

# Krystalizace etylen-vinyl acetátu (EVA)

Ondřej Mrhálek

---

Bakalářská práce  
2016

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2015/2016

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Ondřej Mrhálek  
Osobní číslo: T13879  
Studijní program: B2808 Chemie a technologie materiálů  
Studijní obor: Polymerní materiály a technologie  
Forma studia: prezenční

Téma práce: Krystalizace etylen-vinyl acetátu (EVA)

Zásady pro vypracování:

- 1) Rešerše na toto téma.
- 2) Změřit kinetiku krystalizace za pomoci diferencíální skenovací kalorimetrie (DSC) při různých rychlostech ochlazování.
- 3) Zjistit vliv obsahu vinyl acetátu na kinetiku krystalizace a obsah krystalické fáze.
- 4) Je možno vyzkoušet sledování krystalizace etylen-vinyl acetátu i za pomoci jiných metod, například širokoúhlého rozptylu rentgenového záření (WAXD) a polarizační světelné mikroskopie.



Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

- [1] Shi XM, Zhang J, Jin J, Chen SJ. Non-isothermal crystallization and melting of ethylene-vinyl acetate copolymers with different vinyl acetate contents. *Express Polym Lett.* 2008;2(9):623-629.
- [2] Jin J, Chen SJ, Zhang J. Investigation of UV aging influences on the crystallization of ethylene-vinyl acetate copolymer via successive self-nucleation and annealing treatment. *J Polym Res.* 2010;17(6):827-836.
- [3] Jin J, Chen SJ, Zhang J. Non-isothermal crystallization kinetics of partially miscible ethylene-vinyl acetate copolymer/low density polyethylene blends. *Express Polym Lett.* 2010;4(3):141-152. [4] Pang H, Zhong GJ, Xu JZ, Yan DX, Ji X, Li ZM, et al. Non-isothermal crystallization of ethylene-vinyl acetate copolymer containing a high weight fraction of graphene nanosheets and carbon nanotubes. *Chinese J Polym Sci.* 2012;30(6):879-892.
- [5] Lang MH, Zhang J. Non-isothermal crystallization behavior of poly(vinylidene fluoride)/ethylene-vinyl acetate copolymer blends. *Iran Polym J.* 2013;22(11):821-831. [6] Chen Y, Zou HW, Liang M, Cao Y. Melting and crystallization behavior of partially miscible high density polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer (HDPE/EVA) blends. *Thermochim Acta.* 2014;586:1-8. [7] Zhang XH, Yang HM, Song YH, Zheng Q. Influence of Crosslinking on Crystallization, Rheological, and Mechanical Behaviors of High Density Polyethylene/Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer Blends. *Polym Eng Sci.* 2014;54(12):2848-2858.

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

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce: **15. ledna 2016**

Termín odevzdání bakalářské práce: **20. května 2016**

Ve Zlíně dne 1. března 2016



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.  
*děkan*



Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

Příjmení a jméno: MRHALEK ONDŘEJ

Obor: POLYMERNÍ MATERIÁLY  
A TECHNOLOGIE

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby<sup>1)</sup>;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3<sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60<sup>3)</sup> odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60<sup>3)</sup> odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 2.5.2016

  
.....

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

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

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

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

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

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

<sup>4)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

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

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

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

## **ABSTRAKT**

Cílem práce je sledování a následné vyhodnocení kinetiky krystalizace kopolymeru ethylen-vinyl acetát (EVA) s různým obsahem vinyl acetátu. Rovněž se sleduje vliv rychlosti ochlazování na kinetiku krystalizace. Krystalizaci kopolymeru lze vyhodnotit několika metodami, z nichž nejpodstatnější pro tuto práci je termická metoda diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). Z následných křivek byla nejprve určena krystalinita a posléze i další veličiny jako poločas krystalizace a parametry Avramiho rovnice. Všechny vypočítané veličiny u všech materiálů byly mezi sebou porovnány, čímž byl zjištěn vliv obsahu vinyl acetátu a rychlosti chlazení.

Klíčová slova: krystalizace, ethylen-vinyl acetát, diferenciální skenovací kalorimetrie

## **ABSTRACT**

The main content of this work is investigating and evaluating crystallization kinetics of copolymer ethylene vinyl acetate (EVA) with various vinyl acetate content. Influence of cooling rate on the crystallization kinetics was also investigated. Crystallization of these copolymers was evaluated by differential scanning calorimetry (DSC). From subsequent curves was primarily evaluated crystallinity and then the others quantities such as half-time of crystallization and the parameters of Avrami equation. Calculated parameters of all materials were compared and then the influence of vinyl acetate content and cooling rate was determined.

Keywords: crystallization, Ethylene-Vinyl Acetate, differential scanning calorimetry

Tímto bych chtěl poděkovat prof. Ing. Petru Svobodovi, Ph.D., jakožto vedoucímu bakalářské práce.

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



# OBSAH

ÚVOD.....	9
<b>I TEORETICKÁ ČÁST.....</b>	<b>10</b>
<b>1 NADMOLEKULÁRNÍ STRUKTURA.....</b>	<b>11</b>
1.1 KAPALNĚ KRYSTALICKÉ POLYMERY.....	11
1.2 STRUKTURA AMORFNÍ.....	11
1.2.1 Tepelné chování a teplota skelného přechodu.....	12
1.3 STRUKTURA KRYSTALICKÁ.....	13
1.3.1 Krystalické polymery.....	13
1.3.2 Semikrystalické polymery.....	13
1.3.3 Modely krystalické struktury.....	15
1.3.4 Tepelné chování a teplota tání.....	16
<b>2 KRYSTALIZACE.....</b>	<b>18</b>
2.1 PODMÍNKY KRYSTALIZACE.....	19
2.2 KINETIKA KRYSTALIZACE.....	20
<b>3 METODY HODNOCENÍ KRYSTALIZACE.....</b>	<b>23</b>
3.1 POLARIZAČNÍ MIKROSKOPIE.....	23
3.2 RENTGENOGRAFIE.....	23
3.3 TERMICKÁ ANALÝZA.....	24
3.3.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie.....	24
3.3.2 Diferenciální termická analýza.....	26
<b>4 ETHYLEN-VINYL ACETÁT.....</b>	<b>28</b>
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST.....</b>	<b>30</b>
<b>5 PŘÍPRAVA VZORKŮ, MĚŘENÍ A VYHODNOCENÍ.....</b>	<b>31</b>
5.1 POUŽITÉ MATERIÁLY.....	31
5.2 PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	31
5.3 MĚŘENÍ.....	32
5.3.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie.....	32
5.3.2 Polarizační světelná mikroskopie.....	32
5.4 VYHODNOCENÍ.....	33
5.4.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie.....	33
<b>6 VÝSLEDKY A DISKUZE.....</b>	<b>35</b>
6.1 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE.....	35
6.2 POLARIZAČNÍ SVĚTELNÁ MIKROSKOPIE.....	43
<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>45</b>
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>46</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....</b>	<b>48</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ.....</b>	<b>49</b>
<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>50</b>
<b>SEZNAM PŘÍLOH.....</b>	<b>51</b>

## ÚVOD

Materiály, ať už v jakékoliv podobě, provázejí člověka již od nepaměti. Ať už se jedná o dobu kamennou, dobu bronzovou či dobu železnou, které bezpochyby patří k důležitým milníkům historie, vždy se člověk snažil využít daný materiál ke svému prospěchu. Tehdy však neměl dostatečnou technologii, měl jen svůj rozum.

