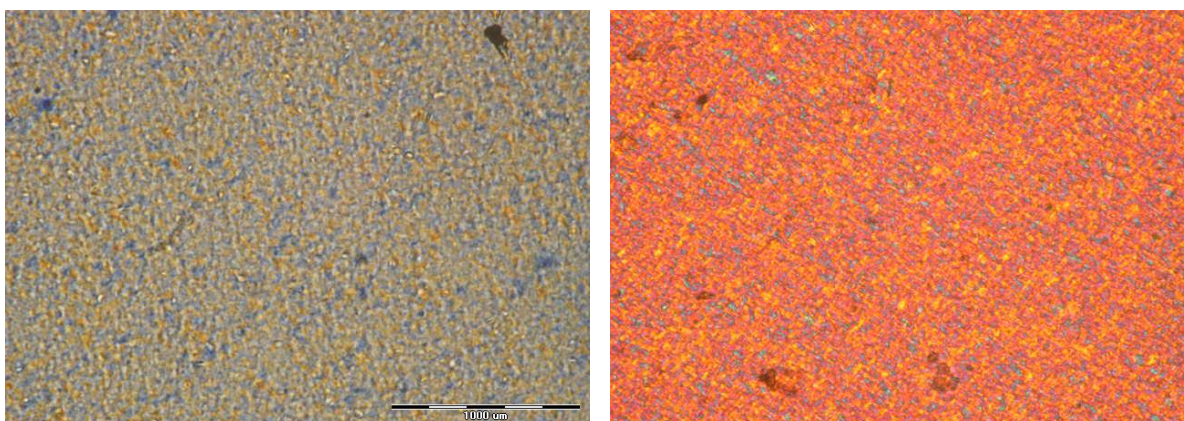




**Obr. 25:** *Struktura vzorku 674 po neizotermickém chlazení rychlostí 0,3 °C/min; snímky z POM: vlevo se sádrovcovou destičkou a vpravo navíc pod zkříženými polarizátory, s měřítkem 50 μm*



**Obr. 26:** *Struktura vzorku 674 po neizotermickém chlazení rychlostí 1 °C/min; snímky z POM: vlevo se sádrovcovou destičkou a vpravo navíc pod zkříženými polarizátory, s měřítkem 1000 μm*

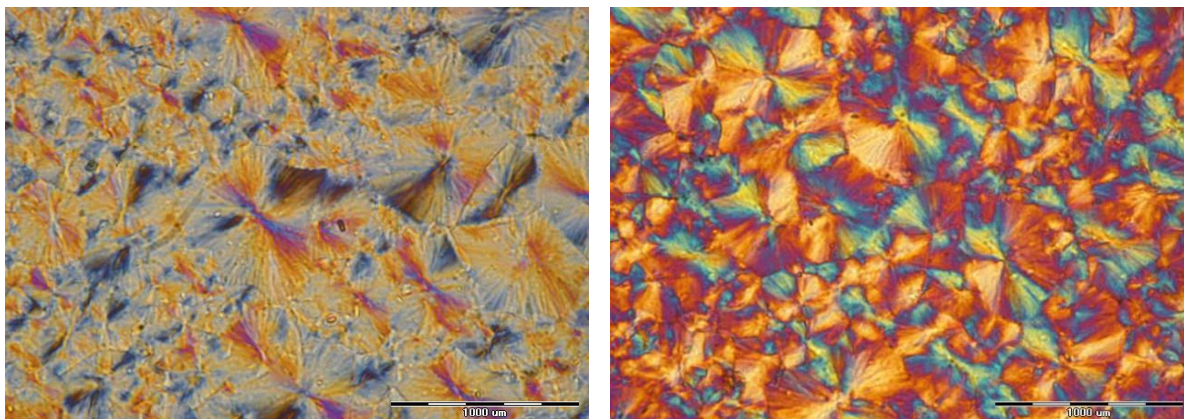


**Obr. 27:** *Struktura vzorku 674 po neizotermickém chlazení rychlostí 2 °C/min; snímky z POM: vlevo se sádrovcovou destičkou a vpravo navíc pod zkříženými polarizátory, s měřítkem 1000 μm*

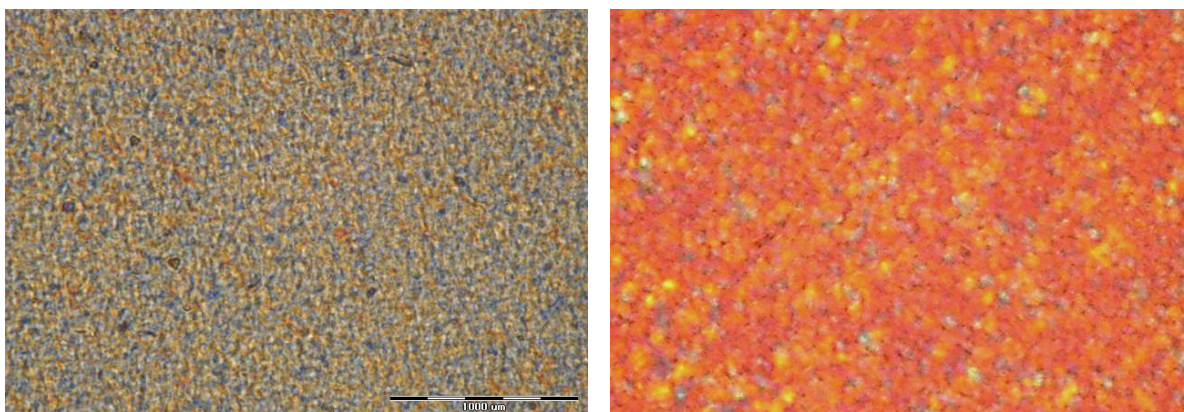
U materiálu 676 (obrázky 28–29) vznikly při nejnižší  $\phi$  sférolity menší i větší, jejichž morfologie byla dobře zřetelná včetně hranic sférolitů, což poukazuje na málo defektní



uspořádání. Malé sférolity byly rozpoznatelné ve struktuře pro  $\phi = 1 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$ , netvořily však celou strukturu a míra uspořádání musela být ve srovnání s nejnižší  $\phi$  značně horší, což koreluje se značným rozdílem v  $X_c$  i  $T_m$  u těchto vzorků.

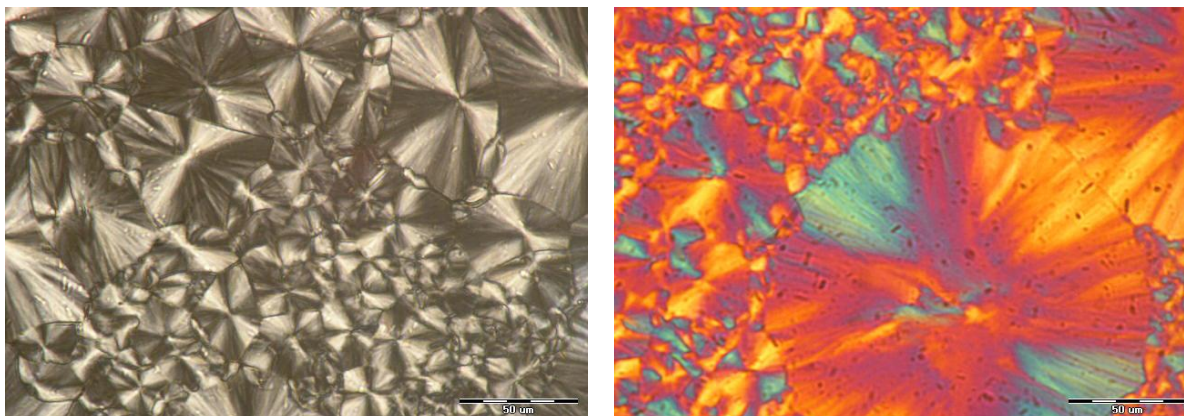


**Obr. 28:** *Struktura vzorku 676 po neizotermickém chlazení rychlostí  $0,3^\circ\text{C}/\text{min}$ ; snímky z POM: vlevo se sádrovcovou destičkou a vpravo navíc pod zkříženými polarizátory, s měřítkem  $1000\mu\text{m}$*

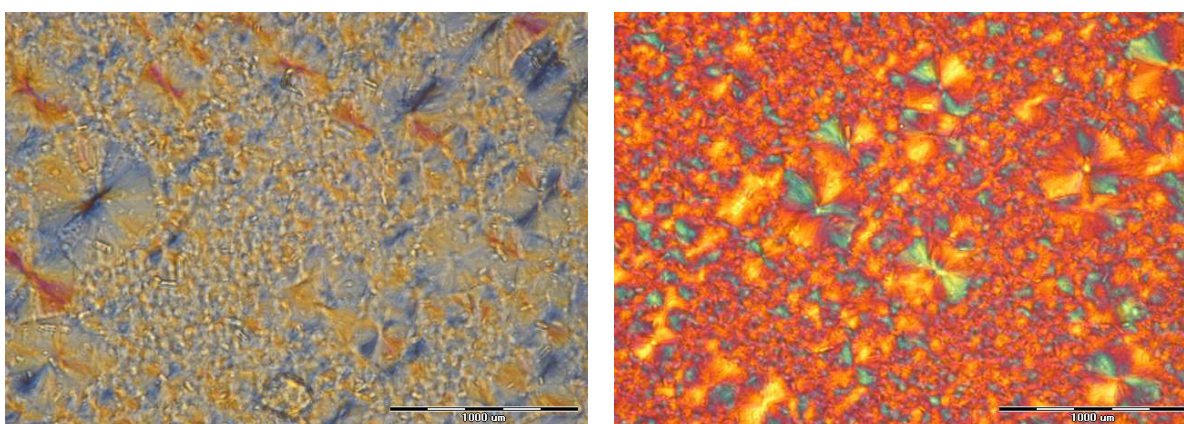


**Obr. 29:** *Struktura vzorku 676 po neizotermickém chlazení rychlostí  $1 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$ ; Snímky z POM: vlevo se sádrovcovou destičkou a vpravo navíc pod zkříženými polarizátory, s měřítkem  $1000 \mu\text{m}$*

Jako druhé nejlepší nukleační činidlo dle Kurakina [67] vyhovělo HPN 20E ve vzorku 678. U tohoto vz. vznikaly sférolity (obrázky 30–31) různé velikosti i při  $\phi = 1 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$ , což lze připsat nehomogennímu zastoupení činidla. Všechny částice činidla však nukleačně aktivní nebyly, protože ve velkých sférolitech bylo vidět částice aditivačního systému, které při růstu nebyly vyloučené. Vzniklé sférolity vizuálně vykazovaly přesně vymezené hranice, což pravděpodobně souvisí s tím, že během chlazení nestihlo dojít ke změně v lamelárním uspořádání a vykryštovala většina krystalizace schopných řetězců. S tím souvisí fakt, že až ke konci krystalizace, zhruba od teploty  $99 \text{ } ^\circ\text{C}$ , se měnily barvy obrázku v polarizovaném světle, což pravděpodobně svědčí o dokryštování a vzniku malých a méně dokonalých krystalitů na již existujících útvech.



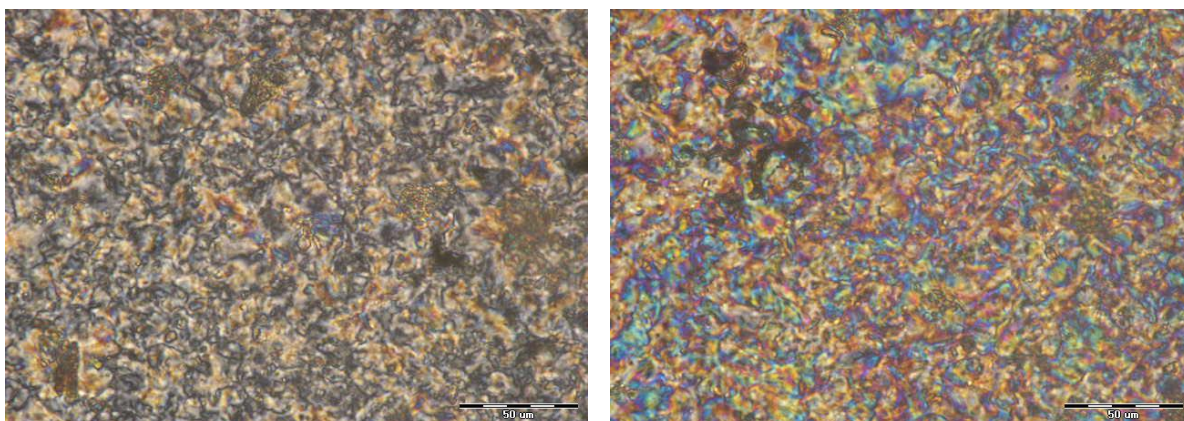
**Obr. 30:** *Struktura vzorku 678 po neizotermickém chlazení rychlostí 0,3 °C/min; snímky z POM: vlevo se sádrovcovou destičkou a vpravo navíc pod zkříženými polarizátory, s měřítkem 50 µm*



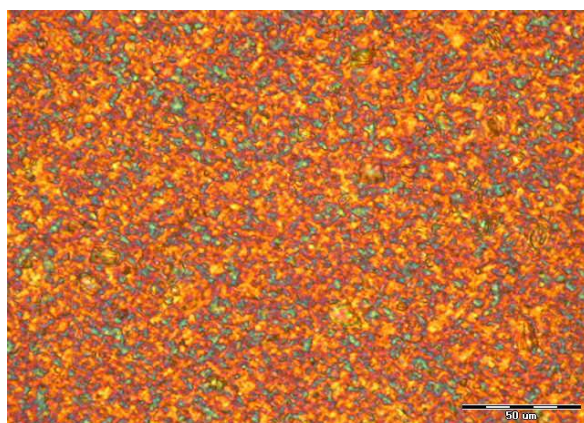
**Obr. 31:** *Struktura vzorku 678 po neizotermickém chlazení rychlostí 1 °C/min; snímky z POM: vlevo se sádrovcovou destičkou a vpravo navíc pod zkříženými polarizátory, s měřítkem 1000 µm*

Také z dat uvedených v tabulce 9 je zřejmé, že nejlépe a nejrychleji krystalizoval vzorek 686, který byl v práci Kurakin [67] vyhodnocený jako nejlepší nukleační činidlo. Při obou limitních rychlostech chlazení vznikly četné krystalické útvary (obrázky 32–33) a tudíž malé, sférolity byly pozorované při  $\phi = 0,3$  °C/min. Nejkratší čas krystalizace pro obě  $\phi$  koreluje s úzkými píky neizotermické krystalizace (obrázek 14). Z pozorování průběhu krystalizace lze konstatovat, že větší částice aditivačního systému neměly významný vliv na tvorbu krystalické fáze (nepůsobily jako nukleační činidlo) a ze změny barev a tím změny ve struktuře krystalické fáze lze usuzovat na dokrystalizaci po prvotní rychlé krystalizaci.



