

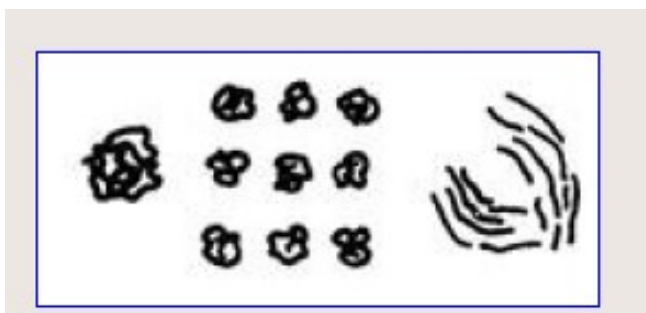
2 Mikroskopické studium struktury semikrystalických polymerů

Teorie

Morfologie polymerů

Morfologie polymerů jako součást polymerní vědy se zabývá studiem nadmolekulární struktury polymerů. Zkoumá uspořádání polymerních řetězců v krystalických a amorfních oblastech a způsob budování heterogenního systému z těchto strukturně odlišných oblastí.

Amorfní (neuspořádaný) stav polymeru představuje tavenina, která obsahuje polymerní řetězce v konformaci statistického klubka o rozměrech desítek nanometrů. Amorfní polymery mohou při tuhnutí z taveniny vytvářet mikroheterogenní systém, ve kterém lze najít uspořádané oblasti – agregáty, globuly, svazky (obr.1)



Obr.1 Nadmolekulární struktura amorfních polymerů[1]

Základním předpokladem, aby polymer krystalizoval, je geometrická pravidelnost úseků jeho řetězců. Tyto pravidelné úseky musí být dostatečně dlouhé a skupiny hlavního řetězce i substituenty musí mít pravidelnou konfiguraci a rozestoupení tak, aby se mohly uspořádat do krystalické mřížky. Molekuly musí být přitahovány dostatečně silnými mezimolekulárními silami. Snadno krystalizují polyethylen a polypropylen v důsledku jednoduché a pravidelné architektury řetězců nebo polyamidy v důsledku silných přitažlivých sil mezi molekulami. Krystalizující polymery tvoří heterogenní systém, který obsahuje amorfní i krystalický podíl, proto je nazýváme semikrystalické.. Krystalický stav v nich vykazuje pravidelné uspořádání řetězců. Jeho charakteristické prostorové útvary (svazky řetězců, monokrystaly, lamely, fibrily, hedrity, dendrity, sférolity) označujeme jako nadmolekulární nebo morfologickou strukturu.

Změny uspořádání různých typu polymerů při ohřevu a chlazení ukazuje modelově obr. 2.

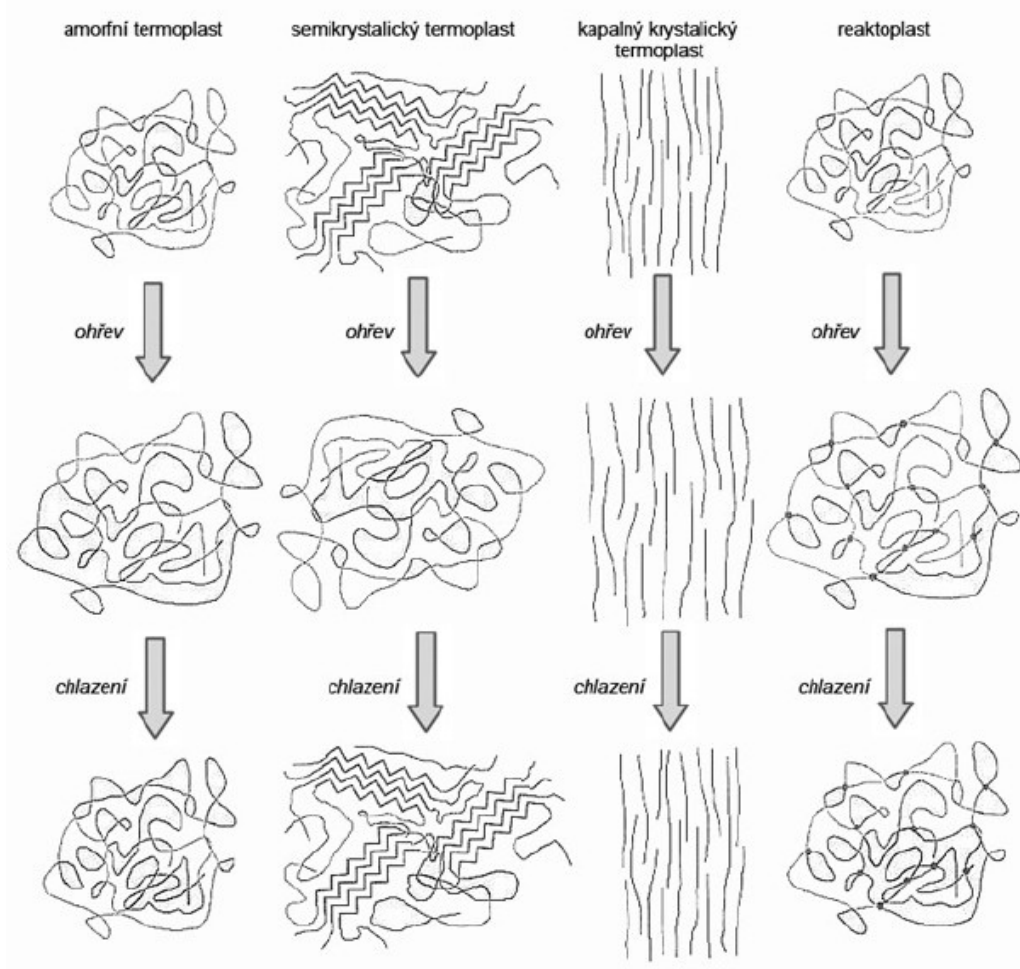
Historicky první **model roztřepených micel** [2] vychází z předpokladu, že se v tavenině ochlazením na teplotu krystalizace vytvoří krystalické oblasti z vedle sebe natažených úseků řetězců o velikosti jednotek až desítek nanometrů (10^{-9} m), které jsou náhodně rozloženy v neuspořádané amorfní fázi. Jedna makromolekula v tomto modelu může procházet více krystalickými i amorfními oblastmi. Micelární model úspěšně interpretoval existenci teplotního intervalu tání, botnění, absorpci IR záření, magnetickou rezonanci a řadu mechanických a elektrických vlastností. Naopak nestačil k vysvětlení experimentálních údajů o počtu nukleačních zárodků, jevu agregace amorfních polymerů nebo tvorby složitých prostorových krystalických útvarů – sférolitů.