Počátkem dvacátého století spatřil světlo světa první syntetizovaný plast, jenž po svém objeviteli dostal jméno bakelit. Tento nový objev vyvolal velký poprask a odstartoval vlnu výroby a studia dalších a dalších plastů, kterých je v současné době známo nepřeberné množství. S nadsázkou by se dalo říct, že odstartoval novou éru lidstva, jenž by se dala nazvat jako doba plastová.

V dnešní době, plné technologických vymožeností, máme šanci nahlédnout těmto materiálům pod povrch, což sebou přineslo spoustu zajímavých zjištění o struktuře, že některé plasty ochotně tvoří krystaly a jiné zase ne. To se rovněž stalo předmětem zájmu výzkumných týmů. Například chování semikrystalických polymerů při krystalizaci i tání bylo studováno po několik let, ale stále je nutno udělat spoustu práce, abychom mohli porozumět rozdílům v molekulové struktuře různých polymerů. [1]

Jelikož ale byly vlastnosti samotného homopolymeru leckdy omezené a limitovaly tak jeho použití, byly objeveny a připraveny kopolymery, které tak rozšířily užitečnost těchto polymerů v různých odvětvích průmyslu. [2]

Jedním z těchto kopolymerů je i ethylen-vinyl acetát (EVA), který je komerčně dostupný od poloviny dvacátého století a je celkem hojně využíván. EVA je tedy kopolymer syntetizován z monomerů ethylenu a vinyl acetátu. Pro zlepšení dalších jeho vlastností je efektivní a ekonomickou alternativou smíchání s dalším polymerem. EVA se velmi často míchá s nízkohustotním polyethylenem. Využití má v řadě odvětví a oborů, přičemž jedním příkladem použití může být folie. [2,3]

Ovšem vývoj jde nezadržitelně kupředu a nelze zcela vyloučit, že za několik desítek, či dokonce stovek let lidstvo nepřijde s něčím převratnějším na poli materiálů.

## I. TEORETICKÁ ČÁST

## 1 NADMOLEKULÁRNÍ STRUKTURA

Nadmolekulární struktura neboli morfologie polymerů nám poskytuje informaci o uspořádání, tvaru a struktuře polymerních molekul. Jedná se tedy o nauku o struktuře. Z hlediska morfologie tedy můžeme polymery rozdělit na amorfnní a krystalické. Samostatnou skupinu pak tvoří stále více uplatňující se a rozvíjející se skupina tzv. kapalně krystalických polymerů (LCP), o kterých bude rovněž krátce zmíněno. [4]

### 1.1 Kapalně krystalické polymery

Kapalně krystalické polymery, nebo také LCP z anglického liquid crystal polymers jsou silně protažené (tyčinkovité) nebo diskovité útvary. Jedná se o anizotropní kapalinu, která je ve stavu částečně uspořádanosti. Tato uspořádanost může být buďto nematická nebo smektická. U smektické uspořádanosti figuruje jednorozměrná orientace, přičemž molekuly jsou ve vrstvách. Oproti tomu nematické uspořádání je bez poziční orientace.

Molekuly jsou schopné dvojlomu a v elektrickém poli se dokáží reorientovat, čehož se využívá u LC displejů. [5]

### 1.2 Struktura amorfnní

Amorfnní struktura je charakterizována nepravidelnými ataktickými molekulami, které nejsou schopny vytvořit pravidelnou strukturu. Řetězce amorfnních polymerů se pak nachází v nahodilých konformacích. Tyto řetězce jsou pak svinuty do útvaru známého jako statistické klubko, jehož velikost závisí na různých podmínkách, například na teplotě či přítomnosti látek s nízkou molární hmotností, jako jsou třeba rozpouštědla nebo změkčovadla. Řádově bývá velikost těchto klubek v desítkách *nm*.

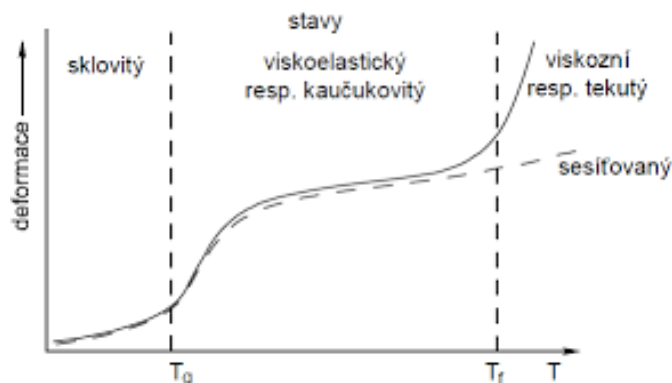
Dokonce i polymer, který za normálních okolností krystalizuje, lze za vhodných podmínek připravit s amorfnní strukturou. Touto vhodnou podmínkou může být rychlé ochlazení taveniny, kdy se nestihne vytvořit pravidelná krystalická fáze. Navíc je fakt, že i v krystalickém polymeru se nachází amorfnní podíl. Tato skutečnost bude dále rozebrána v podkapitole Struktura krystalická. [4,5]

### 1.2.1 Tepelné chování a teplota skelného přechodu

Dle teploty se amorfní polymer nachází v jednom ze tří stavů, které jsou ohraničeny teplotou skelného přechodu (dále jen  $T_g$ ) a teplotou tečení (dále jen  $T_f$ ). Pod hodnotou  $T_g$  se polymer nachází ve sklovitém stavu, kdy je zastaven pohyb segmentů a polymer je křehký jako sklo.

Nad hodnotou  $T_g$ , ale zároveň pod hodnotou  $T_f$  je polymer ve viskoelastickém stavu, kdy je polymer pružný a houževnatý.

Nad hodnotou  $T_f$  je polymer ve viskozním stavu, kdy se segmenty pohybují takovou rychlostí, že překonají mezimolekulární síly a projeví se to tím, že polymer teče. Tyto všechny tři stavy zachycuje následující obrázek.



Obr. 1: Termomechanická křivka

U amorfních polymerů je právě  $T_g$  velice důležitou teplotou, kdy při dosažení této teploty dochází ke skokové změně vlastností, jako je třeba entalpie, entropie, objem nebo E modul, jehož hodnota naroste.