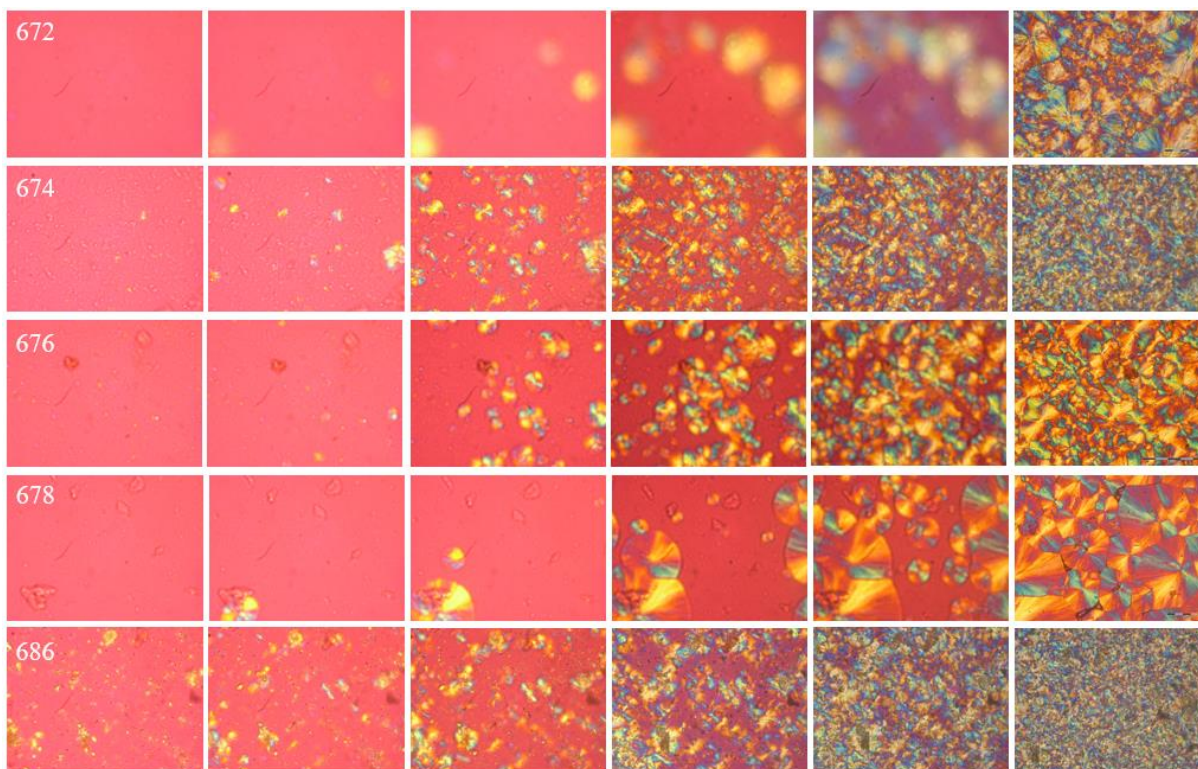


**Obr. 32:** *Struktura vzorku 686 po neizotermickém chlazení rychlostí 0,3 °C/min; snímky z POM: vlevo se sádrovcovou destičkou a vpravo navíc pod zkříženými polarizátory, s měřítkem 50 µm*



**Obr. 33:** *Struktura vzorku 686 po neizotermickém chlazení rychlostí 2 °C/min; snímky z POM: vlevo se sádrovcovou destičkou a vpravo navíc pod zkříženými polarizátory, s měřítkem 50 µm*

Z obrázků 22–33 je zřejmé, že i když během chlazení vznikaly sférolity, tyto nemusí být na snímku konečné struktury patrné. Pro doplnění zobrazení růstového procesu jsou pro všechny vzorky na obrázku 34 uvedené snímky z procesu krystalizace pro  $\phi = 0,3$  °C/min. Ukázalo se totiž, že vzhled snímků po zchlazení na laboratorní teplotu je ovlivněný dokrystalizací, tedy vznikem nejvíce defektních krystalitů. Jak je vidět u vzorků 672 a 678, nejdříve došlo k vytvoření několika zárodků, na kterých se vyvíjely sférolity větší velikosti, a až v pozdějším stádiu krystalizace došlo k masivnější nukleaci a zahuštění struktury malými sférolity. U vzorků 674 a 686 je vidět vznik mnoha zárodků, na kterých rostou sférolity menší velikosti. Z toho lze usuzovat, že nukleační činidla Luzenac A3 a LAK-301 obsažené v těchto vzorcích mají nejlepší nukleační aktivitu, což se u LAK-301 shoduje s výsledky Kurakina [67], Luzenac A3 však byl z hlediska  $T_{nc}$  vyhodnocený jako třetí v pořadí. Je tak zřejmé, že jak DSC, tak POM poskytují na neizotermickou krystalizaci jiný úhel pohledu a vzájemně se doplňují.



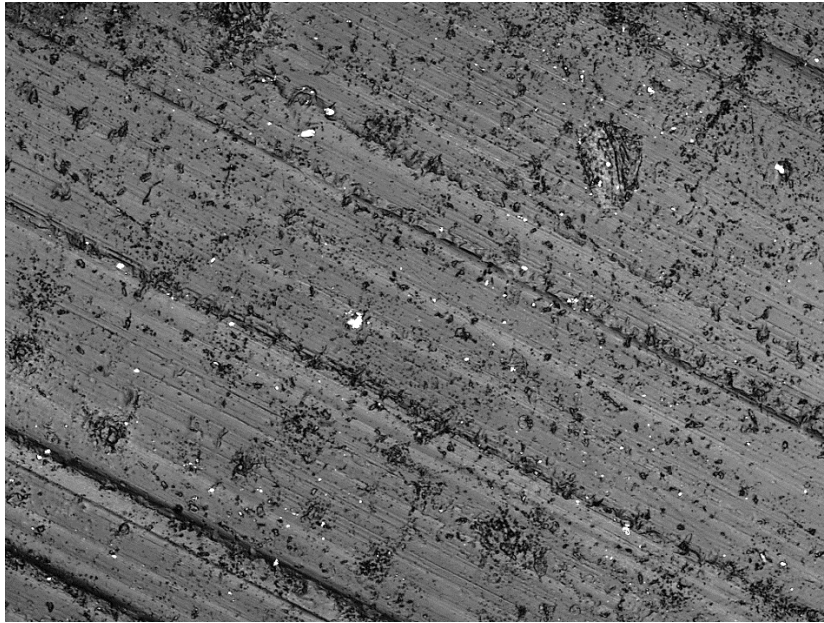
**Obr. 34:** Snímky dokumentující průběh krystalizace na POM pro  $\phi = 0,3$  °C/min pro všechny testované vzorky

#### 4.2.3 Z přímých metod pozorování – konfokální rastrovací laserový mikroskop

U všech vzorků se leptáním podařilo odkrýt nadmolekulární strukturu, došlo tedy k hydrolyze amorfni části. Snímky morfologie získané po chemickém degradativním leptu pozorováním na konfokálním laserovém rastrovacím mikroskopu jsou uvedeny na obrázcích 36–44. Ze snímků je zřejmé, že chybí hloubka ostrosti. Odleptaná struktura vzorků je natolik členitá, že z principu konfokálního mikroskopu patrně došlo ke značnému rozptylu světla (zejména pro menší krystalické útvary vzniklé při vyšších  $\phi$ ). Odhalená morfologie potvrdila trend, který byl pozorován při měření na POM a sice, že se zvyšující se  $\phi$  klesá počet, velikost, dokonalost a uspořádanost krystalických útvarů. U některých vzorků byly více odleptány středy sférolitické struktury (např. 672 pro  $\phi = 0,5$  a  $0,3$  °C/min, obrázek 37), což může být důsledek méně uspořádané struktury. Porovnáním konečné struktury snímků z obou typů optických mikroskopů lze říci, že metoda POM věrohodně zachytila proces krystalizace, který probíhá na kalorimetru.

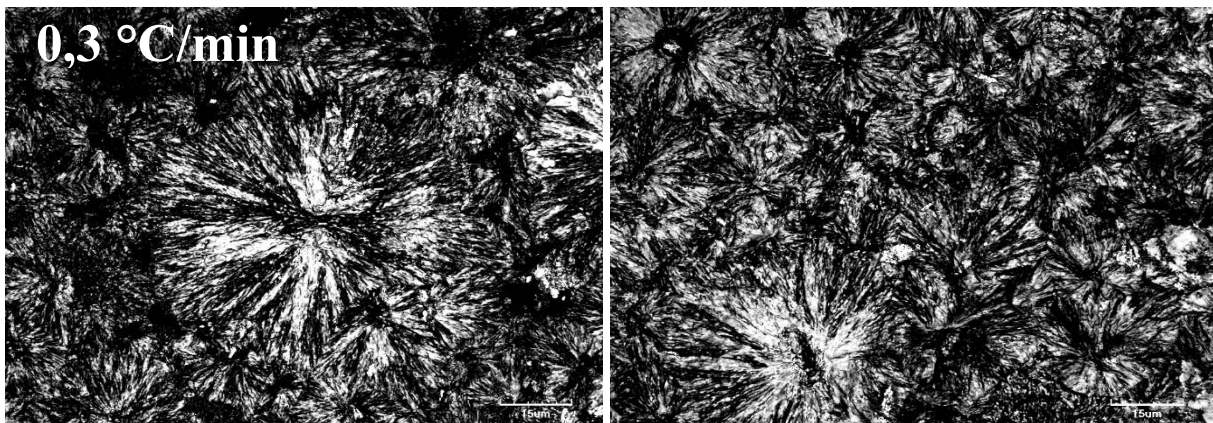
Morfologie povrchu všech zkoumaných vzorků před leptáním byla stejná. Na obrázku 35 je vidět povrch vz. 672 po krystalizaci při  $\phi = 0,5$  °C/min a před leptáním. Všechny povrchy měly rovnoběžné rovné rýhy způsobené těsným kontaktem s povrchem hliníkové pánvičky, která je nosičem vzorku pro měření na kalorimetru.



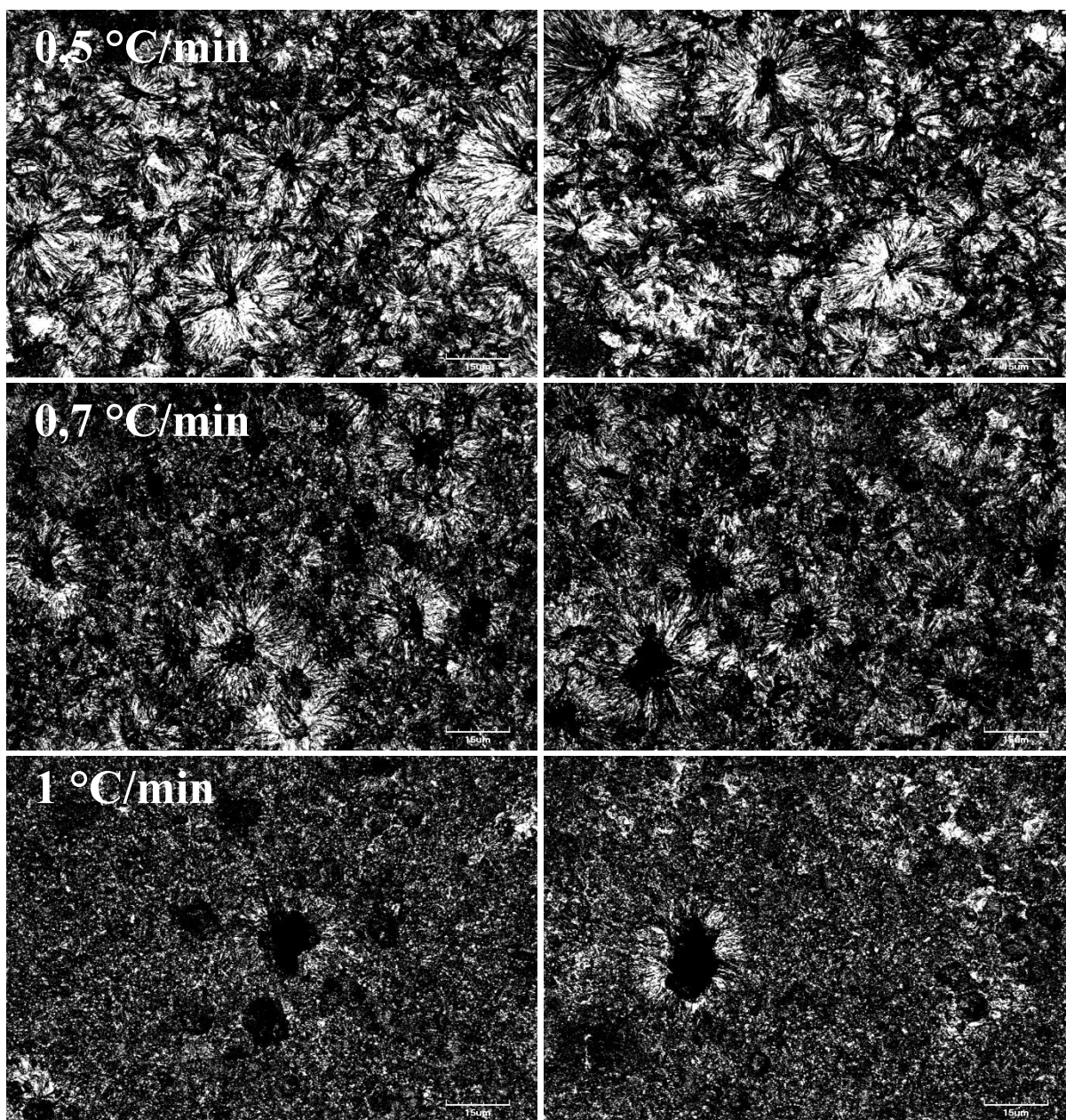


**Obr. 35:** Povrch vzorku 672 ( $\phi = 0,5 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$ ) před leptáním

Ze snímků vzorků 672 na obrázku 36–37 je patrné, že sférolitická struktura se se zvyšující se  $\phi$  zmenšuje a počet sférolitů se rapidně snižuje. Pro nejnižší  $\phi$  lze vidět zbytky sférolitů a předpokládat lze existenci malých krystalických oblastí. Distribuce velikostí sférolitů pro  $\phi = 0,3$  a  $0,5 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$  byla velká; vznikaly jak malé, tak velké sférolity. Obdržené snímky také nepřímo potvrzují výsledky měření  $X_c$  na DSC a WAXS, a sice, že při nejvyšších  $\phi$  vzniká jen velice malý krystalický podíl, a krystality jsou defektní a málo uspořádané.

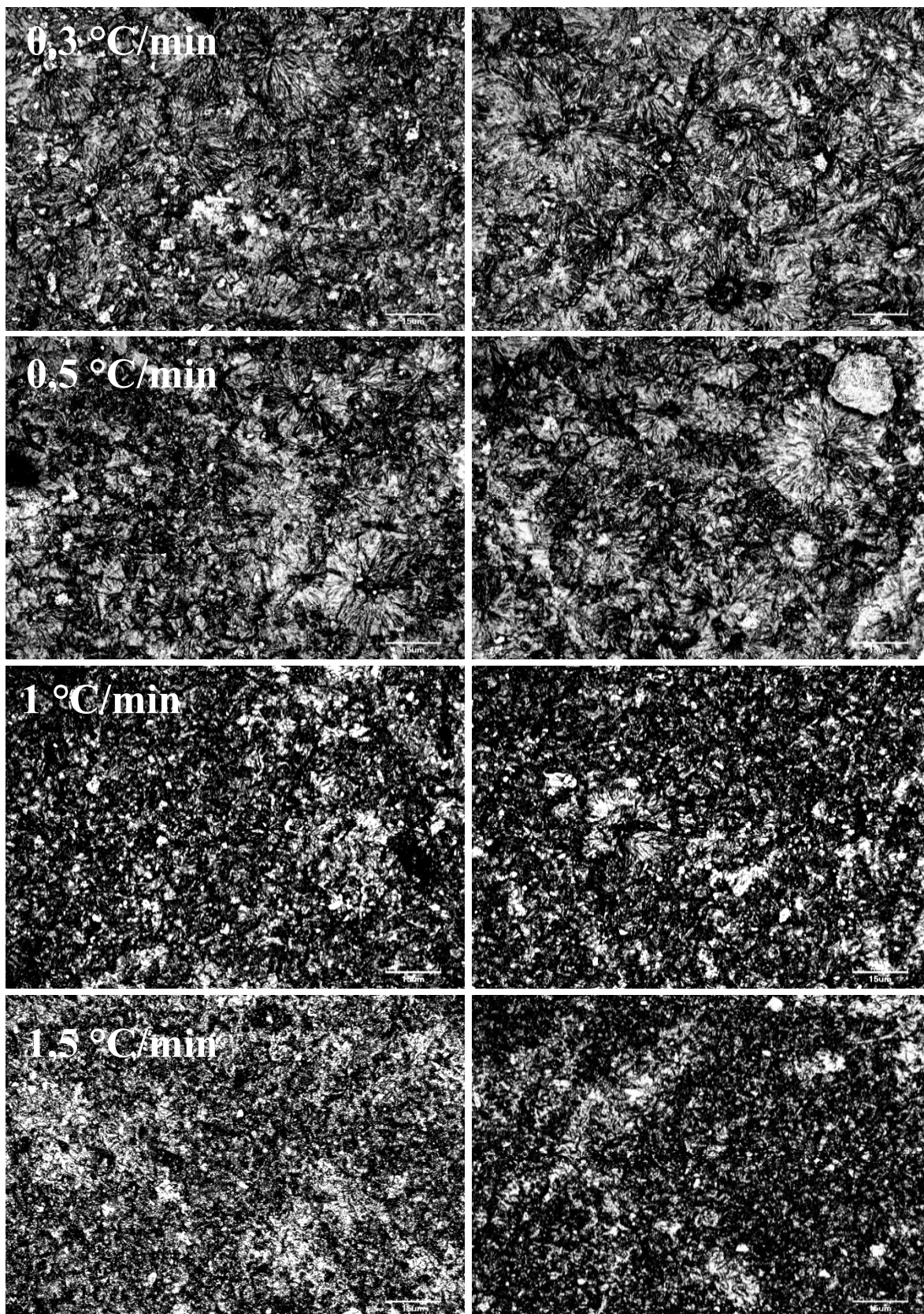


**Obr. 36:** Snímky z konfokálního mikroskopu vzorků 672 pro  $\phi = 0,3 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$  s měřítkem  $15 \text{ } \mu\text{m}$



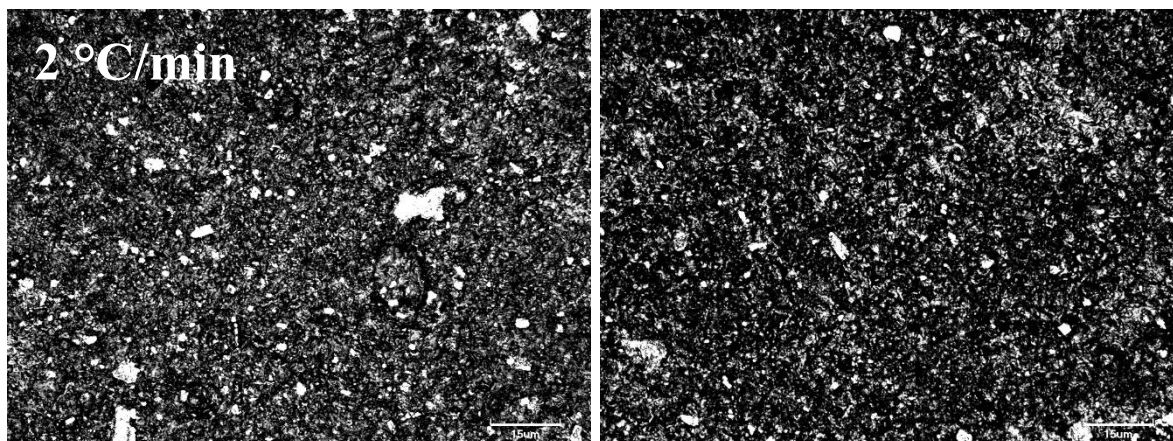
**Obr. 37:** Snímky z konfokálního mikroskopu vzorků 672 pro  $\phi = 0,5; 0,7; 1 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$  s měřítkem  $15 \text{ } \mu\text{m}$

Velikost, dokonalost a počet sférolitů u vz. 674 klesá se zvyšující  $\phi$ , ale pro  $\phi \geq 1 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$  jsou viditelné jen neúplné části sférolitů (obrázky 38–39). Byť struktura vypadá zrnitě, není možno říci, že není krystalická, protože  $X_c$  bylo pro všechny  $\phi$  vysoké ( $\geq 40 \%$ ). Vzniklé krystalické útvary jsou tedy velmi malé velikosti. O jejich existenci však dávají informaci snímky z POM, a to i při  $\phi = 2 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$ , díky interakci krystalitů s polarizovaným světlem.