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem
a státním rozpočtem České republiky.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

V 50. letech byly objeveny monokrystaly polymerů využitím elektronové mikroskopie a názory na krystalizaci a strukturu polymerů se dále vyvíjely. Novější modely semikrystalických polymerů obvykle uvažují pravidelné střídání amorních a krystalických oblastí, přičemž krystalické oblasti obsahují buď napřímené nebo skládané řetězce - **lamelární model, switch-board model, model kontinuálního krystalu s defekty** apod. [2]



Nadmolekulární struktura polymerů v závislosti na teplotě

Obr.2. Model ohřevu a chlazení různých typů polymerů[1]

Hierarchie nadmolekulární struktury semikrystalického polymeru

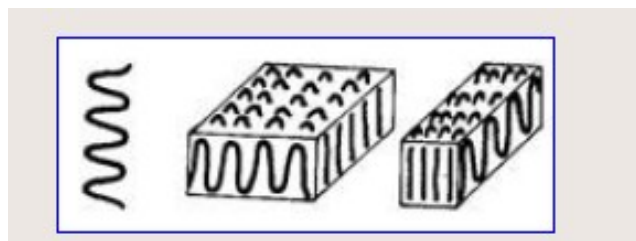
Základním předpokladem, aby polymer krystalizoval, je geometrická pravidelnost úseků jeho řetězců. Tyto pravidelné úseky musí být dostatečně dlouhé a skupiny hlavního řetězce i substituenty musí mít pravidelnou konfiguraci a rozestoupení tak, aby se mohly uspořádat do pravidelné krystalické mřížky. Molekuly musí být přitahovány dostatečně silnými mezimolekulárními silami.

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Krystalizací ze zředěných roztoků polymerů o koncentraci pod 0,1% obj. získáme monokrystaly. Jsou to tenké destičky o tloušťce asi 10 nm, které nazýváme také krystaly se skládanými řetězci nebo **lamely**. (obr 3)

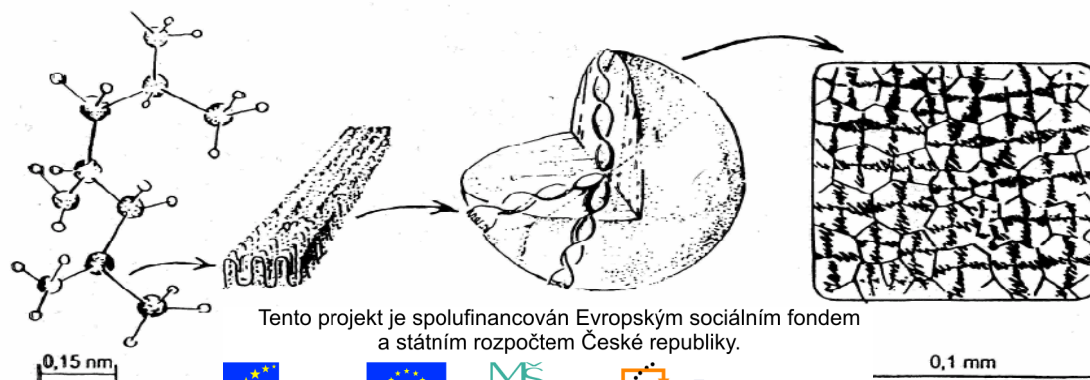


Obr. 3 Model lamely ze skládaných řetězců [1]

Vznikají ohýbáním lineárních makromolekul délky 500 až 2500 nm o 180° , přitom jedna makromolekula může zasahovat do různých lamel. Ke skládání dochází vlivem mezimolekulárních sil zcela samovolně. Tloušťka lamel je označována jako **výška skladu** a je obecně funkcí teploty, tlaku, doby krystalizace a střední molekulové hmotnosti polymeru. Monokrystaly tvoří jednu mikrokrytalickou translační mřížku, která obsahuje také určitý počet defektů. Monokrystaly se často vyskytují izolovaně, ale v důsledku snížení povrchové energie bývají na sobě terasovitě nakupeny. Jednotlivé vrstvy mohou být vzájemně pootočený, takže lze mikroskopicky pozorovat duté prostorové pyramidy nebo spirálovité terasy. Nukleace monokrystalů může probíhat také na přidaném substrátu, kde se krystality vylučují kolmo na rovinu substrátu s řetězci orientovanými paralelně (epitaxiálně) s touto rovinou – probíhá **epitaxiální růst**. V některých případech (např. u polyethylenu) vnikají monokrystaly také z napřímených řetězců.