Na hodnotu  $T_g$  má vliv celá řada faktorů. Jedním z nich je chemická struktura. Neohebné řetězce či polární skupiny zvyšují hodnotu  $T_g$ . S rostoucí molekulovou hmotností rovněž roste hodnota  $T_g$ . Vliv na  $T_g$  mají i aditiva. Podle jejich charakteru hodnotu  $T_g$  buď snižují, nebo zvyšují. Například změkčovadla hodnotu  $T_g$  snižují a třeba plniva hodnotu  $T_g$  naopak zvyšují. Pokud je polymer zesíťovaný, má vyšší i hodnotu  $T_g$ . V neposlední řadě mohou ovlivnit hodnotu  $T_g$  i fyzikální vlastnosti. Například se zvyšujícím se tlakem hodnota  $T_g$  roste. [4,5]

## 1.3 Struktura krystalická

Krystalická struktura je zastoupena u polymerů, jejichž řetězce jsou napřímené a mohou se ukládat v prostoru, čímž vytvoří jakousi pravidelnou strukturu. Polymery můžeme rozdělit na krystalické a semikrystalické, přičemž běžnější jsou ty semikrystalické a bude jim věnována větší pozornost. [4]

### 1.3.1 Krystalické polymery

Krystalické polymery jsou pouze teoretické a neměly by obsahovat žádný amorfni podíl. Nejsou tedy příliš běžné a nelze je získat z taveniny. Jedná se především o monokrystaly, které lze získat z velmi zředěných roztoků. Tloušťka monokrystalu se pohybuje řádově kolem 10 nm, přičemž může záviset na typu rozpouštědla, případně jiných faktorech. U koncentrovanějších roztoků pak vznikají útvary, kterým se říká axiality. Jedná se o několik souběžně orientovaných lamel, které nejsou symetrické. Jelikož jsou krystalické polymery čistě teoretickou záležitostí, nemá cenu se jimi dále zabývat. [4,6]

### 1.3.2 Semikrystalické polymery

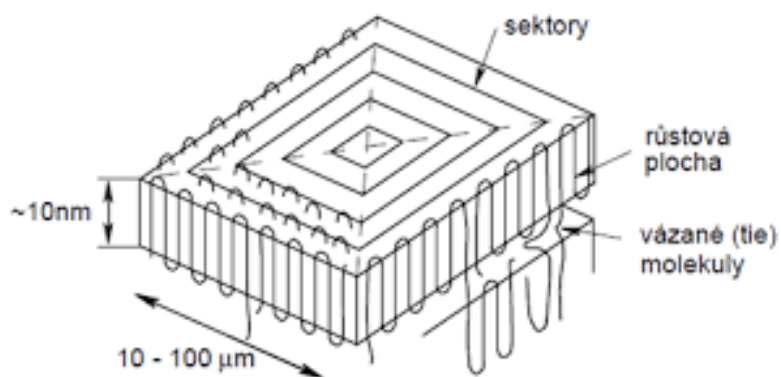
Semikrystalické polymery jsou takové polymery, které kromě krystalické fáze obsahují i tu amorfni. Amorfni podíl je obvykle tvořen z 10-30%.

Z termodynamického hlediska je pro semikrystalické polymery ideální plně napřímený řetězec. Ovšem do takového uspořádání se většina polymerů nemůže dostat. Jsou však mezi nimi výjimky, které to dokáží. Jedná se například o Kevlar či Nomex. Přesto u většiny dochází ke skládání řetězce na sebe. Tyto řetězce se vrství do útvaru zvaného lamela. Tloušťka jedné lamely je kolem 8-10 nm, přičemž může být závislá na podmínkách krystalizace. Naproti tomu délka jedné lamely může dosahovat stovek *nm* a v krajním případě dokonce jednotky  $\mu\text{m}$ . Tenké lamely jsou nestabilní a při opětovném zahřátí zvětšují svou tloušťku, což má za následek jev, kterému se říká sekundární krystalizace.

Z lamel mohou vystupovat části (konce) řetězce, které mohou vstupovat do více lamel a tím spojují lamely navzájem. Takovému řetězci se říká vazný řetězec nebo tie-řetězec, což z anglického tie znamená vázat. To, že tyto tie-řetězce vůbec existují, dokazuje celá řada pokusů. Pro představu bude uveden jeden z nich. Nejprve byla provedena společná krystalizace směsi polyethylenu a parafinu, přičemž byl parafin posléze odstraněn extrakcí. Četné vláknité spoje, které byly následně zachyceny na snímcích elektronového mikroskopu, dokazovaly

přítomnost vazných řetězců, jejichž počet vzrůstal s rostoucí molekulovou hmotností polymeru a s klesající teplotou krystalizace.

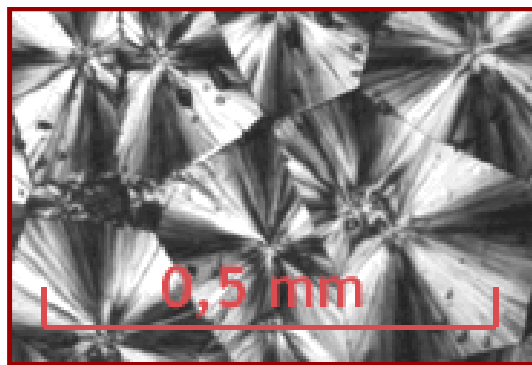
Prostor mezi lamelami vyplňuje amorfni fáze. Amorfni fáze může také vystupovat jako ohyb řetězce, nezařazené řetězce, rozvětvení, vazné řetězce nebo jako poruchy krystalické mřížky. Na obrázku je pak vyobrazena lamela.



Obr. 2: Lamela

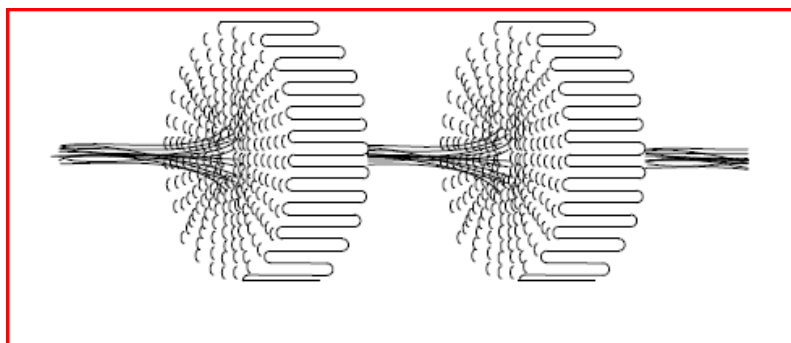
Lamely však dále při svém shlukování vytváří další prostorové (kulové) útvary zvané sferolity. Velikost sferolitů je od 100 nm až po několik mm. Jsou dvojlomné a pozorovatelné světelným mikroskopem, kde vytváří obrazec maltézského kříže. Informaci o struktuře sferolitu a způsobu, jakým jsou krystaly ve sferolitech uloženy lze získat polarizačním mikroskopem. Stejnou metodou lze pozorovat vznik a růst sferolitů při krystalizaci. Růst sferolitu začíná jedním zárodkem a končí, když se dotkne s dalším vedlejším sferolitem, přičemž na ploše dotyku dojde k prorůstání lamel.

Na následujícím obrázku je ukázka sferolitu polypropylenu pořízená na polarizačním mikroskopu, kde lze krásně vidět ony typické maltézské kříže. [4,5,6]



Obr. 3: Sferolit polypropylenu

Vlivem mechanického namáhání mohou z taveniny také vzniknout vláknité útvary zvané fibrilární. Řetězce tu jsou orientovány ve směru fibrily a tyto útvary mají daleko lepší vlastnosti ve směru působení toku. Mohou ale také vzniknout složitější, kombinované útvary známé pod názvem šiš-kebab. U těchto útvarů se střídají úseky vláken s vlákny, na nichž jsou narostlé lamely, což je patrné v následujícím obrázku. [5]



Obr. 4: Šiš-kebab

### 1.3.3 Modely krystalické struktury

Při studiu krystalické struktury polymerů bylo pro zjednodušení zavedeno několik strukturálních modelů. Tím vůbec nejstarším byl model micelární nebo také úsekový. A až do konce padesátých let dvacátého století byl považován za nejlépe popisující model. Princip spočívá v tom, že struktura polymeru je tvořena z krystalických oblastí a amorfni fáze, která tvoří matici polymeru.