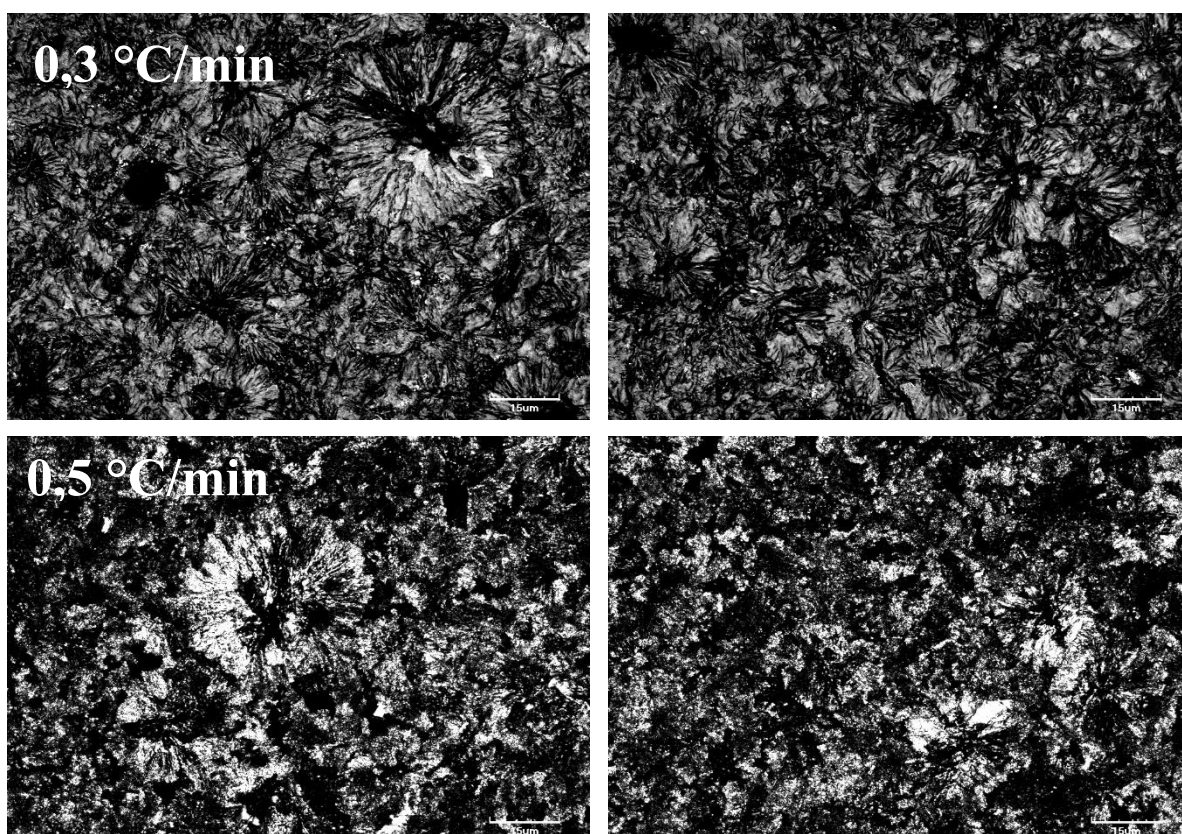
**Obr. 38:** Snímky z konfokálního mikroskopu vzorků 674 pro  $\phi = 0,3; 0,5; 1; 1,5$  °C/min s měřítkem 15  $\mu\text{m}$





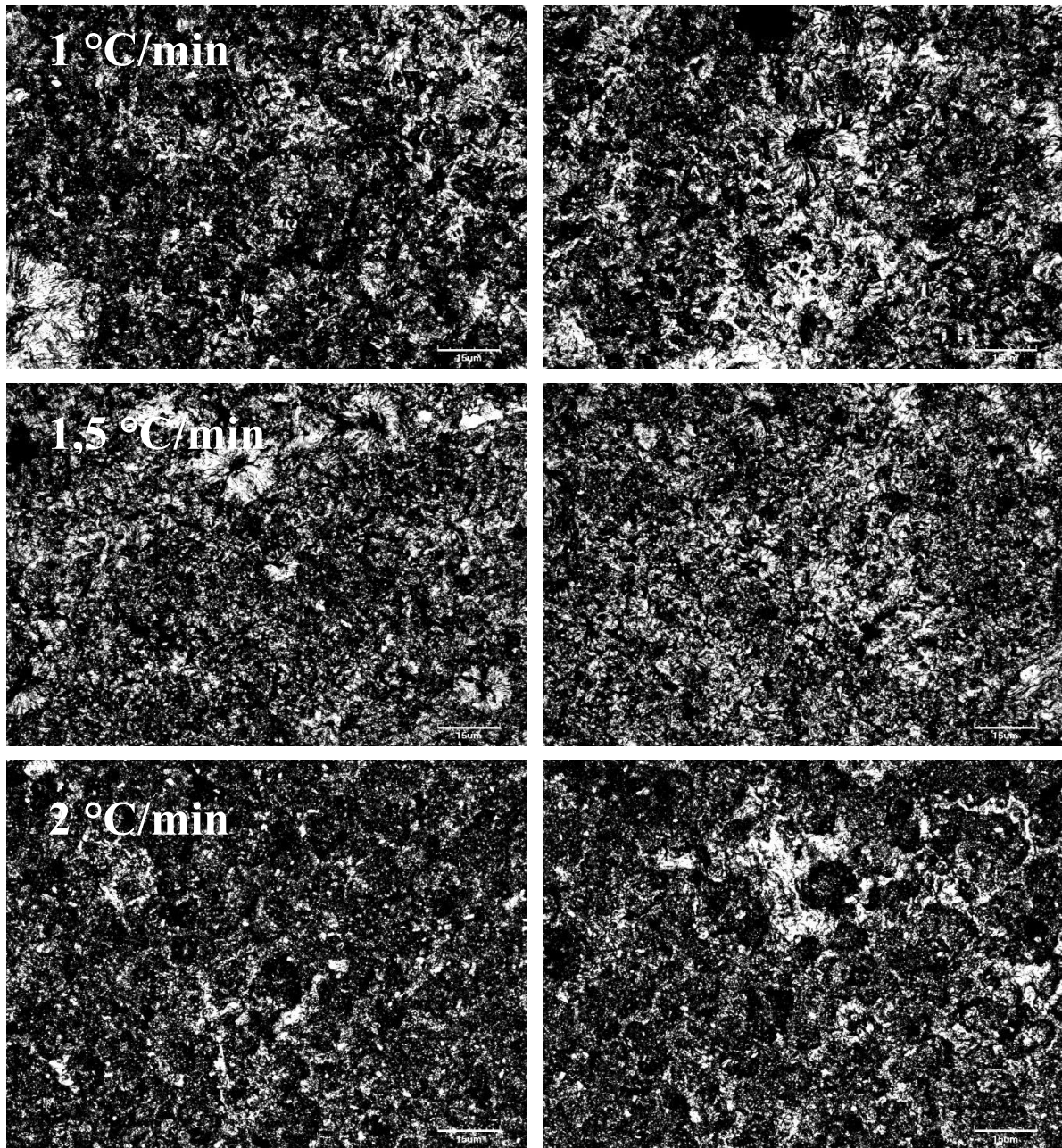
**Obr. 39:** Snímky z konfokálního mikroskopu vzorků 674 pro  $\phi = 2 \text{ °C/min}$  s měřítkem  $15 \text{ μm}$

U vz. 676 (obrázky 40–41) se vyskytuje sférolitická struktura až do  $\phi = 1,5 \text{ °C/min}$  a absentují až při  $\phi = 2 \text{ °C/min}$ . Sférolity jsou však málo dokonalé a jejich velikost a četnost se zmenšuje se zvyšující se  $\phi$ . Pomocí WAXS a DSC bylo zjištěno, že při nejvyšších  $\phi$  je krystalický podíl už velice malý, což je na snímcích demonstrováno mnoha vyleptanými prohlubněmi



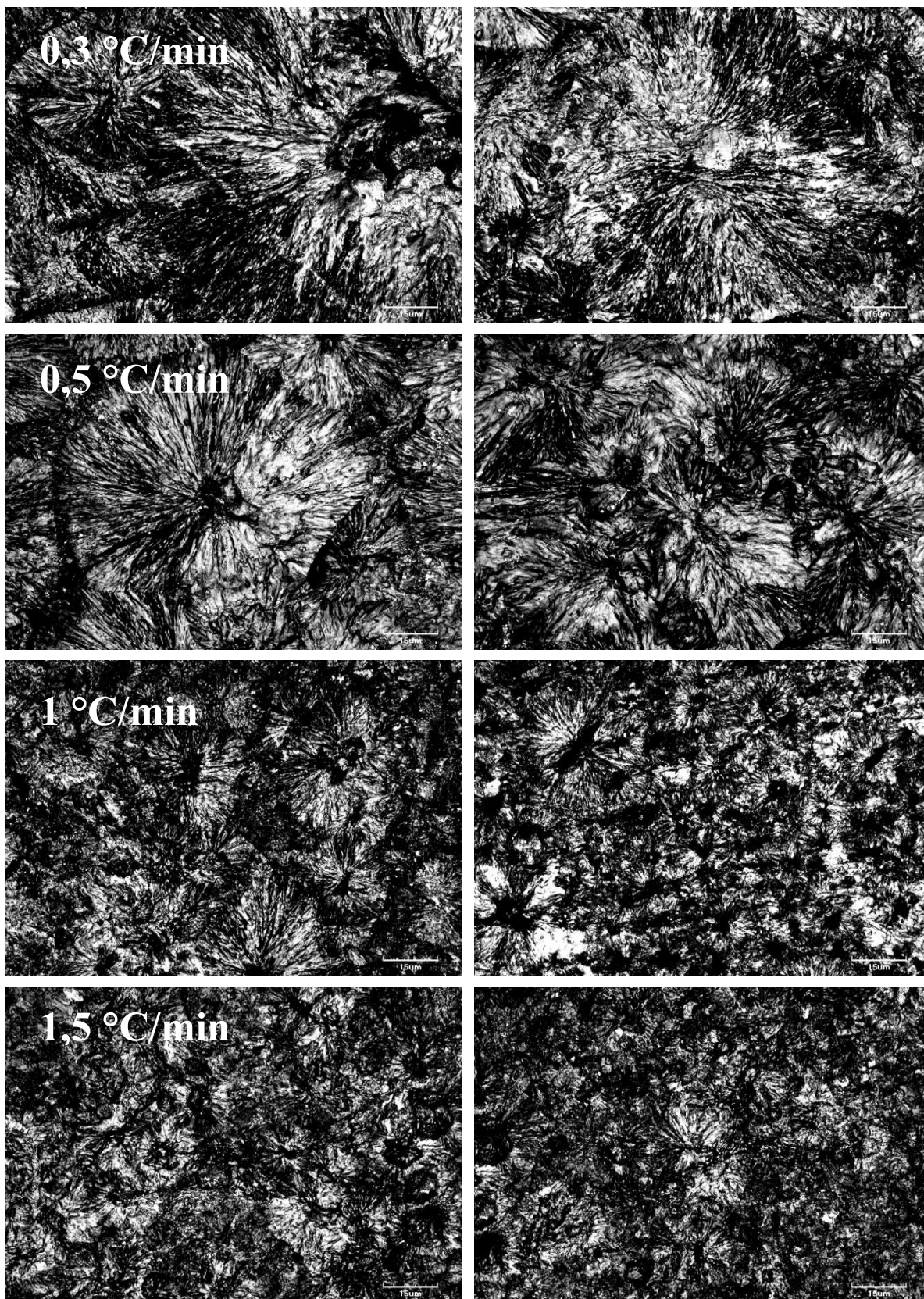
**Obr. 40:** Snímky z konfokálního mikroskopu vzorků 676 pro  $\phi = 0,3; 0,5 \text{ °C/min}$  s měřítkem  $15 \text{ μm}$





**Obr. 41:** Snímky z konfokálního mikroskopu vzorků 676 pro  $\phi = 1; 1,5; 2$  °C/min s měřítkem 15  $\mu\text{m}$

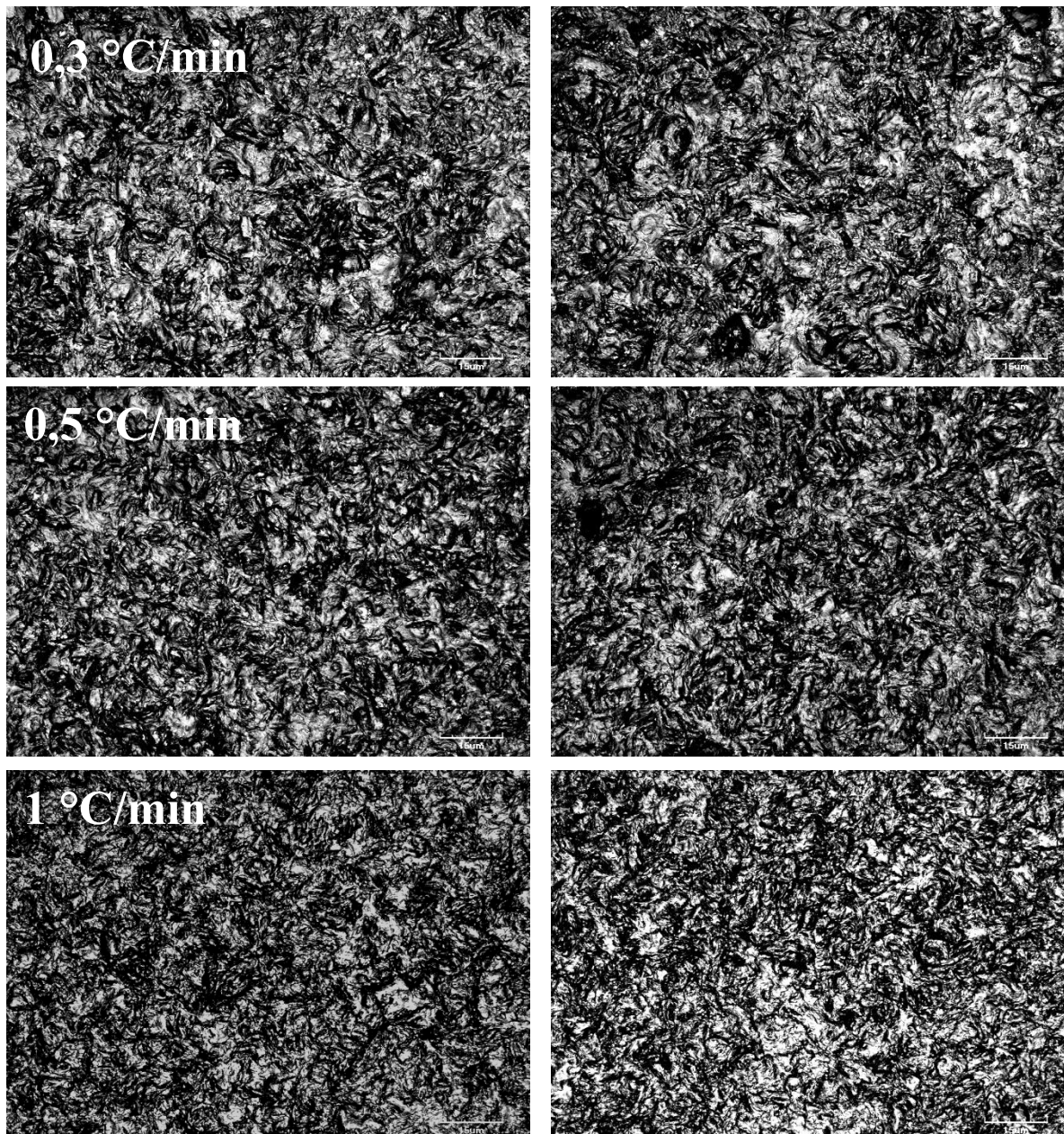
Snímky pro vz. 678 jsou na obrázku 42. Na měřených místech zobrazují největší sférolitickou strukturu, a to pro  $\phi = 0,3$  a  $0,5$  °C/min, ale sférolity jsou přítomny při všech  $\phi$ . Se zvyšující se  $\phi$  opět klesá četnost, velikost a dokonalost sférolitů. Viditelná krystalická struktura potvrzuje vysoký  $X_c$  u všech vzorků 678.