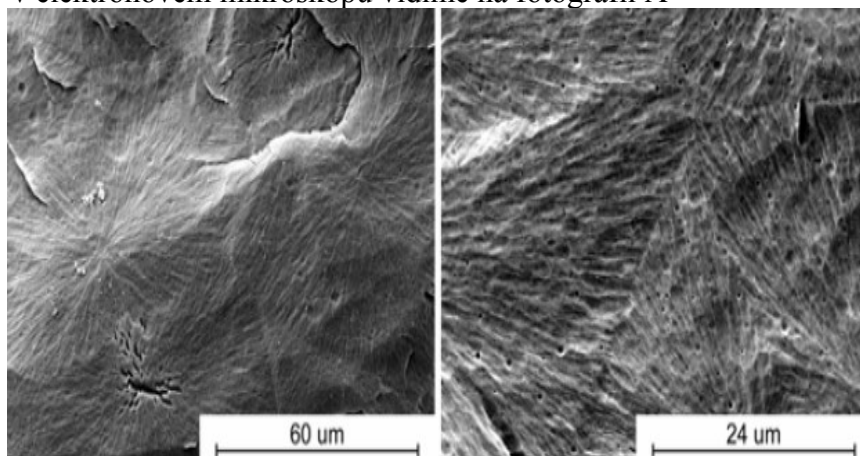
Při krystalizaci z koncentrovaných roztoků ($> 1\%$ obj.) a z taveniny nejsou příhodné podmínky pro vývoj individuálních monokrystalů. Polymer krystalizuje do složitějších prostorových útvarů různých velikostí. Z taveniny v klidovém stavu vznikají kulovitě symetrické **sférolity**. Sférolit roste od zárodečného centra radiálním skládáním **fibril** do sférického útvaru. Paprskovité fibrily mají tloušťku 20 až 30 nm a jsou složeny z krystalických lamel, které se střídají s amorfními oblastmi. Řetězce v lamelách jsou orientovány kolmo na poloměr sférolitu a někdy se stáčíjí do tvaru vrtule. Fibrily se obvykle větví a amorfní fáze se nachází také v prostoru mezi fibrilami. Sférolity nabývají různých velikostí od 10^{-3} mm po 1–2 mm. Velikost sférolitu je přímo úměrná krystalizační teplotě a závisí také na rychlosti krystalizace. Větší a dokonalejší sférolity vznikají při vyšších teplotách a pozvolném chladnutí roztaveného polymeru.

Isotactic PP

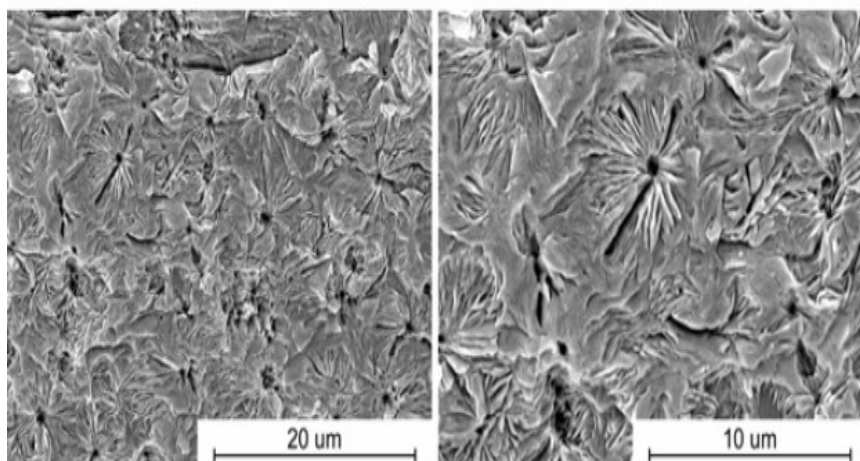


Obr 4 Hierarchie struktury polypropylenu od lamely po obraz sférolitické fólie z polarizačního mikroskopu podle M. Raaba.

Strukturu PP v elektronovém mikroskopu vidíme na fotografii A



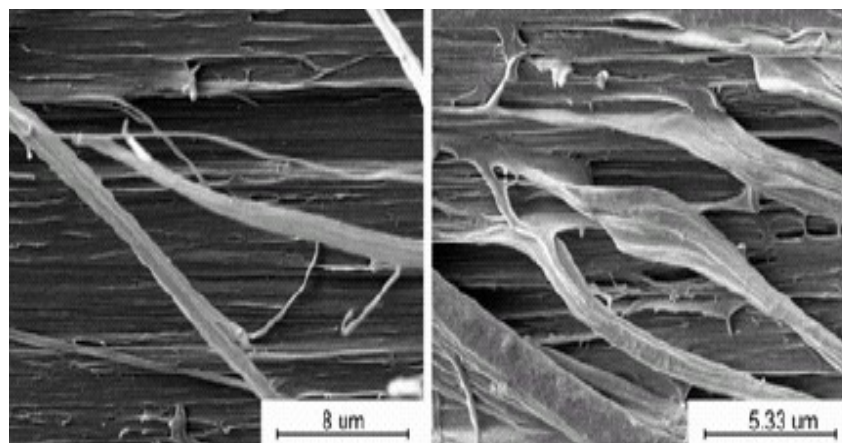
ig. 1 Morphology of neat polypropylene scanned with different magnification.



ig. 2 Morphology of β -nucleated polypropylene scanned with different magnification.

Fotografie A [3]

Při mechanickém namáhání taveniny nebo koncentrovaných roztoků vytváří polymer fibrilární strukturu bez sférolitů. Takovému typu krystalizace se říká orientační nebo také fibrilární (Fotografie B) V praxi se jí využívá při výrobě vláken a fólií.



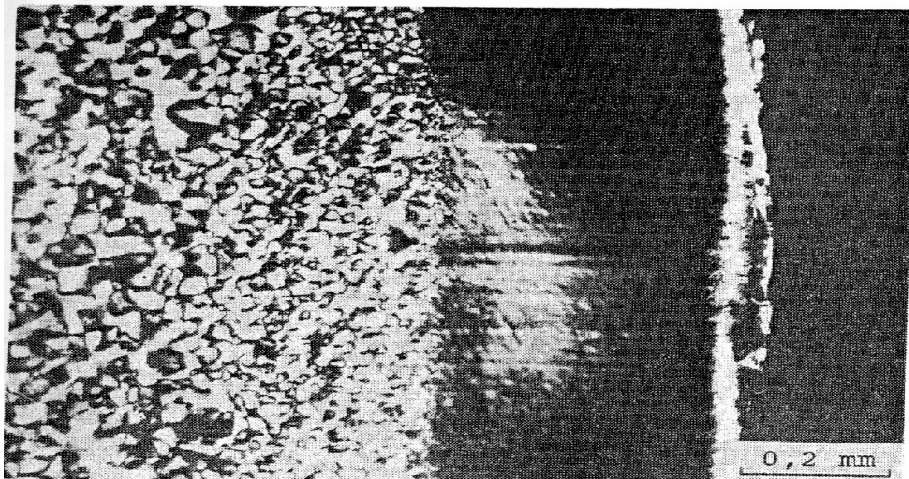
Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Fotografie B [3]

Složitou morfologii můžeme pozorovat u polymerních vzorků a výrobků, připravených technologií vstřikování. Ve formě tavenina krystaluje za určitého tlaku a teploty. Heterogenitu výstřiku charakterizuje tzv. **skin-core** efekt, česky jev **slupka-jádro** (Fotografie C). Zatímco od povrchu tělesa do hloubky do 0,5 mm pozorujeme bezsférolitickou krystalickou slupku, tzv. jádro vstřikovaného tělesa je tvořeno sférolity, jejichž velikost roste směrem ke středu výstřiku.