Dalším známým uváděným modelem krystalické struktury je model parakrystalický. V tomto modelu je polymer tvořen krystalickou fází, která obsahuje různé množství poruch a defektů. Toto tvrzení by odpovídalo difúznímu rozptylu rentgenového záření, které by mohlo být způsobeno nejen amorfní fází, ale právě díky poruchám a defektům v krystalické fázi. [4,6]

### 1.3.4 Tepelné chování a teplota tání

U krystalických polymerů se díky uspořádaným řetězcům projeví mezimolekulární síly ve větší míře, než je tomu u polymerů amorfních. Díky tomu je pohyb segmentů značně omezen. Ovšem při dosažení hodnoty teploty tání (dále jen  $T_m$ ) se polymer rozpouští a vzniká tavenina. Z fyzikálního hlediska jde o fázový přechod 1. řádu, který je doprovázen skokovými změnami některých veličin, jako je objem, entalpie nebo entropie.

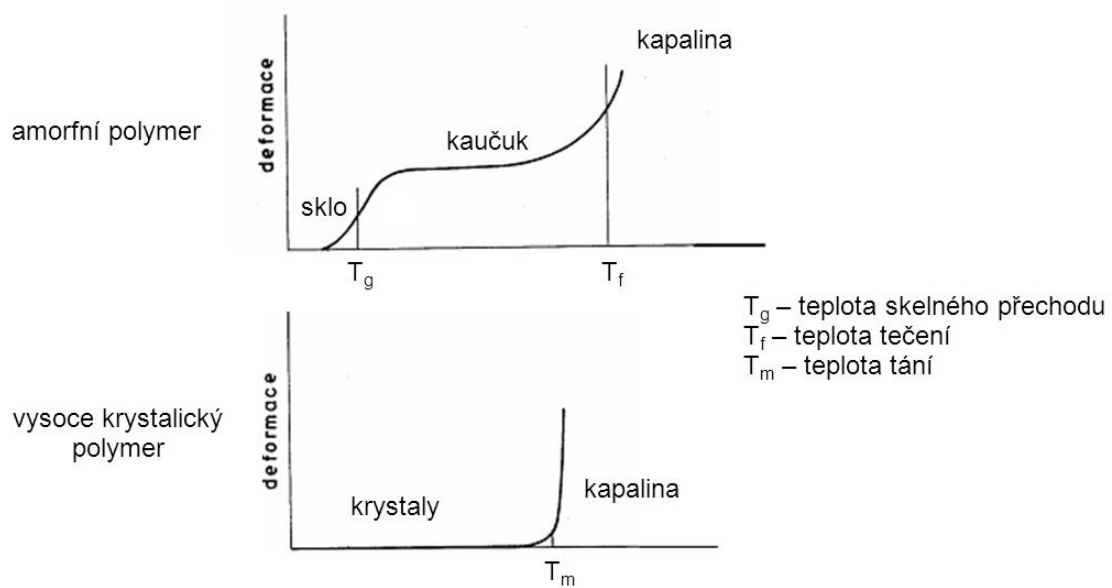
Mezi rovnovážnou teplotou tání ( $T_m^0$ ), změnou entropie ( $\Delta S$ ) a změnou entalpie ( $\Delta H$ ) existuje následující vztah:

$$T_m^0 = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

Tato rovnovážná teplota tání však platí pro tání ideálního monokrystalu. Jenže krystaly ve skutečnosti obsahují defekty jako například konce a záhyby řetězců, větvení či zbytky iniciátorů. Přítomnost těchto defektů má za následek zvýšení neuspořádanosti (zvýšení entropie), z čehož vyplývá skutečnost, že skutečná teplota tání ( $T_m$ ) je vždy o něco menší než rovnovážná teplota tání ( $T_m^0$ ).

Stejně jako na  $T_g$  má i na  $T_m$  vliv řada faktorů, jako třeba struktura polymeru případně aditiva.

Zde jsou ještě pro ilustraci znázorněny křivky závislosti teploty na deformaci pro porovnání amorfního a krystalického polymeru. [4,5,6]



Obr. 5: Křivky závislosti teploty na deformaci pro amorfni a krystalický polymer

## 2 KRYSTALIZACE

Krystalizaci polymerů rozumíme spontánní a pravidelné ukládání řetězců ve všech třech směrech. Z fyzikálního hlediska se jedná o fázový přechod 1. řádu.

Krystalizace polymerů má obecně dvě fáze, a sice nukleaci a samotný růst krystalů. První fází krystalizace je nukleace, čímž se myslí vznik zárodku, na kterém může růst sferolit. Nukleace se dále rozděluje na homogenní, heterogenní, primární a sekundární. Při homogenní nukleaci má vliv na vznik zárodků náhodný shluk molekul vlivem fluktuací, tj. vlivem tepelného pohybu molekul díky volnému objemu.

Naopak u heterogenní nukleace má vliv na vznik zárodků přítomnost jiné složky nebo cizí částice, což může být prach, zbytky katalyzátorů, nerozpuštěný polymer či nukleační činidla. [4,5,6]

Primární nukleaci se rozumí vznik zárodku v prostoru. U sekundární krystalizace pak zárodek vzniká na již existující ploše krystalu. Je to výhodnější, protože je menší nukleační bariéra, neboť růst je doprovázen menším zvětšením povrchu, než je tomu u primárního zárodku. [2]

U většiny polymerů má svůj vliv na nukleaci také jejich teplotní historie. Totiž některé uspořádané oblasti řetězců mohou nějakou dobu vydržet i v tavenině a po opětovném ochlazení působí jako krystalizační centra, na nichž rostou sferolity. Zvýšením teploty však klesá počet takových center.

Druhou fází krystalizace je samotný růst sferolitů, přičemž poloměr sferolitů roste lineárně s časem. A právě růst poloměru sferolitů je možno sledovat polarizační mikroskopií. Samotný růst krystalů se ještě podle směru růstu může dělit na jednosměrný (fibrilární), dvousměrný (plošný) a trojsměrný (sférolitický).

Při podrobném zkoumání má růst několik dílčích dějů, jejichž fyzikální podstatou je difúze či adsorpce. V prvé řadě se jedná o difúzi polymerních segmentů k povrchu rostoucího krystalu a naopak o difúzi segmentů odmítaných krystalem od povrchu. V dalším kroku se pak uplatní adsorpce segmentů na povrchu krystalu. Pak už jen dochází ke skládání řetězců molekuly na povrchu. [4,5,6]

## 2.1 Podmínky krystalizace

Při podchlazení systému dochází ke krystalizaci, pokud je děj doprovázen poklesem Gibbsovy energie. Z toho vyplývá, že volná energie krystalické fáze ( $G_k$ ) musí být nutně menší než volná energie kapalně fáze ( $G_l$ ).

$$\Delta G = G_k - G_l < 0$$

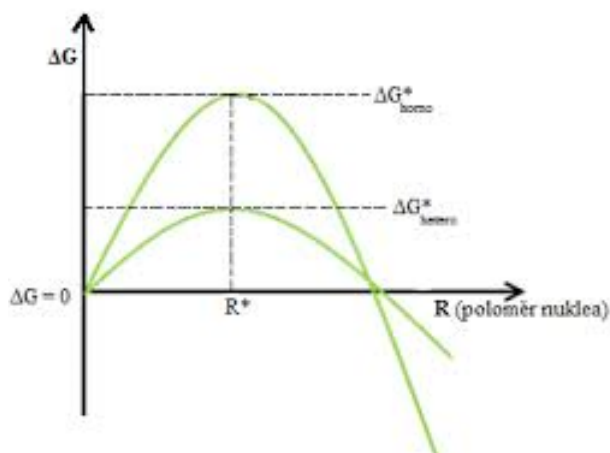
Vzhledem k tomu, že volná Gibbsova energie se skládá ze dvou složek, a sice entalpie a entropie, lze napsat předchozí vztah ve tvaru:

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

Přechod z kapalně fáze do krystalické mřížky je spojen s poklesem entalpie  $H_k < H_l$ . Při krystalizaci tedy dochází k uvolnění tepla, které se rovná výrazu  $H_k - H_l$ . Toto teplo je však nutné odvést. Z tohoto plyne, že hodnota  $H_k - H_l$  je záporná, což je pro samotnou krystalizaci výhodné.