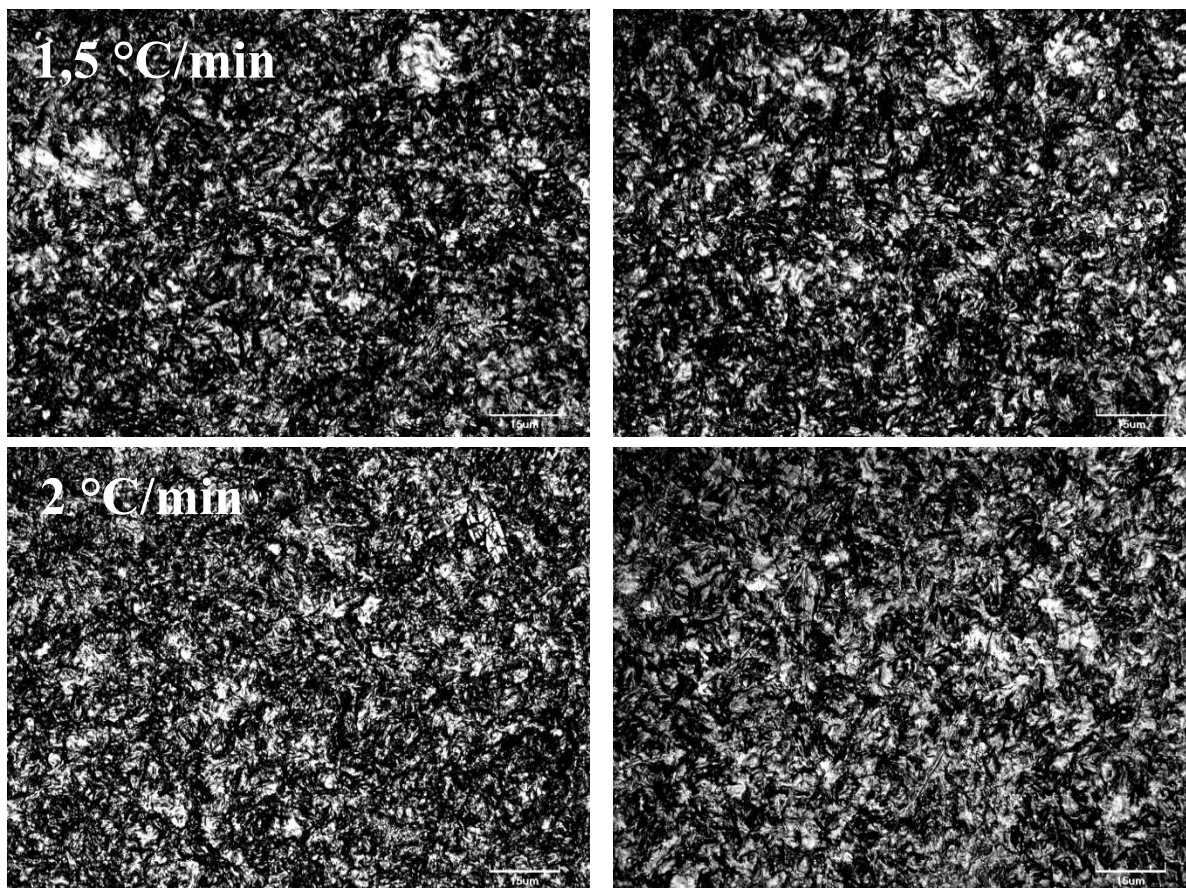
**Obr. 42:** Snímky z konfokálního mikroskopu vzorků 678 pro  $\phi = 0,3; 0,5; 1; 1,5$  °C/min s měřítkem 15  $\mu\text{m}$



Snímky vz. 686 jsou na obrázku 43–44. Jak je z odhalené struktury vidět, jen při nejmenší  $\phi$  jsou ojediněle viditelné části sférolitů, ostatní krystalické útvary jsou malé a s rostoucí  $\phi$  pravděpodobně defektní. Pro  $\phi = 0,3–1,5$  °C/min jsou rozpoznatelné malé lamelární svazky. Z WAXS analýzy je ale jasné, že kromě vz. chlazeného  $\phi = 2$  °C/min ( $X_c = 30$  %) mají ostatní vz. krystalický podíl větší než 40 %. Lze tedy tvrdit, že i když odleptaná struktura neobsahuje sférolity, je velice krystalická. U těchto vzorků je pro lepší rozlišení potřeba použít rastrovací elektronový mikroskop.



**Obr. 43:** Snímky z konfokálního mikroskopu vzorků 686 pro  $\phi = 0,3; 0,5; 1$  °C/min s měřítkem 15 µm



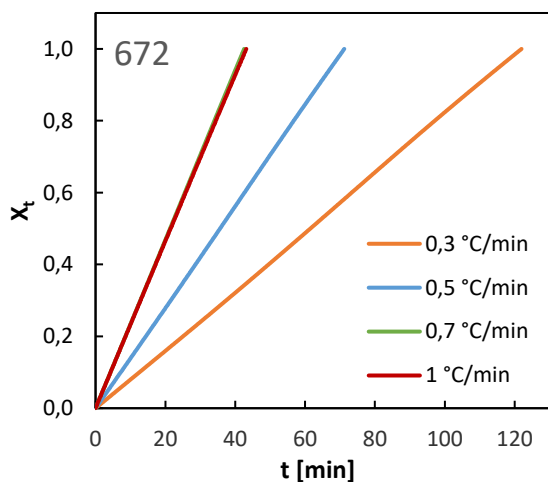
Obr. 44: Snímky z konfokálního mikroskopu vzorků 686 pro  $\phi = 1,5$  a  $2$  °C/min s měřítkem  $15 \mu\text{m}$

### 4.3 Kinetika neizotermické krystalizace

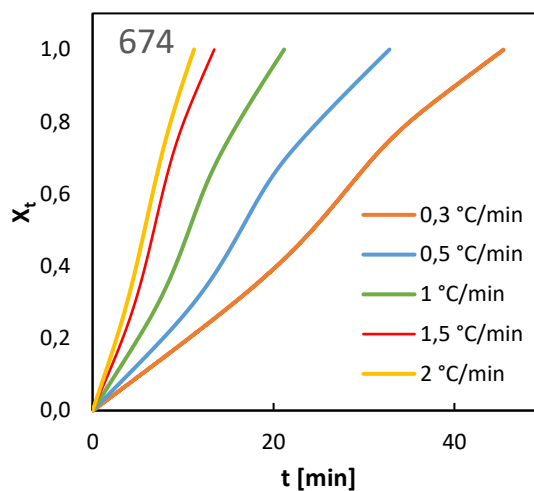
#### 4.3.1 Metoda Jeziorny

Grafy na obrázcích 45–49 dávají informaci o vývoji relativní krystalinity  $X_t$  v čase ( $t$ ) pro všechny neizotermně krystalizované vzorky. Ze závislostí je zřejmé, že rychlost krystalizace je velmi pomalá (40–120 min), což potvrdily výsledky z pozorování krystalizace pod POM. Ty však ukázaly, že se krystalická struktura vyvíjela v delším časovém intervalu (30–240 min), protože z DSC měření se bere v potaz pouze  $X_c$ , které přísluší ploše pod krystalickým píkem, který zachycuje rychlou část vzniku krystalické fáze při optimálním podchlazení. Pomalý růst při vysokém podchlazení však na kalorimetru detekován nebyl, probíhal však u všech vzorků. Je však vidět, že se zvyšující se  $\phi$  čas krystalizace klesá, což bylo potvrzeno také na POM. U vz. 672 a 676 došlo při nejvyšších  $\phi$  k překryvu křivek. To značí, že vyšší  $\phi$  už nemá vliv jak na  $X_t$ , tak na čas, který vz. potřebuje na krystalizaci. K tomuto překryvu však téměř došlo také u zbylých vzorků a u vzorku 674 byla tato skutečnost potvrzená na POM. U těchto dvou vzorků byla pro všechny testované  $\phi$  závislost  $X_t$  na  $t$  téměř lineární, což dokladuje neměnicí se kinetiku vzniku krystalické fáze v čase. U vz. 674 a 686 a částečně i u 678 už vznikly přibližně esovité křivky, které dokládají změnu v kinetice vývinu  $X_t$  v čase. Křivky pro nejvyšší dvě  $\phi$  jsou si

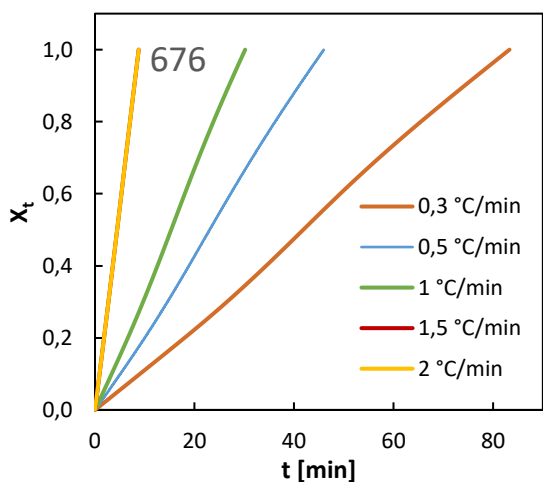
opět pro tyto tři vzorky velice blízké, z čehož lze usuzovat, že dalším zvyšováním  $\phi$  by se křivky opět překrývaly a už by nedocházelo ke změnám v kinetice krystalizace.



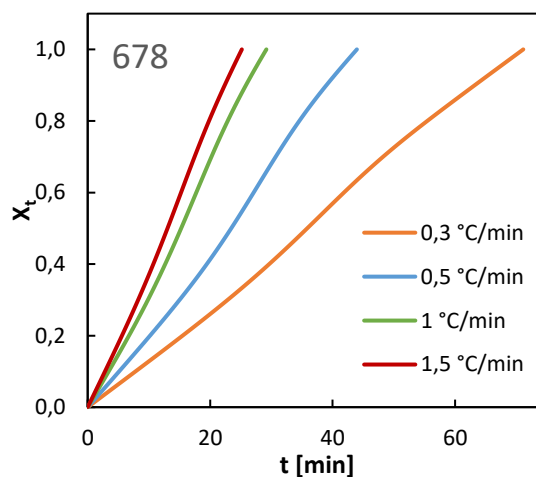
**Obr. 45:** Grafy závislosti  $X_t$  na čase neizotermické krystalizace vz. 672



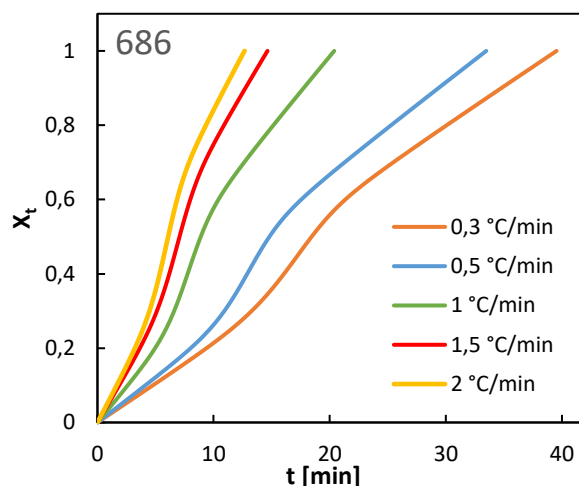
**Obr. 46:** Grafy závislosti  $X_t$  na čase neizotermické krystalizace vz. 674



**Obr. 47:** Grafy závislosti  $X_t$  na čase neizotermické krystalizace vz. 676



**Obr. 48:** Grafy závislosti  $X_t$  na čase neizotermické krystalizace vz. 678



**Obr. 49:** Grafy závislosti  $X_t$  na čase neizotermické krystalizace vz. 686

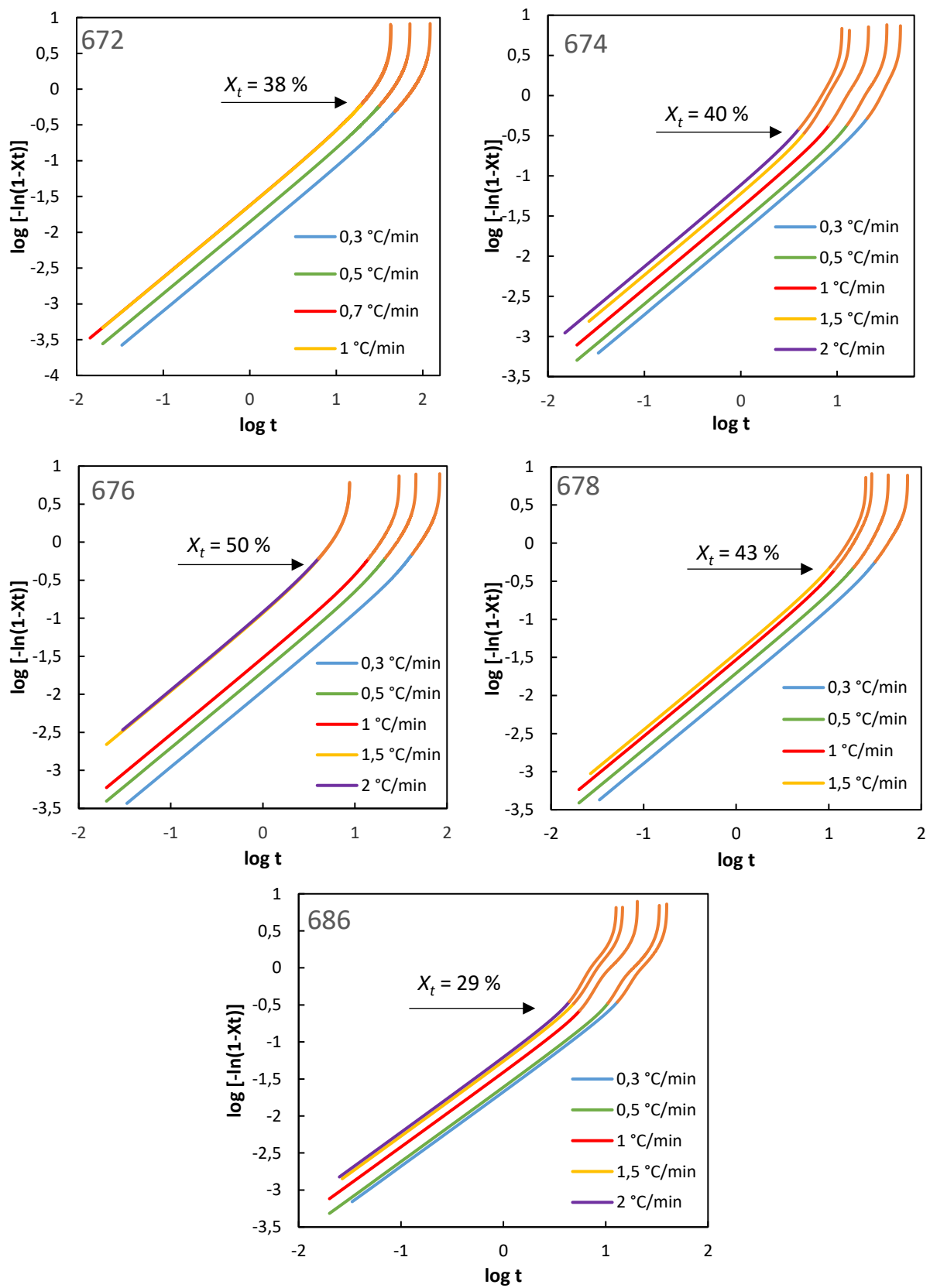
Dalším důležitým parametrem pro vyhodnocení kinetiky krystalizace je poločas krystalizace ( $t_{1/2}$ ), který byl vyhodnocený ze závislosti  $X_t$  na  $t$  pro  $X_t = 50\%$  (tabulka 10). Je zřejmé, že když s rostoucí  $\phi$  klesá  $X_t$ , klesá také  $t_{1/2}$  a tudíž roste rychlost krystalizace ( $v_c$ ). Z porovnání hodnot je jasné, že vz. 672 má nejnižší  $v_c$  a od  $\phi = 0,7\text{ °C/min}$  se kinetika krystalizace mění jen málo. Druhou nejvyšší hodnotu  $t_{1/2}$  má vz. 676, u něhož ale při  $\phi = 1,5$  a  $2\text{ °C/min}$  nabývá  $t_{1/2}$  nejnižších hodnot ze všech vzorků, kolem 4,4 min. Lze to odůvodnit tím, že při daných  $\phi$  vzniklo při optimálním podchlazení jen malé množství  $X_c$  (viz. výsledky z WAXS kap. 4.2.1) a lze říct, že především růst krystalitů byl pomalý. Vzorky 686 a 674 vykazují nejnižších  $t_{1/2}$  už při nejnižších  $\phi$ , což svědčí o rychlé krystalizaci a potvrzuje to dobrou účinnost použitých nukleačních činidel prokázaných na POM. Rychlost krystalizace rostla u vz. 678 nejpomaleji. Ze struktury pozorované na POM a konfokálním mikroskopu je jasné vidět, že krystalické útvary byly jen málo defektní a pomalu vykryštovaly i při nejvyšší  $\phi$  téměř všechny krystalizace schopné řetězce (vysoký  $X_c$ ). Hodnoty  $t_{1/2}$  zde však poukazují na jednu zásadní věc a tou je, že teorie nebere v potaz skutečně vzniklý krystalický podíl  $X_c$  ale jeho relativní hodnotu  $X_t$  pro jednotlivé  $\phi$  a nelze tak říct, že u vz. 676 pro  $\phi = 2\text{ °C}$  dojde k rychlému vzniku vysokého krystalického podílu.