Obr. 11. Rozlišení slupka - jádro u polypropylénového výstř.
Fotografie C[4]

Polymery s vysokým stupněm krystalického podílu (nad 50%) se vyznačují vyšší hustotou, tvrdostí, houževnatostí, pevností a odolností vůči působení rozpouštědel a rovněž vyšší chemickou stálostí.

Optické vlastnosti sférolitů

Sférolity jsou opticky anizotropní útvary, vykazují **dvojlom**. Polarizované světlo se v nich šíří různou rychlostí v různých směrech, rozkládá se na **paprsek řádný** a **paprsek mimořádný**. Paprsek řádný se řídí zákonem lomu a šíří se stejnou rychlostí nezávisle na směru krystalu a nezávisle na polarizaci – jeho index lomu označujeme n^0 . Rychlost šíření paprsku mimořádného na směru a polarizaci závisí. Index lomu mimořádného paprsku ve směru kolmém k optické ose dosahuje extrémní hodnoty n^e . Tyto indexy lomu n^0 a n^e označujeme jako hlavní indexy lomu. Znázorníme-li absolutní hodnoty n^e v rovině pro jednotlivé směry šíření vzhledem k optické ose jako úsečky, obdržíme obalovou křivku, tzv. **indexový elipsoid** (obr.5). Dvojlom je definován jako rozdíl indexů lomu ve směru hlavních optických os, ve kterých indexy n^0 , n^e nabývají extrémních hodnot.

Platí-li $n^0 > n^e$, krystal je opticky **negativní**, v případě $n^0 < n^e$ je krystal opticky **pozitivní**.

Při výstupu z krystalu o tloušťce d jsou paprsky řádný a mimořádný vzájemně zpožděné (retardované). Retardované paprsky spolu interferují. Oba paprsky procházejí rozdílnou optickou drahou (liší se indexy lomu) a pro zpoždění - retardaci R platí

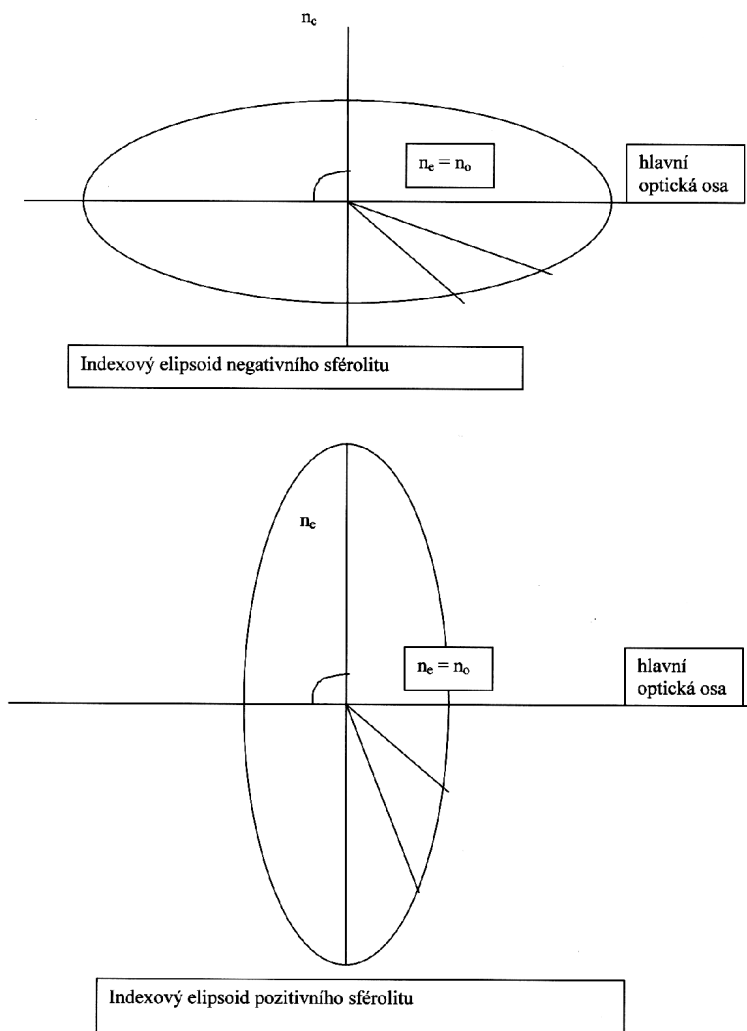
Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem
a státním rozpočtem České republiky.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

$$R = /n^0 - n^e/. d = D . d \quad (1)$$

kde d je tloušťka preparátu a $/n^0 - n^e/$ rozdíl indexů lomu paprsku řádného a mimořádného, tzv dvojlom D , R je retardace v nanometrech.