Na druhou stranu entropie, která je spojena s neuspořádaností, je v kapalně fázi vysoká, ale přechodem do krystalické fáze se zmenší, protože pohyb molekul je omezen krystalickou mřížkou a molekuly musí být orientovány určitým způsobem. Krystal je tedy vysoce uspořádaný a hodnota entropie je tedy menší. Výraz  $S_k - S_l$  je tedy záporný, z čehož plyne, že celkový výraz  $-T(S_k - S_l)$  je kladný. Toto je ovšem pro krystalizaci zcela nevýhodné. Z výše uvedeného textu je patrné, že hnací silou krystalizace bude pokles entalpie. Zároveň je snaha docílit, aby pokles entropie nebyl příliš velký.

Na následujícím obrázku je vidět závislost  $\Delta G$  na velikosti zárodku. Aby tedy vznikl stabilní krystal, musí zárodek překonat tzv. nukleační bariéru  $\Delta G^*$ . V tomto bodě je Gibbsova volná energie maximální. V tomto bodě také dosáhne zárodek kritické velikosti. Nad touto hodnotou již dochází ke snižování hodnoty Gibbsovy volné energie a zárodek dál roste.



Obr. 6: Znázornění změny Gibbsovy energie na velikosti zárodku

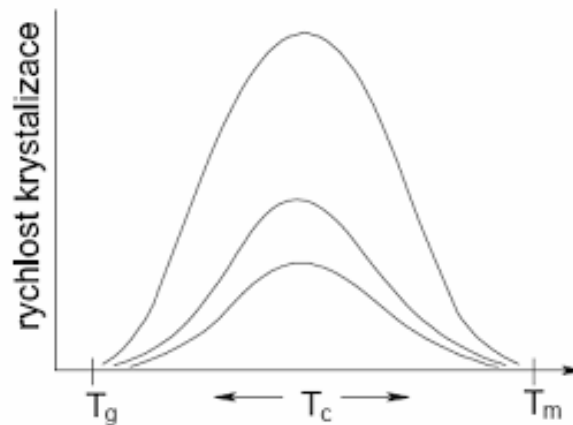
Dalším významným předpokladem pro to, aby mohl polymer krystalizovat je geometrická pravidelnost dostatečně dlouhých segmentů řetězce. Jednak musí mít tyto segmenty pravidelnou konfiguraci, ale také vhodnou konformaci. Tuto geometrickou podmínku pak splňují řetězce s izotaktickým a syndiotaktickým uspořádáním. V některých případech i s ataktickým uspořádáním, ale substituenty musí být malé, aby se mohly vejít do mřížky (například PVF).

Co se týká kopolymerů, tak ty, jenž mají stericky rozdílné monomery nekrystalují.

Za zmínku ještě stojí, že některé polymery krystalizují tak nevýrazně, že bývají řazeny do skupiny polymerů amorfních. Toto platí například pro PVC. [4,5,6]

## 2.2 Kinetika krystalizace

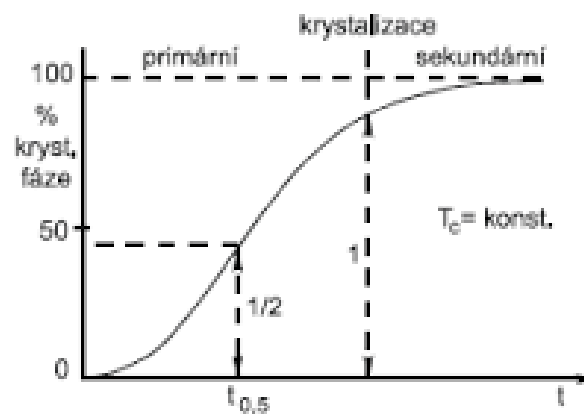
Kinetika krystalizace se zabývá otázkou, jak rychle a za jakou dobu dokáže daný polymer vytvořit krystalickou fázi. Rychlost krystalizace s časem roste. V polovině možné vzniklé krystalické fáze je rychlost maximální a posléze klesá až k nule. Rychlost krystalizace také silně závisí na teplotě, jak je možno vidět v následujícím obrázku.



Obr. 7: Závislost rychlosti krystalizace na teplotě

Největší část přeměny, a tedy i nejrychleji, proběhne v prvním stupni při primární krystalizaci. Druhá část, výrazně pomalejší proběhne při sekundární krystalizaci. Následek sekundární krystalizace se sice projeví již po primární krystalizaci, ale také se může projevit po delší době řádově v měsících. V této fázi se právě uspořádá ta část řetězce, která nebyla vhodná pro primární krystalizaci. Takže se tyto části začleňují do existujících lamel.

Jedním z vyhodnocení kinetiky krystalizace je poločas krystalizace ( $t_{0,5}$ ), což je doba, kdy je hodnota krystalinity přesně rovna 0,5. To znamená, že v této době vzniklo 50% krystalické fáze. Lze jej odečíst z grafu závislosti krystalické fáze na čase, který má tvar S- křivky, jak je možno vidět na následujícím obrázku. [4,5,6]



Obr. 8: Závislost krystalinity na čase

Dále se na vyhodnocení kinetiky krystalizace využívá vztah známý jako Avramiho rovnice, která má tvar:

$$\theta = e^{-K.t^n}$$

V tomto vztahu značí  $t$  dobu krystalizace,  $\theta$  představuje zlomek nezkrytalizované fáze a konstanty  $K$ ,  $n$  závisí na charakteru nukleace a růstu krystalů.  $K$  představuje parametr, který v sobě zahrnuje nukleaci a  $n$  je mechanická konstanta, jejíž hodnota závisí na typu nukleace a říká nám něco o dimenzi růstu krystalů. [1,7]

### 3 METODY HODNOCENÍ KRYSTALIZACE

Fyzikálních metod, jak stanovit stupeň krystalizace nebo kinetiku krystalizace je celá řada. Níže budou popsány jenom některé z nich. Jedná se o termickou analýzu, polarizační mikroskopii a rentgenometrii. Stupeň krystalizace se dá stanovit i měřením hustoty, přičemž metoda spočívá ve využití rozdílných fyzikálních projevů krystalické a amorfni fáze. Je to metoda velmi rychlá a jednoduchá. [5]

#### 3.1 Polarizační mikroskopie

Jednou z metod, která umožňuje sledovat kinetiku vzniku a růstu sferolitů je právě polarizační mikroskopie.