Grafy závislosti  $\log[-\ln(1-X_t)]$  na  $\log t$  všech testovaných vzorků při daných  $\phi$  jsou zobrazeny na obrázku 50 a parametry získané z lineárních částí křivek jsou uvedeny v tabulce 10. Lineární část křivek s vyznačením získaného  $X_t$  víceméně odpovídá první lineární závislosti  $X_t$  na  $t$ , než dojde ke změně  $v_c$ , resp. k urychlení a poté opět ke zpomalení krystalizace (esovitý tvar) v důsledku rostoucího podchlazení a změny v rychlosti nukleace a růstu. Nelineární část křivky je v literatuře interpretována jako sekundární krystalizace, což v našem případě rozhodně není pravda vzhledem k pozorovanému vývoji krystalické struktury na POM. Očividně dochází ke změně kinetiky, která je ovlivněna jak rychlostí nukleace, tak růstu krystalických oblastí, a je zřejmé, že obě se mění s přidaným typem činidla.

Směrnici lineární závislosti křivek na obrázku 50 je Avramiho exponent ( $n$ ), který v sobě nese informaci jak o nukleaci, tak o samotném růstu krystalitů, a literatura jej nejčastěji interpretuje jako „dimenzionalitu“ růstu. Jak je vidět v tabulce 10, hodnoty  $n$  jsou pro všechny

vzorky téměř rovny 1 (průměr  $n$  v rozmezí 1,06 až 1,09), což se v literatuře interpretuje tak, že se jedná o jedno-dimenzionální růst. To se ale rozhodně nedá říct o krystalické struktuře pozorované v této práci, protože jak bylo vidět na POM i konfokálním laserovém rastrovacím mikroskopu, vznikaly sférolity (tří-dimenzionální růst), a není tedy možné konstatovat, že by vznikaly vláknité útvary (jedno-dimenzionální růst). Hodnotu  $n$  však lze interpretovat také v souvislosti s velikostí vzniklých krystalitů, která jak bylo prokázáno v této práci, je pro testované vzorky malá (14–20 nm) a pro jednotlivé vzorky se neměnila ani v závislosti na přidaném činidle ani s  $\phi$ .

Hodnoty  $\log Z_i/\phi$  jsou u všech vz. záporné a se zvyšující se  $\phi$  rostou. To potvrzuje již několikrát prokázaný fakt, že  $v_c$  se zvyšuje se zvyšující se  $\phi$ . Nejnížší hodnoty  $\log Z_i/\phi$  jsou vidět u čisté PLA a u vz. 676, což naznačuje jejich slabou vůli krystalizovat a koreluje to s výsledky DSC a WAXS zvláště pro vyšší  $\phi$ . Nejvyšších hodnot pak nabývají vz. 674 a 686, což opět potvrzuje, že nukleační činidla v nich obsažená urychlují  $v_c$ .



**Obr 50:** Grafy závislosti  $\log[-\ln(1-X_t)]$  na  $\log t$  vz. 672, 674, 676, 678, 686 se zaznačením hodnoty  $X_t$  na konci lineárního úseku křivek



**Tabulka 10:** Parametry vyhodnocené z teorie Jeziorny; poločas krystalizace ( $t_{1/2}$ ), Avramiho exponent ( $n$ ) a jeho průměr, koeficient spolehlivosti ( $R^2$ ) a logaritmus modifikované konstanty rychlosti krystalizace ( $\log Zt/\phi$ )

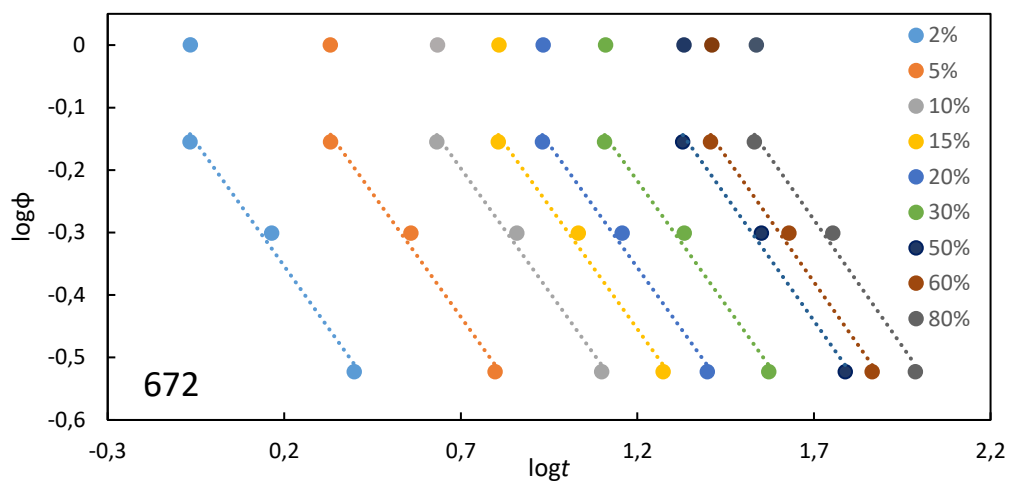
vzorek	$\phi$ [°C/min]	$t_{1/2}$ [min]	n	Průměr n	$R^2$	$\log Zt/\phi$
<b>672</b>	0,3	61,47	1,060	1,07	0,9987	-2,13
	0,5	35,62	1,071		0,9982	-1,88
	0,7	21,31	1,095		0,9968	-1,65
	1	21,48	1,073		0,9982	-1,64
<b>674</b>	0,3	24,27	1,076	1,07	0,998	-1,74
	0,5	16,38	1,065		0,998	-1,59
	1	10,66	1,063		0,9982	-1,39
	1,5	6,79	1,062		0,9984	-1,21
	2	5,76	1,061		0,9984	-1,10
<b>676</b>	0,3	41,83	1,094	1,09	0,9961	-1,99
	0,5	23,02	1,094		0,9964	-1,72
	1	15,31	1,090		0,9968	-1,52
	1,5	4,46	1,076		0,9983	-0,92
	2	4,4	1,077		0,9983	-0,90
<b>678</b>	0,3	35,87	1,079	1,07	0,9974	-1,92
	0,5	23,44	1,067		0,9982	-1,72
	1	15,25	1,069		0,9981	-1,53
	1,5	13,03	1,069		0,9982	-1,44
<b>686</b>	0,3	18,47	1,054	1,06	0,9987	-1,68
	0,5	14,8	1,057		0,9981	-1,61
	1	8,89	1,049		0,9987	-1,40
	1,5	7,09	1,056		0,9987	-1,25
	2	6,1	1,063		0,9981	-1,19

### 4.3.2 Metoda Mo

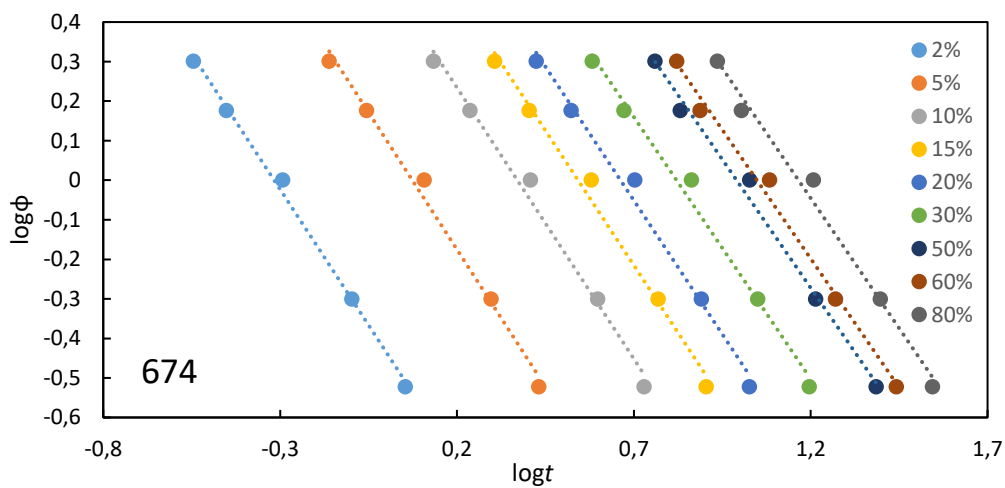
Hodnoty  $\log\phi$  na  $\log t$  byly vyneseny do grafů zobrazených na obrázku 51–55. Jak je vidět, lineární závislost byla získána pro všechny  $\phi$  a téměř celý rozsah  $X_t$  (2–80 %) pouze pro vzorky 674, 678 a 686. U ostatních vzorků nevyhověla data pro nejvyšší  $\phi$  a nebyla tedy zahrnuta do vyhodnocení. Důvodem je stejná nebo téměř stejná  $v_c$  (zřejmé z obrázku 45 a 49) a stejný  $t_{1/2}$ .

Z lineárních závislostí byly získány Moovi parametry, které jsou spolu s hodnotou spolehlivosti uvedeny v tabulce 11. Parametr  $\alpha$  v sobě kombinuje informaci z Avramiho exponentu o nukleaci a růstu a informaci z Ozawova exponentu ( $m$ ) o morfologii růstu. Hodnota parametru  $\alpha$  ( $\alpha = n/m$ ) je pro vz. 672 a 676 menší než jedna, z čehož vyplývá, že Ozawův koeficient je větší než Avramiho. To je možné interpretovat jako pomalejší nukleaci nebo růst. Hodnoty parametrů  $\alpha$  se však v průběhu krystalizace měnily jen zanedbatelně, což naznačuje, že poměr koeficientů  $n$  a  $m$  téměř zůstával konstantní pro daný vzorek.

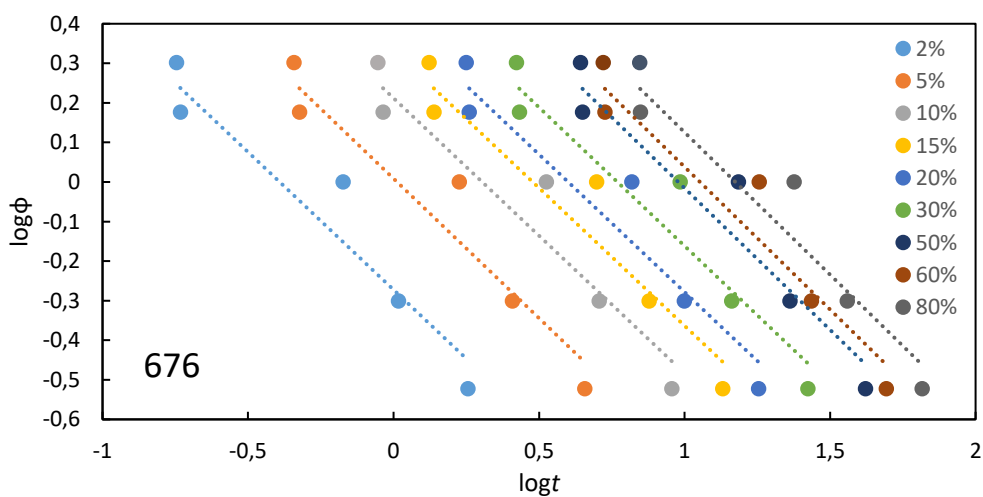
Nízké  $F(T)$  znamená, že nižší  $\phi$  je potřebná pro dosažení daného  $X_t$  v jednotce času, indikuje to rychlou  $v_c$ . Parametr  $F(T)$  souvisí s  $\phi$  kdy s vyšší  $\phi$  dosáhneme logicky rychlejší krystalizace, jenomže hodnoty  $F(T)$  vůbec nic neříkají o tom, kolik krystalického podílu vzniklo. U všech vzorků hodnoty  $F(T)$  rostou s rostoucí hodnotou  $X_t$ , což naznačuje, že pro daný krystalizační čas, dosažení vyšší hodnoty  $X_t$  vyžaduje vyšší rychlost ohřevu. Pro stejnou hodnotu  $X_t$  jsou hodnoty  $F(T)$  nejnižší pro vz. 676, z čehož podle literatury lze vyvozovat, že krystalická fáze vzniká společně se vz. 672 nejrychleji. Tento fakt ale v žádném případě nevypovídá o množství vzniku reálného krystalického podílu  $X_c$ , ale je vztažený na relativní hodnoty  $X_t$ . Na základě ostatních měření tedy není možné konstatovat, že reálná krystalická fáze  $X_c$  vznikne nejrychleji, u vz. 676 a 672 byly na POM naměřeny totiž nejvyšší časy krystalizace. Pro teorii Mo se u vz. 676 a 672 už částečně projevují úskalí aplikace tohoto teoretického modelu pro vzorky, které jsou jen málo krystalické. Dále pro dané vzorky nevíme, co pro ně „rychlost“ vyplývající z  $F(T)$  znamená. Jestli dává informaci o rychlosti nukleace nebo růstu. Nejvyšších hodnot  $F(T)$  dosahují vz. 678, 686, 674 (od nejvyššího po nejnižší). Vyšší hodnoty  $F(T)$  říkají, že krystalizace probíhá pomaleji, čemuž ale odporují křivky vývoje  $X_t$  v čase na obrázku 45–49, kde nejrychleji krystalizuje vz. 686 a 674. Nejvyšší hodnoty pro vz. 678 ale korelují s dlouhým časem krystalizace na POM, kdy vznikali nejdokonalější krystalické struktury. Je zřejmé že teorie Mo velmi rychle naráží na své limity ve smyslu, že je nepoužitelná, nebo omezeně použitelná pro materiály, které krystalizují pomalu a do malého stupně. Teorie Mo je vzdálená reálnému  $X_c$ , který vzniká a parametry vyhodnocuje z relativních hodnot  $X_t$ .