Obr 5 Indexové elipsoidy negativního a pozitivního sférolitu

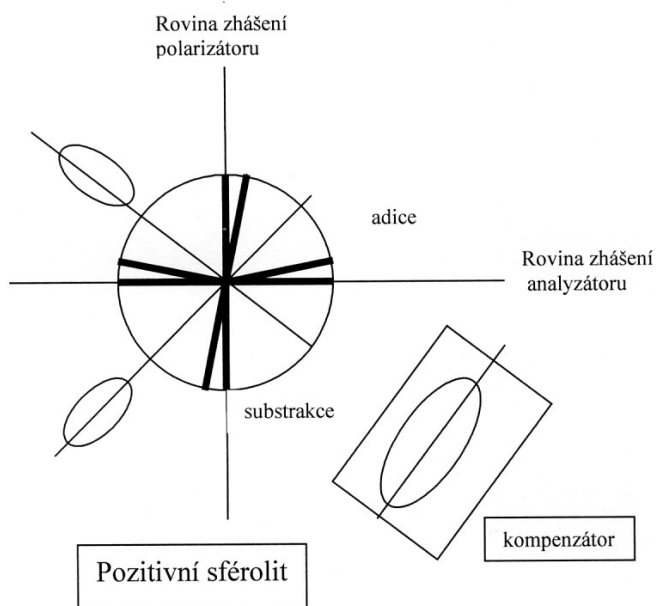
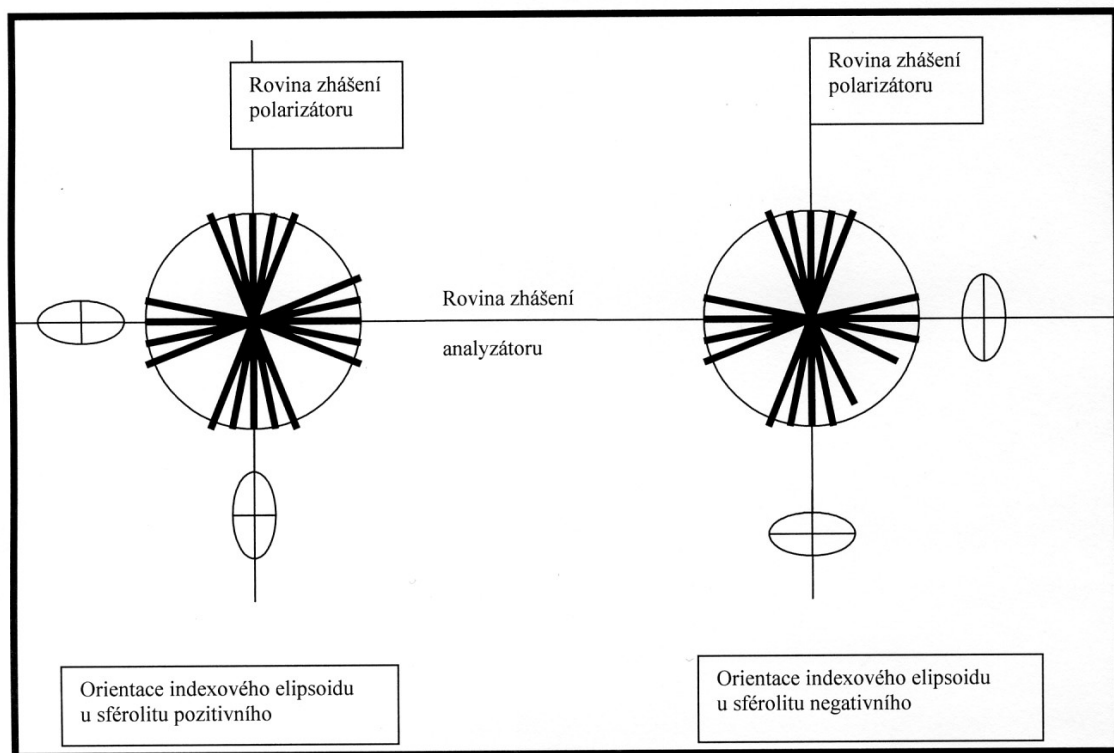
Dvojlomné sférolity lze pozorovat v polarizovaném světle mezi dvěma zkříženými polarizačními hranoly (viz Experiment). Sférolity jsou charakteristické tmavým maltézským křížem. Sférolit je kulovitým útvarem s radiálně uloženými krystaly (lamelami), takže k vyhasnutí světla dochází tam, kde jsou lamely uloženy rovnoběžně s kmitoměry (nebo také rovinami polarizace) polarizátoru a analyzátoru. Nejsvětější obraz poskytují lamely v diagonálních polohách.

Podle uspořádání indexových elipsoidů ve směru radiálním nebo tangenciálním podél obvodu sférolitu rozeznáváme sférolity opticky pozitivní a opticky negativní (obr.6). Opticky pozitivní sférolity mají větší index lomu ve směru poloměru, negativní naopak tangenciálně

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



Obr 6 Orientace indexových elipsoidů ve sférolitech, schéma určování positivity sférolitu pomocí kompenzátoru a Newtonovy barevné škály.