Jak napovídá název, využívá se polarizovaného světla. Toho docílíme tím, že nepolarizované světlo vstoupí do polarizátoru (filtry). Lze využít pouze pro dvojlomné látky, jednolomné se nezobrazí a zůstanou tmavé. Je to tomu tak právě proto, že dvojlomné látky mění rovinu kmitu procházejícího světla a následně jsou zobrazeny světle na tmavém pozadí. Po průchodu paprsku tímto dvojlomným prostředím se tento rozdělí na dva paprsky (řádný a mimořádný). Jelikož se šíří různou rychlostí, tak jsou fázově posunuté a kmitají v různých rovinách, z nichž jeden projde do analyzátoru.

Tato metoda poskytuje velice kontrastní obraz, v němž se jednotlivé krystaly odlišují jasem a barvou. Díky tomu můžeme vidět typický maltézský kříž. [5]

#### 3.2 Rentgenografie

Další významnou metodou je rentgenografie, která poskytuje asi nejdokonalejší popis krystalické struktury. Podle oblastí úhlů, ve kterých dochází k rozptylu záření, rozlišujeme metodu na šikoúhlovou (WAXD, z anglického wide angle X-ray diffraction) a maloúhlovou (SAXD, z anglického small angle X-ray diffraction). Metodou WAXD je pak možno získat informace o obsahu krystalického podílu, hustotu krystalické fáze, odhad velikosti krystalitů a stupeň orientace polymeru. SAXD pak informuje o rozměrech lamel a vzdálenostech krystalitů.

Je možno sledovat analogii s difrakcí viditelného světla na optické mřížce, přičemž vlnová délka záření musí být srovnatelná s rozměry sledovaného objektu. U rentgenového záření se dostáváme k rozměrům  $10^{-10}$  m. Z tohoto vyplývá, že je možné použít tuto metodu i ke zjištění poloh atomů v buňce.



Princip spočívá v tom, že paprsky procházejí materiálem, odrážejí se a rozptylují na rovinách krystalu. Navíc pokud je splněna Braggova podmínka, tak dojde k zesílení (interferenci) paprsků. V ostatních případech dojde k zeslabení. Uvedená Braggova podmínka má následující tvar:

$$2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$$

Výstupem této metody je difraktogram, z něhož lze pak vyčíst jednotlivé veličiny. [5]

### 3.3 Termická analýza

Metody termické analýzy jsou takové metody, které sledují vlastnosti látek v závislosti na teplotě, případně i čase. Toto tepelné zatížení zkoumané látky může být dynamické, kdy teplota není konstantní (zahřívání, chlazení) nebo statické, kdy je teplota konstantní. Tyto metody jsou vesměs založeny na změně Gibbsovy volné energie, či změně entalpie zkoumané látky.

Metod termické analýzy je spousta, přičemž budou zmíněny jen ty nejběžnější. Je rovněž příhodné podotknout, že níže vypsane základní metody se označují jako primární. A z nich jsou potom odvozeny další sekundární metody.

Mezi primární metody termické analýzy tedy například patří termogravimetrická analýza (TG), diferenciální termická analýza (DTA), diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC), termomechanická analýza (TMA) či termoelektrická analýza (TEA). Z nich jsou nejvíce užívané metody TG, DTA a DSC. Pro účely hodnocení krystalizace jsou však výhodné metody DSC a DTA, které budou samostatně popsány.

Výsledkem měření je pak termoanalytická křivka, kde je sledovaná vlastnost znázorněna jako funkce teploty nebo času. [8,9,10]

#### 3.3.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie

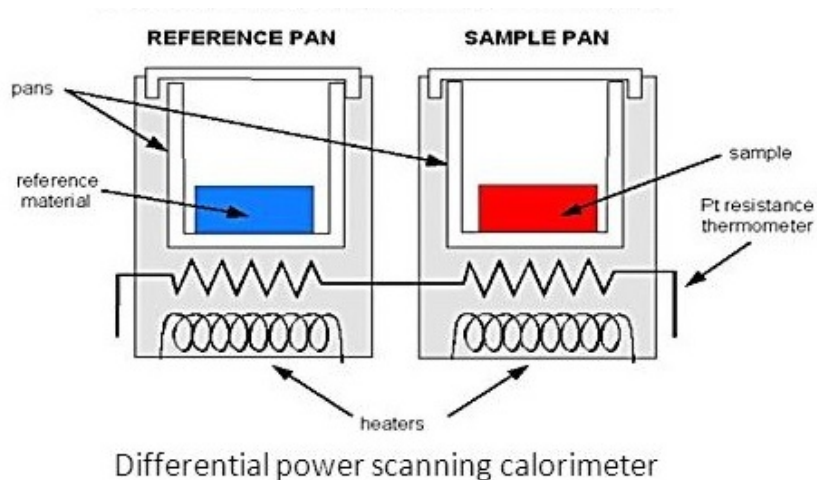
Jak již bylo řečeno DSC je primární termická analýza, která je pro své široké spektrum využití vůbec nejpoužívanější. Kromě studia krystalizace lze touto metodou zjistit také teplotu tání nebo teplotu skelného přechodu.

Principem DSC je udržení stejné teploty zkoumaného a referenčního vzorku, přičemž jsou oba tyto vzorky zahřívány vedle sebe pod stejným teplotním programem.

Momentálně rozlišujeme dva typy DSC. Jedná se o DSC s kompenzací příkonu, u kterého jsou dvě samostatné kalorimetrické cely a DSC s tepelným tokem, kde je pouze jedna kalorimetrická cela.

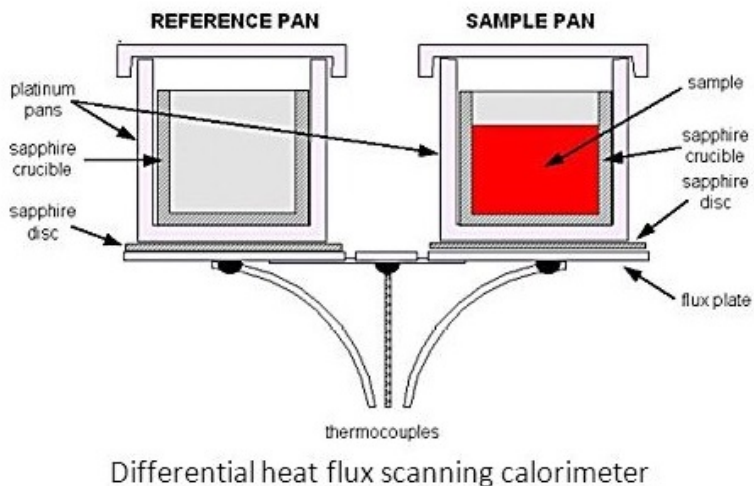
U diferenciální skenovací kalorimetrie s kompenzací příkonu (power compensation DSC) jsou tedy zvlášť dvě identické kalorimetrické cely. Jedna je určena pro zkoumaný vzorek a do druhé se dá referenční vzorek. Oba vzorky jsou následně zahřívány stejnou rychlostí podle nastaveného teplotního režimu. Teď mohou nastat varianty, že ve studovaném vzorku proběhne děj buď endotermní, nebo exotermní, přičemž se předpokládá, že u referenčního vzorku neprobíhá žádný děj. V případě děje endotermního charakteru se do studovaného vzorku zvýší přísun energie, aby byla teplota zkoumaného vzorku stejná s teplotou referenčního. V opačném případě pokud nastane děj exotermický, je do zkoumaného vzorku dodáváno méně energie, aby opět došlo k vyrovnání teplot. Mezi děje, které jsou exotermní, patří právě krystalizace. Naopak tání patří mezi endotermní děje.