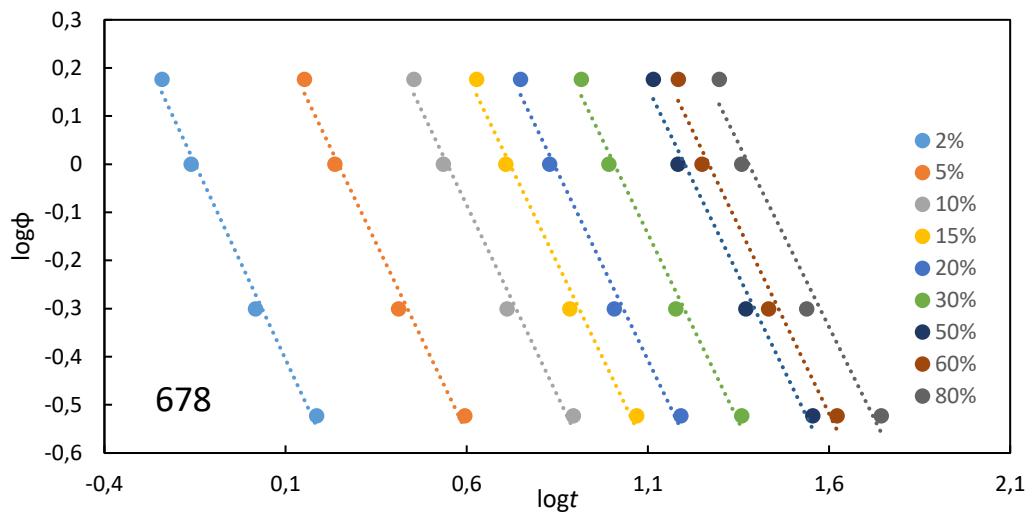
**Obr. 51:** Závislost  $\log \phi$  na  $\log t$  pro neizotermickou krystalizaci vz. 672



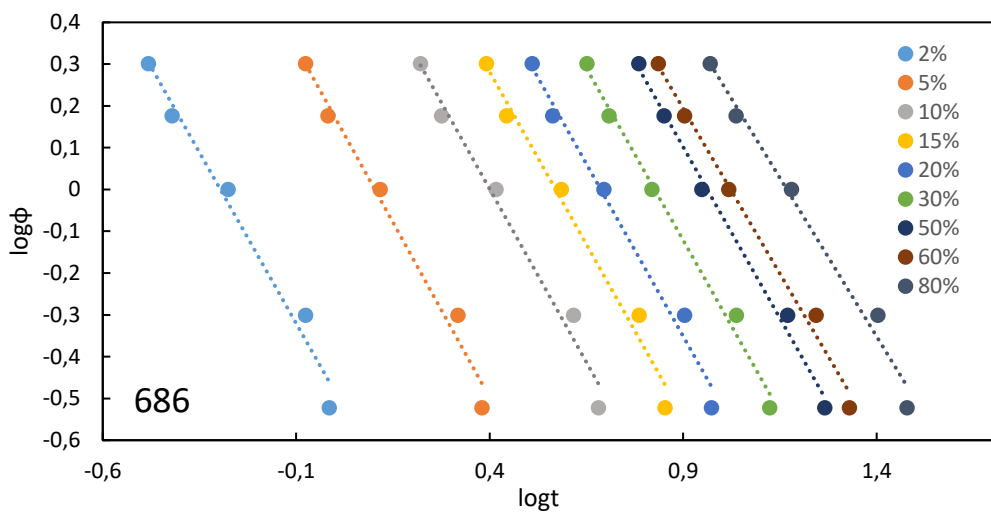
**Obr. 52:** Závislost  $\log \phi$  na  $\log t$  pro neizotermickou krystalizaci vz. 674



**Obr. 53:** Závislost  $\log \phi$  na  $\log t$  pro neizotermickou krystalizaci vz. 676



**Obr. 54:** Závislost  $\log \phi$  na  $\log t$  pro neizotermickou krystalizaci vz. 678



**Obr. 55:** Závislost  $\log \phi$  na  $\log t$  pro neizotermickou krystalizaci vz. 686

**Tabulka 11: Parametry vyhodnoceny metodou Mo**

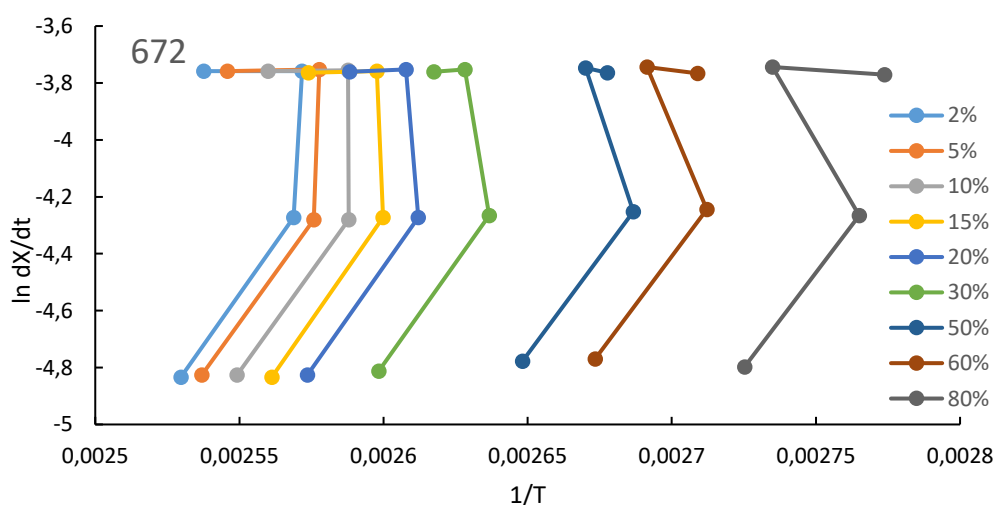
Vzorek	$X_t$ [%]	$\alpha$	F [T]	$R^2$	vzorek	$X_t$ [%]	$\alpha$	F [T]	$R^2$
<b>672</b>	2	0,79	0,64	0,987	<b>674</b>	2	1,37	0,37	0,997
	5	0,97	1,31	0,989		5	1,55	1,27	0,992
	10	0,79	2,26	0,990		10	1,37	3,22	0,991
	15	0,79	3,11	0,990		15	1,36	5,49	0,991
	20	0,79	3,90	0,990		20	1,35	7,87	0,990
	30	0,79	5,42	0,990		30	1,32	12,23	0,990
	50	0,80	8,34	0,990		50	1,30	19,39	0,993
	60	0,81	9,77	0,990		60	1,30	23,25	0,992
	80	0,81	12,45	0,989		80	1,32	34,13	0,989
<b>676</b>	2	0,70	0,53	0,889	<b>678</b>	2	1,62	0,57	0,992
	5	0,68	1,02	0,892		5	1,90	2,43	0,988
	10	0,70	1,63	0,888		10	1,58	7,30	0,988
	15	0,70	2,15	0,889		15	1,57	13,47	0,987
	20	0,70	2,62	0,890		20	1,57	20,78	0,987
	30	0,70	3,46	0,892		30	1,56	37,16	0,987
	50	0,72	5,02	0,897		50	1,56	74,56	0,984
	60	0,72	5,74	0,899		60	1,56	95,29	0,981
	80	0,72	7,01	0,900		80	1,53	126,72	0,972
<b>686</b>	2	1,64	0,33	0,980					
	5	1,68	1,49	0,982					
	10	1,66	4,62	0,982					
	15	1,65	8,76	0,983					
	20	1,65	13,59	0,985					
	30	1,64	22,85	0,991					
	50	1,64	37,73	0,994					
	60	1,58	41,48	0,991					
	80	1,52	59,19	0,986					

### 4.3.3 Vyhodnocení aktivační energie

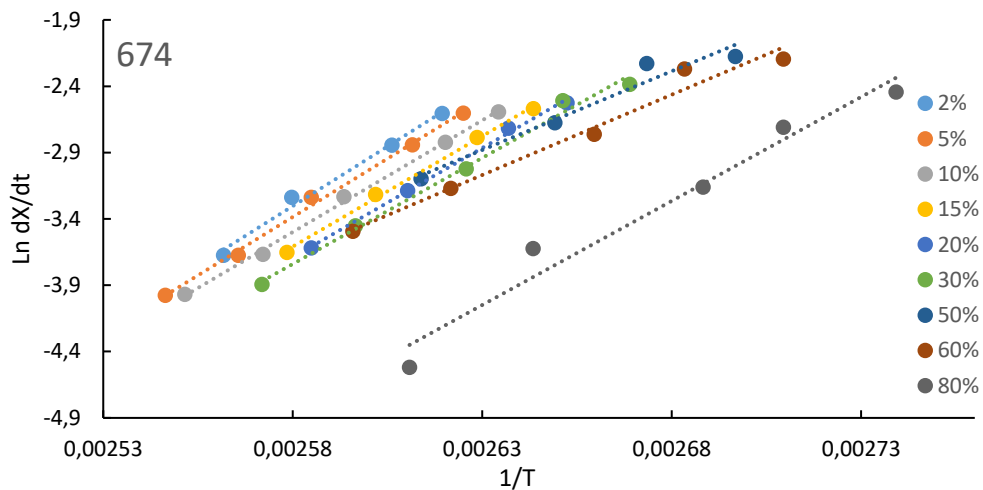
Změna aktivační energie ( $\Delta E_m$ ) představuje rozsah obtížnosti pro krystalický proces, tedy energetickou bariéru pro nukleaci a růst. Čím menší hodnota  $\Delta E_m$ , tím snáz budou procesy krystalizace probíhat. Dle metody Friedmann jsou do grafů na obrázku 56–60 vyneseny hodnoty  $\ln(dX/dt)$  na  $1/T_x$  pro všechny vzorky.

U vz. 672 nebylo možné  $\Delta E_m$  dle metody Friedmann vyhodnotit, protože data netvořila lineární závislost (obrázek 56). Jak bylo potvrzeno ze snímků POM a z kalorimetrických měření, pro  $\phi = 0,7$  a  $1 \text{ }^\circ\text{C/min}$  se  $X_t$  v čase neměnil. Krystalizace čisté PLA už probíhá v blízkosti  $T_g$  a pro vyhodnocení  $\Delta E_m$  by bylo nutné ještě  $\phi$  nižších, než je  $0,3 \text{ }^\circ\text{C/min}$ , nebo spíš izotermické krystalizace.

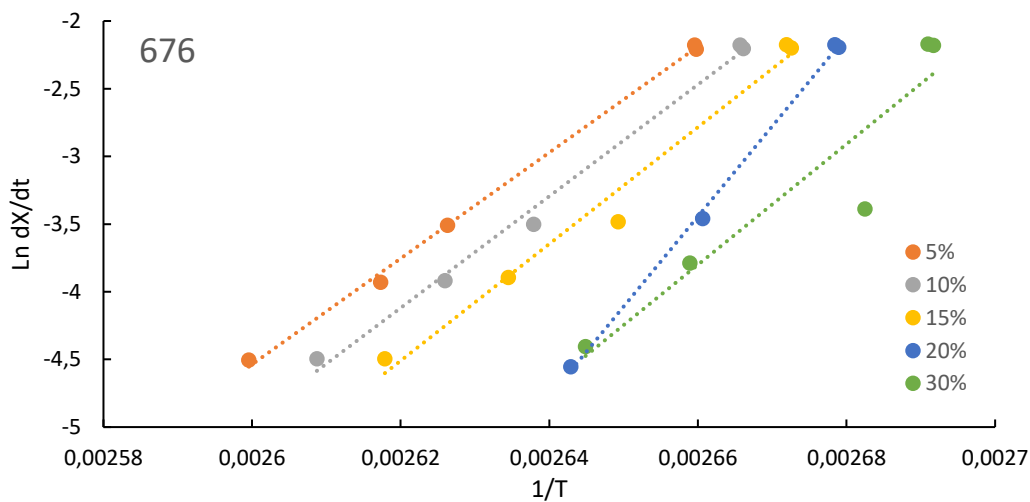
Pro získání lineárních závislostí na obrázcích 56–60 bylo zapotřebí některá data upravit. Největší korekce bylo zapotřebí udělat u vz. 676 (obr. 58), kde od lineární závislosti vybočily hodnoty pro  $X_t = 2, 6, 50, \text{ a } 80 \%$ . Nemožnost spočítat  $\Delta E_m$  u vz. 672 a nevyhovující body u vz. 676 dávají informaci o tom, že metoda Friedmann není vhodná pro málo krystalické vzorky, jak už bylo prokázáno u metody Mo. U ostatních vzorků lineární závislost netvořily některé nebo všechny body pro  $\phi = 0,3 \text{ }^\circ\text{C/min}$  (pro vz. 674 to byly body  $X_t = 2, 15 \text{ a } 20 \%$ , což může být způsobeno morfologickými změnami během krystalizace a pro vz. 678 to byla celá řada  $\phi = 0,3 \text{ }^\circ\text{C/min}$ ).



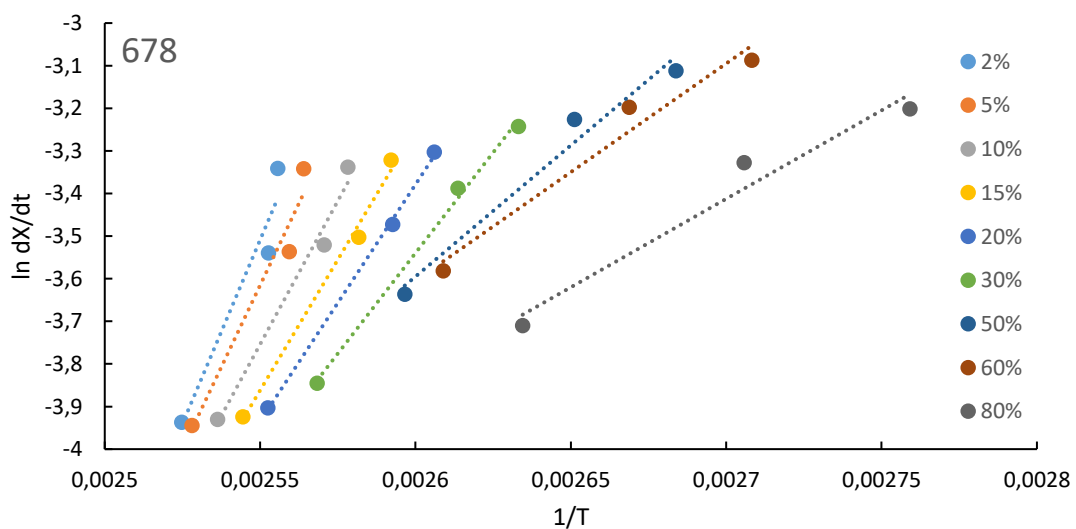
**Obr. 56:** Graf závislosti  $\ln dX/dt$  na  $1/T$  pro neizotermickou krystalizaci vzorku 672



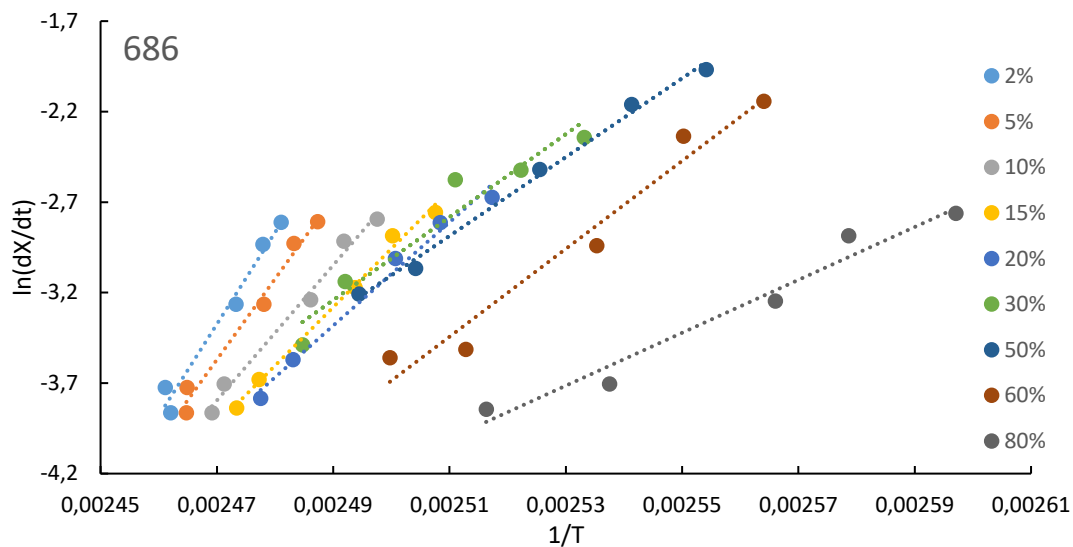
**Obr. 57:** Graf závislosti  $\ln dX/dt$  na  $1/T$  pro neizotermickou krystalizaci vzorku 674