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



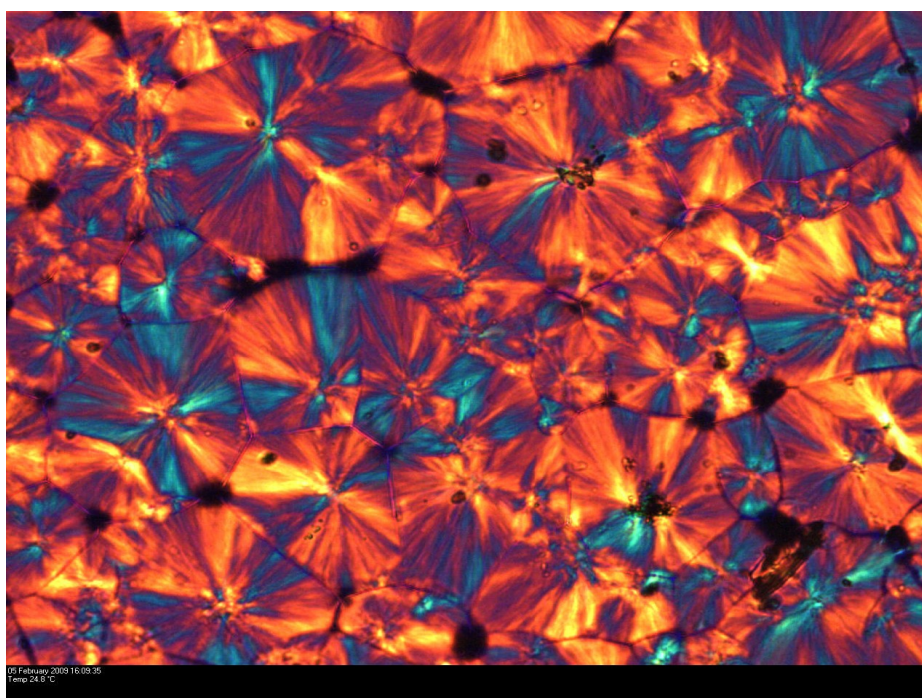
OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Negativita a pozitivita sférolitů se určuje pomocí RI kompenzátorů, které se vkládají mezi vzorek a analyzátor diagonálně (pod úhlem 45°). Obvykle se používá sádrovcová destička, která také vykazuje dvojlom. Barevnost souvisí s retardací paprsku řádného a mimořádného, které spolu interferují, dostanou-li se po průchodu analyzátozem na stejnou kmitovou rovinu. Některé vlnové délky z polychromatického (bílého) světla se zeslabí, jiné zesílí a výsledná barva převládne. Samotná sádrovcová destička zabarví optické pole fialově. Světlé kvadranty sférolitů se po vložení sádrovcové destičky rovněž charakteristicky zabarví. Jestliže souhlasí delší osa indexového elipsoidu destičky s delší osou indexového elipsoidu sférolitu, nastane sčítání barev – **adice** (obr. 6). V opačném případě, jsou-li delší osy na sebe kolmé, nastane odečítání – **subtrakce**. Důsledkem adice a subtrakce barev jsou různé barvy 1., 3. a 2., 4. kvadrantu sférolitů. Barvy a jejich sled charakterizuje **Newtonova barevná škála**. Při adici se šedá barva sférolitu mění v modrou až zelenou, při subtrakci ve žlutou, oranžovou nebo červenou.



Obr 7 Sférolity izotaktického PP v polarizačním mikroskopu s kompenzátozem

Experiment

Příprava preparátů

Pro mikroskopické pozorování jsou vhodné vzorky polymerů o tloušťce 30 – 40 mikrometrů (10^{-6} m). Preparáty připravujeme těmito metodami

- řezání tuhého vzorku
- krystalizace z taveniny

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Vzorky izotaktického polypropylenu, které budeme řezat, byly připraveny technologií vstřikování. Proto musíme řezy zhotovit ze střední části výstřiku (z jádra,) kde předpokládáme výskyt sférolitické struktury. Aby řezy byly tenké a pravidelné, používáme speciálního přístroje nazývaného mikrotom. Vzorek uchytíme do neapolské svorky, která umožňuje naklánění vzorku do stran a jeho posuv nahoru a dolů. Polohu vzorku seřídíme a zafixujeme pojišťovacími i šrouby.

Do saní mikrotomu upevníme ostrý nůž tak, aby jeho rovná plocha směřovala dolů. Sklon nože k rovině řezu závisí především na tvrdosti polymeru. Čím tvrdší je polymer, tím větší sklon nože musíme zvolit. Pro měkké materiály asi 6-10°, pro tvrdé 10-15°. Má-li nůž sklon příliš velký, drhne a poskakuje po materiálu. Polohu nože vzhledem ke směru řezu volíme co nejšikmější, aby nůž řezal řezal vzorek celou délkou svého ostří.

Výšku zafixovaného vzorku (vzhledem k noži) seřídíme hrubě uvolněním klešťové matice a jemně mikrometrickým šroubem. Tloušťka řezu se nastavuje podle dělené stupnice na ukazovátku, které je spojeno s mikrometrickým šroubem. Po uříznutí preparátu jedeme sáněmi na doraz k ukazovátku a mikrometrický šroub nám automaticky posune vzorek právě o nastavenou hodnotu tloušťky. Pokud se řezy krouť, narovnáme je štětečkem, kterým je stahujeme z povrchu nože.

Tenké řezy narovnáme na podložní sklička, zakápneme silikonovým olejem (nebo jinou látkou s vysokou hodnotou indexu lomu) a přikryjeme krycím sklíčkem.

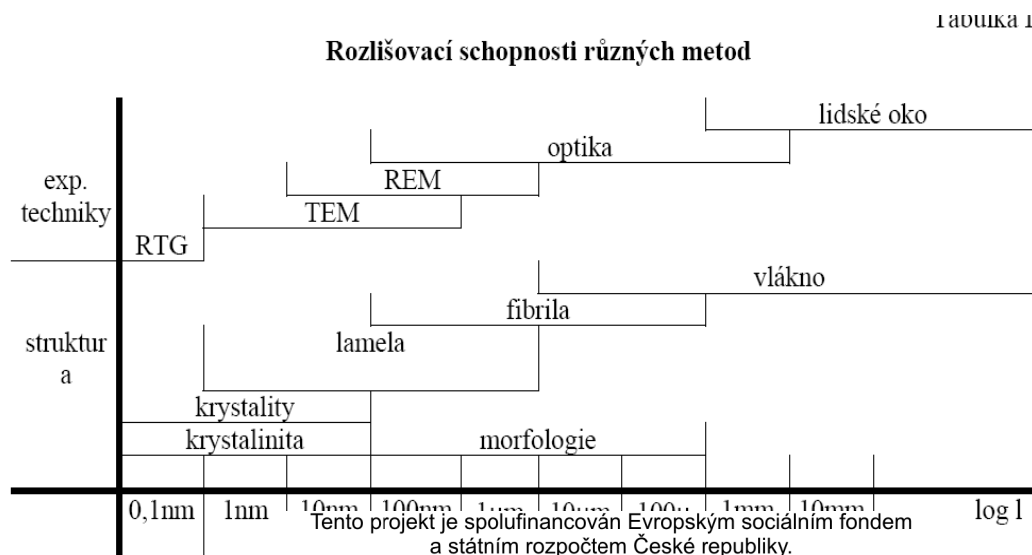
Chceme-li zhotovit preparáty krystalizací z taveniny, změříme si nejprve mikrometrem (5x) tloušťky dvou podložních sklíček *A* a *B* v oblasti předpokládaného umístění polymerního preparátu. Několik zrněk práškového polymeru nanese na podložní skličko a umístíme na horkou plotýnku. Po roztavení vzorek přikryjeme dalším podložním sklíčkem a tupým hrotem (tyčinkou) přitiskneme, aby tloušťka preparátu byla co nejmenší. Topení vypneme a necháme vzorek krystalizovat zvolna přímo na plotýnce. Po vychladnutí tloušťku preparátu se sklíčky *C* opět změříme mikrometrem a ze vztahu

$$d = C - (A+B) \quad (2)$$

vypočítáme tloušťku preparátu. (Pozor, *d* nesmí vyjít záporné!)