Diferenciální skenovací kalorimetr se skládá ze dvou oddělených obvodů, z kontrolního a řídicího. Kontrolní obvod měří průměrnou teplotu vzorků a automaticky vyrovnává tepelný výkon tak, že se teplota zvyšuje lineárně. Řídicí obvod zaznamenává rozdíly teplot mezi studovaným a referenčním vzorkem a automaticky kompenzuje tyto teplotní rozdíly.



Obr. 9: Schéma DSC s kompenzací příkonu

V diferenciální skenovací kalorimetrii s tepelným tokem (heat flux DSC) je referenční i zkoumaný vzorek umístěn v jedné kalorimetrické cele, přičemž jsou položeny na teplotních čidlech, které jsou spojené. Při endotermním nebo exotermním ději je pak rozdíl teplot mezi vzorky zaznamenán jako tepelný tok mezi nimi. Tento tepelný tok je přístrojem převeden na energetický ekvivalent, tudíž výstupy z obou typů DSC jsou analogické a dají se vzájemně porovnat.



Obr. 10: Schéma DSC s tepelným tokem

Výstupem z DSC je potom tedy množství energie, značené jako tzv. heat flow, které zkoumaný vzorek uvolní, nebo které musíme naopak zkoumanému vzorku dodat. V grafické podobě se jedná o DSC křivku, která značí závislost energie na teplotě, případně na čase. [8,9]

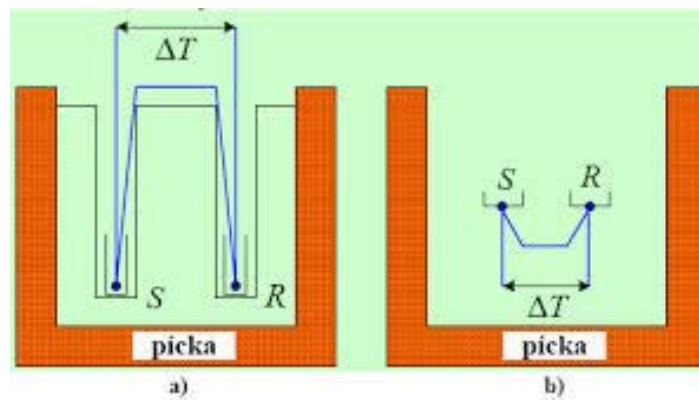
### 3.3.2 Diferenciální termická analýza

Další metodou termické analýzy je DTA, která je z historického hlediska starší než DSC, není však oproti této metodě tak přesná.

Princip této metody spočívá v tom, že se měří rozdíl teplot mezi zkoumaným vzorkem a referenčním vzorkem. Je tedy nutné, aby oba dva vzorky byly zahřívány totožným způsobem (stejný teplotní program) a měly naprosto stejné podmínky. Z tohoto důvodu jsou umístěny ve stejné pídce vedle sebe.

Přístroj se tedy skládá z elektrické pece, v níž jsou umístěny dva držáky s termočlánky pro měření teplot. V jednom držáku je pak usazen kelímek se zkoumaným vzorkem a ve druhém pak kelímek s referenčním vzorkem. Referenční vzorek se volí tak, aby nepodléhal žádným změnám ve studovaném rozsahu teplot. Pro tyto účely se v praxi nejčastěji využívá oxid hlinitý nebo karbid křemíku.

Měřením pak získáme závislost rozdílu teplot mezi oběma vzorky v jednotkách elektrického napětí na teplotě (čase), což je graficky znázorněno jako DTA křivka. [8,9]

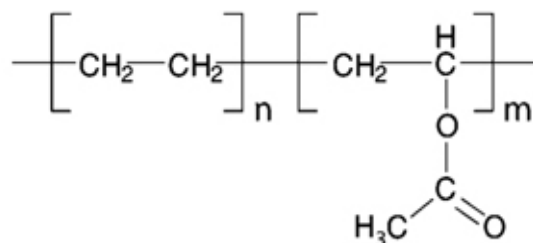


Obr. 11: Schéma dvou možných uspořádání DTA

#### 4 ETHYLEN-VINYL ACETÁT

Ethylen-vinyl acetát (EVA) je kopolymer, kde se střídají monomerní jednotky ethylenu s vinylacetátem ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$ ).

Jeho vzorec je uveden na následujícím obrázku:



Obr. 12: Vzorec EVA

Vyrábí se radikálovou, blokovou nebo roztokovou kopolymerací, přičemž teplota při výrobě by se měla pohybovat v rozmezí 180-250 °C a tlak by měl být kolem 140 MPa. Podle požadovaných vlastností se pak volí množství komonomeru vinylacetátu. [11]

Je tedy patrné, že vlastnosti i struktura EVA jsou silně závislé na obsahu vinylacetátu. Když je obsah vinylacetátu nízký, kopolymer je více podobný samotnému PE a má dostatečně velkou schopnost tvořit krystaly. Krystalizace a tání EVA je tedy velmi citlivé na obsah vinylacetátu. S rostoucím obsahem vinylacetátu roste například tažnost, houževnatost, odolnost proti tvorbě trhlin nebo průhlednost, což je spojené s tím, že naopak klesá podíl krystalické fáze. Následující tabulka nám ukazuje, jak závisí některé veličiny (v tomto případě teploty tání a krystalinita) na obsahu vinylacetátu. [1,7,12]

Tab. 1: Závislost vybraných veličin na obsahu vinylacetátu

Vinyl acetate content (mol%)	Melting range (°C)	Degree of crystallinity (X-ray diffraction) (%)
4.3	83–103	27.4
7.6	72–98	19.9
16.8	61–77	8
27.0	41–44	Non-crystalline

Podle Kamathe a Wakefielda je EVA zcela amorfní a má vlastnosti podobné kaučukům při obsahu vinylacetátu větším než 43% [13]

Jeho využití je široké a závisí právě na zmíněném obsahu vinylacetátu. Jedno z jeho četných použití jsou folie. A to nejlépe s obsahem vinylacetátu menším jak 7%. Přibližně do 20% obsahu vinylacetátu jsou pak folie měkčí a lepivější (samolepící smršťitelné folie).

S obsahem vinylacetátu nad 20% už jsou materiály pevnější a využívají se většinou ve směsích s jinými polymery. Jako směs s kaučukem se mohou použít na opláštění kabelů či jako těsnění. Smícháním EVA s LDPE pak například vzroste elasticita materiálu. Směs EVA s HDPE pak rovněž vykazují zlepšené vlastnosti. Reologické a mechanické vlastnosti jako morfologie, krystalizace těchto směsí se také staly předmětem studia. [3,11,14,15]

Dají se zpracovat běžnými metodami, jako je například vyfukování nebo vytlačování.