**Obr. 58:** Graf závislosti  $\ln dX/dt$  na  $1/T$  pro neizotermickou krystalizaci vzorku 676



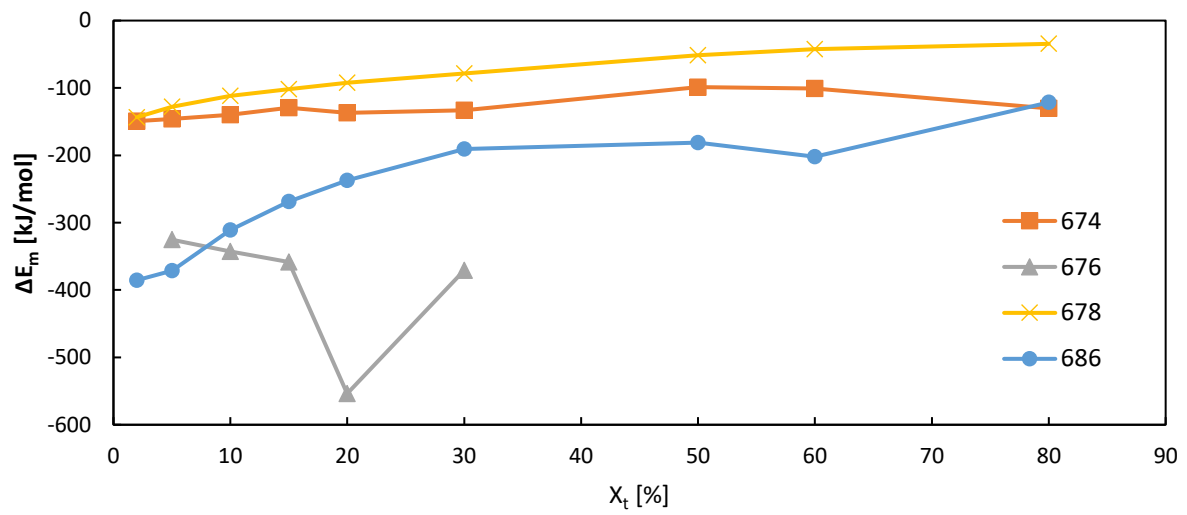
**Obr. 59:** Graf závislosti  $\ln dX/dt$  na  $1/T$  pro neizotermickou krystalizaci vzorku 678



**Obr. 60:** Graf závislosti  $\ln dX/dt$  na  $1/T$  pro neizotermickou krystalizaci vzorku 686

Hodnoty  $\Delta E_m$  byly spočítány ze sklonů lineárních závislostí a tyto byly dále vyneseny v závislosti na  $X_t$  (obrázek 61). Je zřejmé, že  $\Delta E_m$  neizotermické krystalizace není konstantní, ale v čase roste (s výjimkou vz. 676) a krystalizační proces běží hůře tedy pomaleji (při malém podchlazení se jedná a „těžkost“ vzniku zárodku a při velkém podchlazení o „těžkost“ difuze a růstu). Aktivační energie tak koreluje s výsledky z POM ve smyslu teplotního a časového rozsahu vývoje krystalické struktury a s daty z DSC ve smyslu časového nárůstu  $X_t$ . Nejnižší  $\Delta E_m$  a rychlý začátek krystalizace vykázal vz. 686, pak 676, 674 a 678. Při srovnání vzorků 686 a 676 však brzy po začátku krystalizace došlo ke změně – při 10 %  $X_t$  byla krystalizace snažší pro vz. 676 a  $\Delta E_m$  dále mírně klesala do dosažení  $X_t = 30$  %, zatímco u vz. 686  $\Delta E_m$  rychle rostla do  $X_t = 30$  %, pak zůstala stejná do asi  $X_t = 70$  % a v poslední fázi opět rostla. Vz. 676 bylo podle teorie Friedmann možné popsat jenom do  $X_t = 30$  %, ale  $\Delta E_m$  neříká nic o tom, jak neochotně a pomalu tento vzorek krystalizuje při nízkých  $\phi$ . U vz. 678  $\Delta E_m$  s nárůstem  $X_t$  rostla nepřetržitě. Pro začátek krystalizace musely vz. 674 a 678 překonat nejvyšší energetickou bariéru – jejich počáteční hodnoty  $\Delta E_m$  jsou nejvyšší. Nejmenších změn  $\Delta E_m$ , co se hodnot týče, nabýval vz. 674 (-100 až 150 kJ/mol), kde  $\Delta E_m$  rostla mírně do asi  $X_t = 15$  %, pak zůstala konstantní, vzrostla při dosažení 50 % a pro dokrystalizaci klesla. Jedná se o vzorek, který pro každou  $\phi$  vykrytalizoval do vysokého  $X_c$  a v rámci měřených vzorků rychle.





**Obr. 61:** Závislost krystalizační aktivační energie na relativním krystalickém podílu pro neizotermickou krystalizaci vzorků 674, 676, 678, 686

## 5 ZÁVĚR

Zkoumané vzorky byly vyrobené z komerčního granulátu PLA Ingeo 3052D (672) a obohacené o 1 % vybraných činidel: mastek (674), organická sůl s přídavkem modifikovaného amorfního SiO<sub>2</sub> (676), organická sůl se stearátem zinečnatým (678), a činidlo speciálně vyvinuté pro PLA (draselná sůl 5-dimetylsulfoisoftalátu, LAK-301; 686). Z granulátu byly vylisovány tenké desky o tloušťce cca 0,8 mm a vzorky z nich odebrané byly podrobeny neizotermické krystalizaci na kalorimetru při rychlostech chlazení ( $\phi$ ) 0,3; 0,5; 0,7; 1; 1,5; 2 °C/min a pod polarizačním mikroskopem (POM) při  $\phi$  0,3; 1; 2 °C/min. Z kalorimetrických dat byla pomocí modelů Jeziorny a Mo vyhodnocena kinetika krystalizace PLA a dle metody Friedmann byla vyhodnocena aktivační energie. Krystalický podíl ( $X_c$ ) PLA byl vyhodnocený z metody širokoúhlové difrakce Roentgenova záření. Pro porovnání morfologie vzniklé pod POM a na kalorimetru byly vzorky podrobeny chemickému degradativnímu leptu a odhalená struktura byla pozorována na konfokálním laserovém rastrovacím mikroskopu.

Všechny vyrobené vzorky byly amorfni ( $X_c < 2$  %) a přidaná činidla tedy během rychlosti chlazení při lisování destiček neprojevila krystalizační aktivitu. Z toho lze vyvozovat, že pro praxi, kde je rychlé chlazení standardem, jsou tato činidla nevhodná ve smyslu navýšení krystalického podílu PLA. Na druhou stranu, činidla ovlivnila morfologii nově vzniklé struktury. Organická sůl s amorfním SiO<sub>2</sub> při následném ohřevu inhibovala rychlost studené krystalizace, zatímco činidla obsažená ve vz. 674 a 686 rychlost studené krystalizace urychlovala. U vz. 678, 686 a částečně i u 674 se projeví dva píky tání, kde první přísluší modifikaci  $\alpha'$ , ze které rekrystalizovala modifikace  $\alpha$ .

Vybraná činidla však vykazala menší či větší míru nukleační aktivity během neizotermické krystalizace, což se projevilo krystalizačním píkem a nižší teplotou krystalizace ve srovnání s čistou matricí. Teplota krystalizace pak u všech vzorků klesala s rostoucí  $\phi$  a u vzorků 674, 678 a 686 současně rostla také intenzita píků. Tento jev však nevypovídá o tom, že by vznikl větší krystalický podíl. Opačný trend byl pozorován u čisté PLA, která vykazala krystalizační pík pro  $\phi$  menší jak 0,7 °C/min a u vz. 676. U vz. 674 a 686 vznikly úzké píky krystalizace, což vypovídá o krátkém krystalizačním procesu.

Krystalický podíl byl u všech měřených vzorků nejvyšší pro  $\phi = 0,3$  °C/min a s rostoucí  $\phi$  klesal. Rychle u vzorků 676 a 672 a mírně u ostatních. Tím byl také prokázán nukleační efekt činidel, z nichž organická sůl s amorfním SiO<sub>2</sub> nemá pozitivní vliv na krystalizaci při vyšších  $\phi$  na rozdíl od ostatních. Vzorky 674 a 678 vykrytalizovaly do vysokého stupně ( $X_c$  byl nad 40 % pro všechny  $\phi$ ) a u vz. 686 klesl  $X_c$  pod 40 % až při  $\phi = 2$  °C/min. Lze předpokládat, že s dalším zvýšením  $\phi$  by tato hodnota ještě klesala. Tudiž, činidlo LAK-301 speciálně vyvinuté pro PLA ztrácí nukleační aktivitu s  $\phi$  vyšší než 2 °C/min. Střední velikost krystalitů byla u všech vzorků a pro všechny  $\phi$  stejná (14 do 20 nm), činidla ani  $\phi$  ji tedy neovlivňují.

Průběh neizotermické krystalizace pozorovaný in-situ na POM odhalil vznik a do velké míry morfologii krystalických útvarů. Různě velké a počtem se měnící sférolity vznikaly ve všech vzorcích kromě vz. 686 při  $\phi = 2$  °C/min, přičemž jejich velikost a četnost klesala se zvyšující se  $\phi$ . Ačkoli u vz. 674 a 686 byla přítomnost sférolitů velice ojedinělá,  $X_c$  byl vysoký. Jak diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC), tak POM ukázaly, že nejrychleji krystalizovaly

vz. 686 a 674 a nejpomaleji vz. 672 a 676, což souvisí s nukleační aktivitou. Doba krystalizace na kalorimetru však byla vyhodnocena jako kratší, protože pomalý proces krystalizace při vysokém podchlazení se neprojevil jako krystalizační pík, POM však umožnila sledovat změnu krystalické fáze při chlazení až do laboratorní teploty.

U všech vzorků po krystalizaci na kalorimetru se leptáním podařilo odhalit nadmolekulární strukturu. Snímky nově vzniklé struktury potvrdily stejnou konečnou morfologii struktury získané pomocí POM a lze tak říci, že POM věrohodně zachytila proces krystalizace, který probíhá při měření DSC. Potvrzený byl tedy trend, že se zvyšující se  $\phi$  klesá počet, velikost, dokonalost a uspořádanost krystalických útvarů. Výhodou konfokálního mikroskopu jsou 3D snímky a větší zvětšení, ale nebylo možné na něm uspokojivě zachytit strukturu z hlediska lamelárního uspořádání. Struktura odleptaných vzorků sice byla viditelná, ale hloubka ostrosti, zejména u vzorků s malými krystalitami a vyšší drsností povrchu nebyla dostatečná, protože část světla byla na těchto útvarech rozptýlena a detekuje se světlo odražené. Pro lepší zobrazení morfologie těchto vzorků by bylo vhodné použít rastrovací elektronový mikroskop.

Kinetiku neizotermické krystalizace nebylo zvolenými modely dle Jeziorny a Mo možné vyhodnotit v celém rozsahu dat. Model Jeziorny vyhověl s ohledem na typ činitele v rozsahu relativního krystalického podílu ( $X_t$ ) 29–50 % a u metody Mo nebylo možné vyhodnotit data pro nejvyšší  $\phi$  u vzorků matrice PLA a vzorku s HPN 68L. Oba modely se ukázaly být nevyhovující pro vzorky pomalu krystalizující a s nízkým dosaženým  $X_c$ . Bylo prokázáno, že závislost  $X_t$  na čase byla lineární nebo téměř lineární pro nejvyšší  $\phi$  a s klesající  $\phi$  měla mírně esovitý průběh. U vz. 672 (pro  $\phi = 0,7$  a  $1$  °C/min) a vz. 676 (pro  $\phi = 1,5$  a  $2$  °C/min) byla závislost totožná, takže vyšší  $\phi$  už kinetiku krystalizace neovlivnilo. S rostoucím  $\phi$  klesal také poločas krystalizace ( $t_{1/2}$ ) a tedy rychlost krystalizace. Nejnížší  $t_{1/2}$  i pro nejnížší  $\phi$  u vz. 674 a 686 potvrdil dobrou krystalizační účinnost mastku a LAK-301. Rychlost krystalizace rostla nejpomaleji pro vz. 678, což se projevilo vysokým  $X_c$  a krásnou sférolitickou strukturou.

Nejnižší aktivační energii ( $\Delta E_m$ ) pro zahájení krystalizačního procesu potřebovaly vzorky 686 a 676, ta však v průběhu krystalizace nezůstala konstantní, a s výjimkou vz. 676 rostla. To znamená, krystalizační proces běžel v čase hůře. Ukázalo se, že změna  $\Delta E_m$  souvisí se změnou morfologie vzniku krystalické fáze pozorované pod POM. Pro čistou PLA nebyla  $\Delta E_m$  vyhodnocena, protože nebyla získána lineární závislost dat. Ukázalo se, že metoda Friemann není vhodná pro vzorky krystalizující do malého stupně, což pro PLA nastalo při  $\phi$  vyšších než  $0,7$  °C/min.

Na problematiku kinetiky neizotermické krystalizace je zapotřebí se dívat z vícero úhlů pohledu včetně morfologie krystalické fáze. Jedním ze základních úskalí běžně používaných modelů je skutečnost, že nelze oddělit a tím postihnout vlivy na nukleaci a růst krystalické fáze a současně zahrnout změnu morfologie s měnící se mírou podchlazení. Odborná literatura se k jednotlivým vlivům a získaným parametrům z teoretických modelů věnuje většinou povrchně a nezkoumá vlivy nukleačních činitelů pro PLA do hloubky. Problematika kinetiky krystalizace vybraných činitelů pro PLA by svým rozsahem byla vhodná pro dizertační práci.

## SEZNAM SYMBOLŮ, VELIČIN A ZKRATEK

PLA	Kyselina polymléčná nebo polylaktid
$\phi$	Rychlost chlazení
$X_c$	Krystalický podíl
$X_t$	Relativní krystalický podíl v čase
PLLA	Poly-L-laktid
PDLA	Poly-D-laktid
PDLLA	DL-forma kyseliny polymléčné
$T_m$	Teplota tání
MW	Molekulová hmotnost (z angl. molar weight)
ROP	Polymerizace za otevření kruhu (z angl. ring-opening-polymerization)
$T_g$	Teplota skelného přechodu
$T_c$	Teplota krystalizace z taveniny
$Z$	Konstanta krystalizační rychlosti
$n$	Avramiho exponent
$Z_i/\phi$	Modifikovaná konstanta rychlosti krystalizace z metody Jeziorny
$K$	Kinetický parametr
$m$	Ozawův exponent
$F(T)$	Funkce rychlosti chlazení/ohřevu z metody Mo
$\alpha$	Poměr exponentů Avrami/Ozawa
$t_{1/2}$	Poločas krystalizace
$E_t$	Celkový objem rostoucího krystalitu
$\Delta E$	Aktivační energie
$T_{cc}$	Teplota studené krystalizace
$\Delta E_m$	Krystalizační aktivační energie v daném krystalickém podílu
DSC	Diferenční kompenzační kalorimetrie
$\Delta H_m$	Teplo tání
$\Delta H_c$	Teplo krystalizace
RTG	Rentgenová difrakční analýza
WAXS	Širokoúhlá difrakční analýza (z angl. Wide-angle X-ray scattering)

$I_{\text{kryst/amorf}}$	Plocha pod difrakční křivkou krystalické nebo amorfní fáze
POM	Polarizační optická mikroskopie
vz.	Vzorek
$X_{\text{cc}}, X_{\text{cc}2}$	Krystalický podíl vzniklý během studené krystalizace
$T_n$	Teplota neizotermické krystalizace
$L_{hkl}$	Rozměry krystalitu ve směru kolmém ke krystalografické rovině hkl
$T_{\text{cz}}$	Teplota začátku neizotermické krystalizace
$T_{\text{ck}}$	Teplota konce neizotermické krystalizace
$t_z$	Čas začátku neizotermické krystalizace
$v_c$	Rychlost krystalizace

## SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] JOHN, Rojan P., Dhanya GANGADHARAN a K. MADHAVAN NAMPOOTHIRI. Genome shuffling of *Lactobacillus delbrueckii* mutant and *Bacillus amyloliquefaciens* through protoplasmic fusion for l-lactic acid production from starchy wastes. *Bioresource Technology*. 2008, **99**(17), 8008-8015. ISSN 09608524. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2008.03.058
- [2] DATHA, Rathin a Michael HENRY. Review Lactic acid: recent advances in products, processes and technologies – a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. USA: Energy Systems Division, Argonne National Laboratory, 2006, (81), 1119–1129. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1002/jctb.1486
- [3] *Poly(lactic Acid) Science and Technology*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, The, 2014. ISBN 978-1-84973-879-8.
- [4] AURAS, Rafael A., Bruce HARTE, Susan SELKE a Ruben HERNANDEZ. *Mechanical, Physical, and Barrier Properties of Poly(Lactide) Films*. 2003, **19**(2), 123-135. ISSN 8756-0879. Dostupné z: doi:10.1177/8756087903039702
- [5] Zhang, S.; Li, F.; Wei, D., *ACI Mater. J.* 2007, **5**, 227
- [6] AURAS, Rafael, Lim LOONG-TAK a Susan E. M. SELKE. *Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*. 1. New Jersey: WILEY, 2010. ISBN 978-0-470-29366-9.
- [7] AVÉROUS, L. Polylactic Acid: Synthesis, Properties and Applications. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Elsevier, 2008, 2008, , 433-450. ISBN 9780080453163. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-045316-3.00021-1
- [8] AJIOKA, M., K. ENOMOTO, K. SUZUKI a A. YAMAGUCHI. The basic properties of poly(lactic acid) produced by the direct condensation polymerization of lactic acid: Synthesis, Properties and Applications. *Journal of Environmental Polymer Degradation*. Elsevier, 1995, 2008, **3**(4), 225-234. ISBN 9780080453163. ISSN 1064-7564. Dostupné z: doi:10.1007/BF02068677
- [9] HARTMANN, H. High molecular weight polylactic acid polymers. KAPLAN, D. L. *Biopolymers from Renewable Resources*. 1. Berlin: Springer-Verlag, 1998, s. 367-411. ISBN 978-3-540-63567-3.
- [10] LIM, L.-T., R. AURAS a M. RUBINO. Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science*. 2008, **33**, 820-852.
- [11] HARRIS, Angela M., Ellen C. LEE a M. RUBINO. Improving mechanical performance of injection molded PLA by controlling crystallinity. *Journal of Applied Polymer Science*. 2008, **107**(4), 2246-2255. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.27261
- [12] PEREGO, G., G. D. CELLA a C. BASTIOLI. Effect of molecular weight and crystallinity on poly(lactic acid) mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*. Novamont S.p.A., Via Fauser, 8, 28100 Novara, Italy, 1996, **59**, 37-43.
- [13] LI, S. a S. MCCARTHY. Influence of crystallinity and stereochemistry on the enzymatic degradation of poly(lactide)s. *Macromolecules*. 1999, **32**, 4454-4456.
- [14] DRIESKENS, Marjoleine, Roos PEETERS, Jules MULLENS, Dirk FRANCO, Pieter J. LEMSTRA a Denka G. HRISTOVA-BOGAERDS. Structure versus properties relationship of