Polarizační mikroskopie

Mikroskopické metody umožňují přímé zobrazení a analýzu morfologie polymeru. Přehled experimentálních metod vzhledem k velikosti polymerních útvar vidíme v následujícím schématu.



Rozlišovací schopnost lidského oka, které je schopné vidět detaily struktury do 0,1 mm lze podstatně zvýšit pomocí optických nebo elektronových mikroskopů. V naší úloze použijeme světelný mikroskop, který je tvořen soustavou dvou spojných čoček, objektivem a okulárem. Čočky jsou vzájemně umístěny tak., aby byly korigovány optické vady. Polymerní vzorky budeme pozorovat v procházejícím světle – transmisní mikroskopie. V takovém případě je vzorek umístěn na stolku mikroskopu a zespodu prosvětlován bílým světlem. Nad vzorkem je první čočka (objektiv) s malou ohniskovou vzdáleností, vzorek je v poloze blízko ohniska čočky. Objektiv vytvoří reálný převrácený a zvětšený obraz vzorku s mnoha detaily. Obraz je ovšem příliš malý, takže detaily lidské oko není schopno rozlišit. Objektiv je označen dvěma čísly: zvětšením a numerickou aperturou. **Rozlišovací schopnost** objektivu je dána teoreticky Abbého vztahem

$$a = (k \cdot \lambda) / A = (k \cdot \lambda) / n \cdot \sin \alpha \quad (3)$$

kde a je nejmenší vzdálenost dvou bodů, které lze rozlišit jako dva body danou optickou soustavou, k je konstanta závislá na osvětlení, λ je vlnová délka světla, A numerická apertura, n je index lomu prostředí mezi objektivem a preparátem, α je polovina otvorového úhlu, který svírají dva krajní paprsky, vycházející z bodu preparátu na optické ose a vstupující do objektivu.

Rozlišovací schopnost objektivu pro zvětšení 10x ($A = 0,25$, $\lambda = 550$ nm) je 1,35 μm , pro zvětšení 100x 0,75 μm .

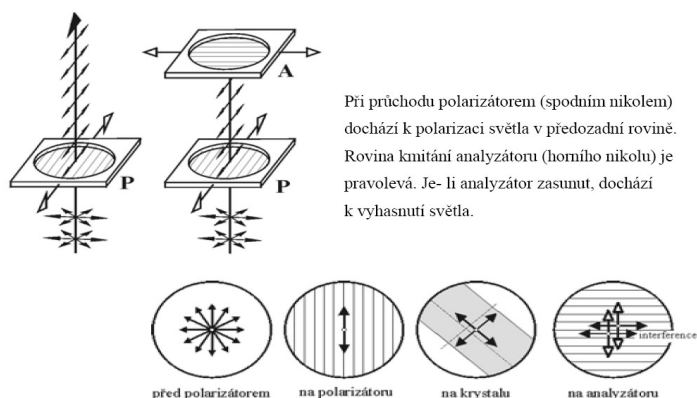
Mikroskop má obvykle několik objektivů s různým zvětšením a numerická apertura se upravuje irisovou clonou, která je umístěna nad světelným zdrojem pod stolkem mikroskopu. Je třeba si uvědomit, že při silném zaclonění se sice snižuje rozlišovací schopnost, zároveň se ale zvyšuje hloubka ostrosti.

Okulárem pozorujeme preparát v nekonečnu, dostatečně zvětšený. Celkové zvětšení mikroskopu je dáno součinem zvětšení objektivu a okuláru.

Pro studium dvojlomných polymerních struktur, které štěpí paprsek světla na řádný výhodné použití polarizačního mikroskopu. Již bylo řečeno, typickým znakem sférolitické morfologie polymerů je jejich optická anizotropie – paprsek nepolarizovaného světla štěpí na paprsek řádný a k němu kolmo polarizovaný paprsek mimořádný. Kmitová rovina paprsku mimořádného se stáčí do různých krystalografických směrů s různým indexem lomu a oba paprsky jsou navzájem zpožděné.

Polarizační mikroskopie poskytuje kontrastní obraz sférolitů při pozorování mezi zkříženými polarizačními filtry – jsou to optické hranoly, které polarizují bílé světlo do jedné kmitové roviny – tzv. lineární polarizace..

Polarizátor je umístěn pod stolkem mikroskopu a lineárně polarizuje vstupní světelný



Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Obr. 8 Funkce polarizačních filtrů

paprsek, který původně kmital ve všech směrech. V mikroskopu bez vzorku polarizované světlo projde objektivem do analyzátoru, který je umístěn v tubusu mikroskopu. Jsou-li roviny polarizace obou hranolů rovnoběžné, světlo analyzátozem projde a optické pole mikroskopu je světlé. Jsou – li hranoly zkřížené, polarizované světlo analyzátozem neprojde (je znovu polarizované v rovině kolmé) a optické pole mikroskopu je temné.

Co se stane, vložíme-li mezi zkřížené hranoly dvojlomný vzorek polymeru? V optickém pole se objeví obraz preparátu s tmavými a světlými oblastmi. Tmavá místa se projeví tam, kde jsou krystalové roviny rovnoběžné s rovinou kmitání některého z hranolů. Proto pozorujeme typické maltézské kříže u sférolitů (viz teorie).

Vzorek vložíme na stolek mikroskopu a zaostříme při nejmenším zvětšení s vysunutým analyzátozem . Po zasunutí analyzátoru pozorujeme sférolity polymeru.