- poly(lactic acid). I. Effect of crystallinity on barrier properties. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2009, **47**(22), 2247-2258. ISSN 08876266. Dostupné z: doi:10.1002/polb.21822
- [15] SARASUA, Jose-Ramon, Robert E. PRUD'HOMME a WISNIEWSKI. Crystallization and Melting Behavior of Polylactides. *Macromolecules*. American Chemical Society, 1998, **31**, 3895–3905.
- [16] LEDNICKÝ, F. *Mikroskopie a morfologie polymerů: Morfologie polymerů. 2*. V Liberci: Technická univerzita v Liberci, 2009. ISBN 978-80-7372-489-0.
- [17] DI LORENZO, M.L. a C. SILVESTRE. Non-isothermal crystallization of polymers. *Progress in Polymer Science*. 1999, **24**(6), 917-950. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/S0079-6700(99)00019-2
- [18] DE SANTIS, P. a A. J. KOVACS. Molecular conformation of poly(S-lactic acid). *Biopolymers*. 1968, **6**(3), 299-306. ISSN 0006-3525. Dostupné z: doi:10.1002/bip.1968.360060305
- [19] ZHANG, Jianming, Yongxin DUAN, Harumi SATO, Hideto TSUJI, Isao NODA, Shouke YAN a Yukihiro OZAKI. Crystal Modifications and Thermal Behavior of Poly(1-lactic acid) Revealed by Infrared Spectroscopy. *Macromolecules*. 2005, **38**(19), 8012-8021. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma051232r
- [20] KAWAI, Takahiko, Nelly RAHMAN, Go MATSUBA, et al. Crystallization and Melting Behavior of Poly(1-lactic Acid). *Macromolecules*. 2007, **40**(26), 9463-9469. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma070082c
- [21] ZHANG, Jianming, Kohji TASHIRO, Hideto TSUJI, et al. Disorder-to-Order Phase Transition and Multiple Melting Behavior of Poly(1-lactide) Investigated by Simultaneous Measurements of WAXD and DSC. *Macromolecules*. 2008, **41**(4), 1352-1357. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma0706071
- Macromolecules*, 41 (2008), pp. 1352-1357
- [22] COCCA, Mariacristina, Maria Laura Di LORENZO, Mario MALINCONICO, et al. Influence of crystal polymorphism on mechanical and barrier properties of poly(l-lactic acid). *European Polymer Journal*. 2011, **47**(5), 1073-1080. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2011.02.009
- [23] ELING, B., S. GOGOLEWSKI, A.J. PENNINGGS, et al. Biodegradable materials of poly(l-lactic acid): 1. Melt-spun and solution-spun fibres. *Polymer*. 1982, **23**(11), 1587-1593. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/0032-3861(82)90176-8
- [24] HOOGSTEN, W., A. R. POSTEMA, A. J. PENNINGGS, Gerrit TEN BRINKE a P. ZUGENMAIER. Crystal structure, conformation and morphology of solution-spun poly(L-lactide) fibers. *Macromolecules*. 1990, **23**(2), 634-642. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma00204a041
- [25] CARTIER, L., T. OKIHARA, Y. IKADA, H. TSUJI, J. PUIGGALI a B. LOTZ. Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of polylactides. *Polymer*. 2000, **41**(25), 8909-8919. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/S0032-3861(00)00234-2

- [26] FUKUSHIMA, Kazuki, Yoshiharu KIMURA, Y. IKADA, H. TSUJI, J. PUIGGALI a B. LOTZ. Stereocomplexed polylactides (Neo-PLA) as high-performance bio-based polymers: their formation, properties, and application. *Polymer International*. 2006, **55**(6), 626-642. ISSN 0959-8103. Dostupné z: doi:10.1002/pi.2010
- [27] AURAS, Rafael, Bruce HARTE, Susan SELKE, H. TSUJI, J. PUIGGALI a B. LOTZ. An Overview of Polylactides as Packaging Materials: their formation, properties, and application. *Macromolecular Bioscience*. 2004, **4**(9), 835-864. ISSN 1616-5187. Dostupné z: doi:10.1002/mabi.200400043
- [28] SHYR, Tien-Wei, Huan-Chieh KO, Tzu-Ming WU, Tzong-Ming WU, J. PUIGGALI a B. LOTZ. Crystallisation and spherulite morphology of polylactide stereocomplex: their formation, properties, and application. *Polymer International*. 2019, **68**(1), 141-150. ISSN 09598103. Dostupné z: doi:10.1002/pi.5708
- [29] AVRAMI, Melvin, Huan-Chieh KO, Tzu-Ming WU, Tzong-Ming WU, J. PUIGGALI a B. LOTZ. Kinetics of Phase Change. I General Theory: their formation, properties, and application. *The Journal of Chemical Physics*. 1939, **7**(12), 1103-1112. ISSN 0021-9606. Dostupné z: doi:10.1063/1.1750380
- [30] AVRAMI, Melvin, Huan-Chieh KO, Tzu-Ming WU, Tzong-Ming WU, J. PUIGGALI a B. LOTZ. Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei: their formation, properties, and application. *The Journal of Chemical Physics*. 1940, **8**(2), 212-224. ISSN 0021-9606. Dostupné z: doi:10.1063/1.1750631
- [31] AVRAMI, Melvin. Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III. *The Journal of Chemical Physics*. 1941, **9**(2), 177-184. ISSN 0021-9606. Dostupné z: doi:10.1063/1.1750872
- [32] SCHULZ, E. B. Wunderlich. Macromolecular physics, vol. 2 crystal nucleation, growth, annealing. Academic Press New York 1976, *Kristall und Technik*. 1977, **12**(1), K11-K12. ISSN 00234753. Dostupné z: doi:10.1002/crat.19770120121
- [33] JEZIORNY, Andrzej. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by d.s.c. *Polymer*. 1978, **19**(10), 1142-1144. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/0032-3861(78)90060-5
- [34] OZAWA, T. Kinetics of non-isothermal crystallization. *Polymer*. 1971, **12**(3), 150-158. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/0032-3861(71)90041-3
- [35] LIU, Tianxi, Zhishen MO, Shanger WANG a Hongfang ZHANG. Nonisothermal melt and cold crystallization kinetics of poly(aryl ether ether ketone ketone). *Polymer*. 1997, **37**(3), 568-575. ISSN 0032-3888. Dostupné z: doi:10.1002/pen.11700
- [36] LIU, Tianxi, Zhishen MO, Shanger WANG a Hongfang ZHANG. Crystallization behavior of a novel poly(aryl ether ketone): PEDEK<sub>m</sub>K. *Journal of Applied Polymer Science*. 1997, **64**(8), 815–21. Dostupné z: doi:10.1002/(sici)1097-4628(19970523)64:8<1451::aid-app1>3.0.co;2-g
- [37] SHI, Nan, Qiang DOU, Shanger WANG a Hongfang ZHANG. Non-isothermal cold crystallization kinetics of poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate)/treated

- calcium carbonate composites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2015, **119**(1), 635-642. ISSN 1388-6150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-014-4162-z
- [38] HUANG, Jiann-Wen, Yung CHANG HUNG, Ya-Lan WEN, Chiun-Chia KANG a Mou-Yung YEH. Polylactide/nano- and micro-scale silica composite films. II. Melting behavior and cold crystallization. *Journal of Applied Polymer Science*. 2009, **112**(5), 3149-3156. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.29699
- [39] ZHANG, Yue, Bingyao DENG, Qingsheng LIU, Guo CHANG a Mou-Yung YEH. Nonisothermal Crystallization Kinetics of Poly(lactic acid)/Nanosilica Composites. *Journal of Macromolecular Science, Part B*. 2012, **52**(2), 334-343. ISSN 0022-2348. Dostupné z: doi:10.1080/00222348.2012.701551
- [40] ZHAO, Yuanyuan, Zhaobin QIU, Shouke YAN, Wantai YANG a Mou-Yung YEH. Crystallization behavior of biodegradable poly(L-lactide)/multiwalled carbon nanotubes nanocomposites from the amorphous state. *Journal of Macromolecular Science, Part B*. 2011, **51**(8), 1564-1573. ISSN 00323888. Dostupné z: doi:10.1002/pen.21933
- [41] LÓPEZ, Leonardo C., Garth L. WILKES, Shouke YAN, Wantai YANG a Mou-Yung YEH. Non-isothermal crystallization kinetics of poly(p-phenylene sulphide). *Polymer*. 1989, **30**(5), 882-887. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/0032-3861(89)90186-9
- [42] A. Ziabicki *Applied Polymer Symposia*, 6 (1967), p. 1
- [43] ZIABICKI, A., Garth L. WILKES, Shouke YAN, Wantai YANG a Mou-Yung YEH. Crystallization of polymers in variable external conditions. *Polymer*. 1996, **274**(3), 209-217. ISSN 0303-402X. Dostupné z: doi:10.1007/BF00665637
- [44] ZIABICKI, A. *Crystallization of polymers in variable external conditions*. 1996, **274**(8), 705-716. ISSN 0303-402X. Dostupné z: doi:10.1007/BF00654665
- [45] ZIABICKI, A. a P. SAJKIEWICZ. *Crystallization of polymers in variable external conditions. III: Experimental determination of kinetic characteristics*. 1998, **276**(8), 680-689. ISSN 0303-402X. Dostupné z: doi:10.1007/s003960050297
- [46] KISSINGER, Homer E. a P. SAJKIEWICZ. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis: Experimental determination of kinetic characteristics. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. 1956, **57**(4), 217-221. ISSN 0091-0635. Dostupné z: doi:10.6028/jres.057.026
- [47] VYAZOVKIN, Sergey a Nicolas SBIRRAZZUOLI. Isoconversional Analysis of Calorimetric Data on Nonisothermal Crystallization of a Polymer Melt: Experimental determination of kinetic characteristics. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2003, **107**(3), 882-888. ISSN 1520-6106. Dostupné z: doi:10.1021/jp026592k
- [48] FRIEDMAN, Henry L. a Nicolas SBIRRAZZUOLI. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic: Experimental determination of kinetic characteristics. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*. 1964, **6**(1), 183-195. ISSN 04492994. Dostupné z: doi:10.1002/polc.5070060121
- [49] VYAZOVKIN, Sergey a Ion DRANCA. Isoconversional Analysis of Combined Melt and Glass Crystallization Data: Experimental determination of kinetic characteristics.

- Macromolecular Chemistry and Physics*. 2006, **207**(1), 20-25. ISSN 1022-1352. Dostupné z: doi:10.1002/macp.200500419
- [50] VYAZOVKIN, Sergey. Nonisothermal crystallization of polymers: Getting more out of kinetic analysis of differential scanning calorimetry data. *POLYMER CRYSTALLIZATION*. 2018, **1**(2). ISSN 2573-7619. Dostupné z: doi:10.1002/pcr2.10003
- [51] HOFFMANN, Kurt, Gregor HUMBER a Dietmar MÄDER. Nucleating and clarifying agents for polyolefins. *Macromolecular symposia*. 2001, **176**(1), 83-92. Dostupné z: doi:10.1002/1521-3900(200112)176:1<83::AID-MASY83>3.0.CO;2-N
- [52] SAEIDLOU, Sajjad, Michel A. HUNEAULT, Hongbo LI a Chul B. PARK. Poly(lactic acid) crystallization. *Progress in Polymer Science*. 2012, **37**(12), 1657-1677. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2012.07.005
- [53] [online]. [cit. 2021-2-14]. Dostupné z: <http://www.hyperformnucleatingagents.com/PEHome/casest/Pages/case%20studies.aspx>
- [54] BROCHU, Sylvie, Robert E. PRUD'HOMME, Ibrahim BARAKAT a Robert JEROME. Stereocomplexation and Morphology of Polylactides. *Macromolecules*. 1995, **28**(15), 5230-5239. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma00119a010
- [55] KOLSTAD, J. J. Crystallization kinetics of poly(L-lactide-co-meso-lactide). *Journal of Applied Polymer Science*. 1996, **62**(7), 1079-1091. Dostupné z: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19961114\)62:7<1079::AID-APP14>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19961114)62:7<1079::AID-APP14>3.0.CO;2-1)
- [56] LI, Hongbo a Michel A. HUNEAULT. Effect of nucleation and plasticization on the crystallization of poly(lactic acid). *Polymer*. 2007, **48**(23), 6855-6866. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2007.09.020
- [57] KE, Tianyi a Xiuzhi SUN. Melting behavior and crystallization kinetics of starch and poly(lactic acid) composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 2003, **89**(5), 1203-1210. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/app.12162
- [58] WYPYCH, George. *Handbook of Nucleating Agents* [online]. Scarborough (Canada): ChemTec Publishing, 2016 ISBN 978-1-5231-0186-3. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpHNA00003/handbook-nucleating-agents/handbook-nucleating-agents>
- [59] NAM, Joo Young, Suprakas SINHA RAY a Masami OKAMOTO. Crystallization Behavior and Morphology of Biodegradable Polylactide/Layered Silicate Nanocomposite. *Macromolecules*. 2003, **36**(19), 7126-7131. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma034623j
- [60] SCHICK, C., Suprakas SINHA RAY a Masami OKAMOTO. Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2009, **395**(6), 1589-1611. ISSN 1618-2642. Dostupné z: doi:10.1007/s00216-009-3169-y
- [61] HÖHNE, Günther, Wolfgang F. HEMMINGER a H.-J. FLAMMERSHEIM. *Differential Scanning Calorimetry*. 2. Berlin: Springer-Verlag, 2003. ISBN 978-3-672-05593-5.
- [62] SARASUA, J.R., A. Lopez ARRAIZA, P. BALERDI a I. MAIZA. *Crystallinity and mechanical properties of optically pure polylactides and their blends*. 2005, **45**(5), 745-753. ISSN 0032-3888. Dostupné z: doi:10.1002/pen.20331

- [63] KLUG, Harold Philip a Leroy E. ALEXANDER. *X-Ray Diffraction Procedures: for polycrystalline and amorphous materials*. 2. ed. New York: Wiley, 1974. ISBN 04-714-9369-4.
- [64] BOSLEY, D. E. X-ray determination of crystallinity in poly(ethylene terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science*. **8**(4), 1521-1529. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.1964.070080402
- [65] LEDNICKÝ, František. *Mikroskopie a morfologie polymerů*. V Liberci: Technická univerzita, 2009. ISBN 978-80-7372-486-3.
- [66] PLÁŠEK, Jaromír. Konfokální mikroskop, Renezance experimentálních metod: Obor: Mikroskopie. *Vesmír* [online]. 1995, **74** [cit. 2021-5-15]. Dostupné z: [https://is.muni.cz/el/1441/jaro2012/Bi2MP\\_BZZL/um/32299699/32299702/konfokalni\\_mikroskop.pdf](https://is.muni.cz/el/1441/jaro2012/Bi2MP_BZZL/um/32299699/32299702/konfokalni_mikroskop.pdf)
- [67] KURAKIN, Yuriy. *Vliv vybraných činidel na krystalizační schopnost polylaktidu* [online]. Brno, 2020 [cit. 2021-5-12]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/195466>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Radka Bálková.
- [68] PAWLEY, J. B. (Editor). *Handbook of Confocal Microscopy*. New York: Plenum Press, 1990. ISBN 978-0-387-45524-2.