Pro analýzu sférolitů použijeme kompenzátor, sádrovcovou destičku, která má šipkou vyznačený hlavní směr delší osy vlastního indexového elipsoidu. Vložíme-li destičku diagonálně mezi zkřížené hranoly (bez vzorku), uvidíme fialovou barvu, která charakterizuje dvojlom a retardaci destičky. Při pozorování se vzorkem stanovíme interferenční barvy v kvadrantech podle Newtonovy škály a určíme retardaci R pro adici a substrakci. Pozorujeme-li ve směru vyznačeném na kompenzátoru barvu modrou, jedná se o sférolit pozitivní, pokud pozorujeme barvu oranžovou, objevili jsme sférolity negativní.

Pro hledanou retardaci sférolitu pak platí

$$R = (R^A + R^S)/2 \quad (4)$$

kde $R^A = R^{\text{polymer}} + R^{\text{sádrovec}}$, $R^S = R^{\text{polymer}} - R^{\text{sádrovec}}$.

Velikost dobře vyvinutých sférolitů můžeme změřit pomocí okuláru s měřítkem a kalibrační destičky (1 mm).

Použitá literatura:

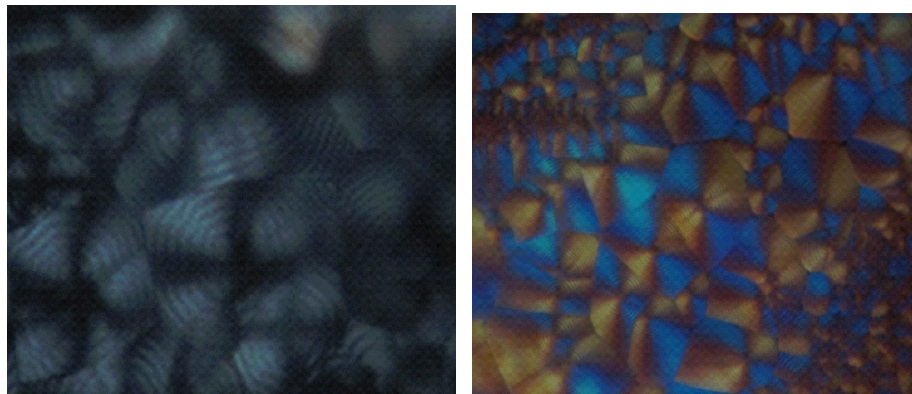
1. Běhálek Luboš: Morfologie polymerů – projekt Technické univerzity v Liberci a Škoda Auto, a.s.
2. Lapčík L., Raab, M. : Nauka o materiálech II
3. Výchopňová J, Čermák R,
4. Raab, M. at al : Plasty Kauc 34, 1993

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem
a státním rozpočtem České republiky.



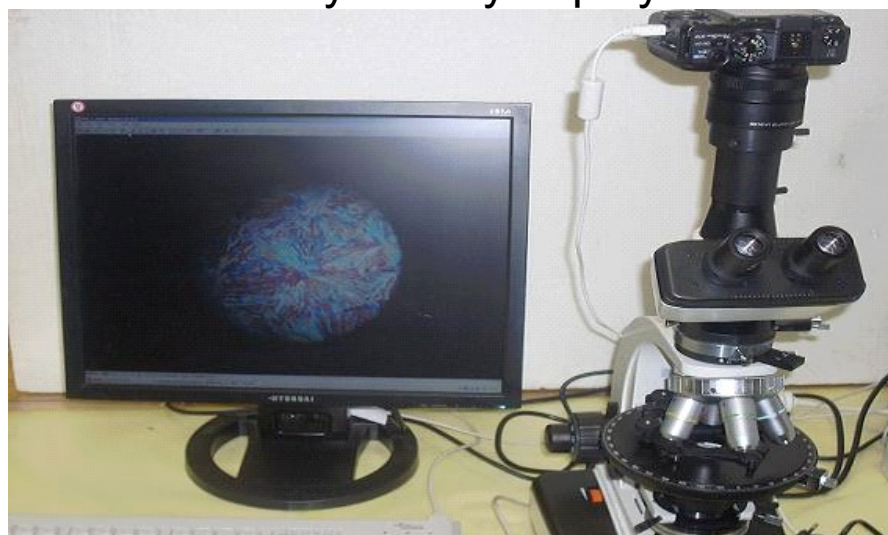
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Sférolity HDPE



Fotografie E – sférolity vysokohustotního polyethylenu

2 Mikroskopické studium morfologie semikrystalických polymerů



Fotografie F – polarizační mikroskop s digitálním fotoaparátem připojený k PC – na monitoru sférolity polyethylenglykolu

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem
a státním rozpočtem České republiky.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Zadání: Studujte nadmolekulární strukturu vzorků polypropylenu, polyethylenu a polyethylenglykolu v polarizačním mikroskopu.

Přístroje a pomůcky

- Polarizační mikroskop s příslušenstvím
- digitální fotoaparát
- topná deska
- mikrotom
- silikonový olej
- vzorky vstříkovaných těles PP
- práškový PP, PEO, HDPE

Postup práce

1. Osvojte si práci s mikrotomem a seřídte jej pro řezání vzorků
2. Připravte alespoň 6 řezů vzorku PP o tloušťce 30 μm
3. Zhotovte preparáty PP uložením mezi sklíčka s použitím imerzní kapaliny (ethanol, silikonový olej)
4. Krystalizací z taveniny připravte několik preparátů PEO, PE, PP
5. Seznamte se s trinokulární polarizačním mikroskopem a záznamem digitálních snímků pozorované struktury na PC
6. Pozorujte sférolity vzorků polymerů při různém zvětšení mezi zkříženými polarizátory

Úkoly

1. Stanovte interferenční barvy ve sférolitech pomocí Newtonovy barevné škály
2. Vyšetřete optický charakter sférolitů
3. Určete skutečnou velikost (průměr) nejlépe vyvinutého sférolitu u každého polymeru
4. Porovnejte metody přípravy preparátů
5. Porovnejte vzájemně strukturu pozorovaných polymerů (velikost sférolitů, optický charakter, dokonalost struktury a pod)
6. Zpracujete protokol

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