Stejně jako ostatní materiály, podléhá i EVA degradaci způsobenou vnějšími vlivy, jako je sluneční světlo a s tím spojené UV záření, teplota, vlhkost, atmosférický kyslík. Na vyřešení problémů spojených s degradací je pak nutno znát chování a mechanismus materiálu během degradace. Polární skupina vinylacetátu se snaží vyhýbat primárním krystalizačním centřům a shlukuje se většinou v amorfní fázi. Tyto amorfní fáze jsou pak více citlivé na vnější vlivy. [2,16]

Vyrábí jej mnoho firem pod různými komerčními názvy. Například firma DuPont jej vyrábí pod názvem ELVAX, Basell Polyolefins zase jako LUPOTECH nebo Dow Chemicals Union Carbide jako FLEXOMER. [11]

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 5 PŘÍPRAVA VZORKŮ, MĚŘENÍ A VYHODNOCENÍ

Hlavním úkolem experimentu bylo vyhodnotit kinetiku krystalizace především metodou diferenciální skenovací kalorimetrie. Nejprve však bylo nutno připravit si vhodné vzorky z komerčně dostupných materiálů a stanovit podmínky samotného měření, o čemž bude pojednávat tato kapitola.

### 5.1 Použité materiály

Celkem bylo vyhodnocováno šest materiálů EVA, přičemž se tyto materiály lišily obsahem vinylacetátu. Označení všech šesti materiálů je následující:

- EVA 206
- EVA 209
- EVA 212
- EVA 218
- EVA 309
- EVA 328

Poslední dvě čísla v označení udávají procentuální zastoupení vinylacetátu. První zase souvisí s tokovými vlastnostmi materiálu.

Materiál byl ve formě granulí.

### 5.2 Příprava vzorků

Aby bylo možné vůbec provést měření, bylo nutno připravit si vzorky z dostupných granulí. Vzorky byly připraveny ve formě několik metrů dlouhých pásků. Na přípravu pásků byla použita metoda vytlačování vytlačovacím strojem značky Collin.

Nastavení teplotního režimu ukazuje Tab. 2:

Tab. 2: Nastavení teplot pro jednotlivé zóny

Zóna	1	2	3	4	5	6
Teplota [°C]	130	145	150	165	165	0

Po nastavení teplot na displeji přístroje se už jen materiál nasypal do násypky a vytlačování mohlo být zahájeno. Pro lepší průběh vytlačování, a aby nedošlo ke znehodnocení pásků, byl ještě k vytlačovací hlavě nachystán odtah.



Takto připravené pásy všech šesti druhů materiálů byly následně namotány a uloženy k dalšímu měření.

### 5.3 Měření

#### 5.3.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Měření připravených šesti vzorků s rozdílným obsahem vinylacetátu probíhalo na diferenciálním skenovacím kalorimetru značky Mettler Toledo.

Z připravených pásek byly odřezány vzorky pro samotné měření. Tyto vzorky vážily kolem 10 mg.

Teplotní program kalorimetru byl zvolen tak, že se nejprve vzorek ohřál na 150°C rychlostí 20°C/min a při této teplotě se nechal pár minut ustálit. Následně byl z této teploty ochlazen na -90°C rovněž stejnou rychlostí. Následoval další ohřev na 150°C, ale tentokrát rychlostí 15°C/min. Další ustálení teploty a následné ochlazení na -90°C. Znovu se vzorek zahřál na 150°C, ale rychlost ohřevu byla tentokrát 10°C/min. Opět se nechala teplota ustálit, aby se vzorek ochladil na -90°C. Naposledy se nechal vzorek zahřát na 150°C, ale tentokrát byla rychlost ohřevu již 5°C/min. Následovalo poslední ochlazení na -90°C.

Pro účely hodnocení krystalizace byly použity výsledky měření z kroků, kdy docházelo k ochlazení rozdílnými rychlostmi.

#### 5.3.2 Polarizační světelná mikroskopie

Vzorek pro tuto metodu byl rovněž odřezán z připravené pásky. Byl položen na sklíčko a zahřán na topném zařízení značky Linkam až do roztavení. Přiložilo se druhé sklíčko a vzorek byl připraven na pozorování pod polarizačním mikroskopem značky Olympus.

Vzorek i s topným zařízením byl vložen do mikroskopu. Na topném zařízení se nastavila teplota kolem 100°C a rychlostí 1°C/min se snižovala. Zároveň se zapnulo snímání, aby bylo možno pozorovat vznik sferolitů.

Ukázalo se však, že tato metoda není pro materiál EVA příliš vhodná, protože nebylo možné sledovat vznik a růst sferolitů. Více bude upřesněno v kapitole Výsledky a diskuze.

## 5.4 Vyhodnocení

### 5.4.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Jako první je výhodné vyhodnotit krystalinitu ( $X$ ) materiálu, která je nezbytná pro vyhodnocení kinetiky krystalizace. S ohledem na teplotu může být  $X$  vyjádřena následujícím vztahem:

$$X = \frac{\int_{T_0}^T H(T) dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} H(T) dT} \cdot 100\%$$

kde  $T_0$  a  $T_\infty$  představuje začátek a konec krystalizace, respektive  $H(T)$  je tepelný tok při teplotě  $T$ .  $X$  je pak získáno z krystalizační křivky integrální metodou.

Následující postup vyhodnocení kinetiky krystalizace je mírně komplikovanější. Vychází však z upravené Avramiho rovnice.

$$1 - X = e^{-Kt^n}$$

kde jak již bylo řečeno  $n$  je mechanická konstanta, jejíž hodnota závisí na typu nukleace a souvisí s dimenzí růstu krystalu.  $K$  je pak konstanta závislá na nukleaci. Předešlá rovnice se však dá dvojnásobným zlogaritmováním upravit na tvar, který již slouží jako výchozí bod k následnému vyhodnocení kinetiky krystalizace.

$$\log[-\ln(1 - X)] = \log K + n \log t$$

Následně je třeba sestavit graf závislosti  $\log [-\ln(1-X)]$  na  $\log t$ , který vykazoval takřka lineární závislost. Nelineární závislost je pak důsledkem sekundární krystalizace. Abychom odstranili tento vliv získali tak důvěryhodnější výsledky, je nutno odstranit z grafu prvních a posledních 5% hodnot. Lineární regresí pak získáme parametry  $K$  a  $n$ . Hodnota  $n$  je pak směrnici přímky a  $\log K$  jako úsek. [1,17,18]

Abychom byli s hodnocením kinetiky krystalizace kompletní je ještě určit hodnotu poločasu krystalizace, který reprezentuje čas nezbytný k dosažení 50% krystalinity. Pokud již známe konstanty  $K$  a  $n$  z Avramiho rovnice, lze poločas krystalizace spočítat dle následujícího vztahu:

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

Nebo lze poločas krystalizace odečíst z grafu závislosti krystalinity na čase, který má typický tvar s-křivky. [17]

Tímto by byla kinetika krystalizace zcela vyhodnocena.

## 6 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 6.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Měření na diferenciálním skenovacím kalorimetru proběhlo pro všechny druhy materiálu EVA při čtyřech rychlostech chlazení: 5°C/min, 10°C/min, 15°C/min a 20°C/min. Hodnoty krystalinity, parametrů Avramiho rovnice  $K$  a  $n$  společně s poločasem krystalizace pro všechny materiály a všechny rychlosti chlazení ukazuje Tab. 3

Tab. 3: Souhrn zjištěných hodnot pro všechny materiály

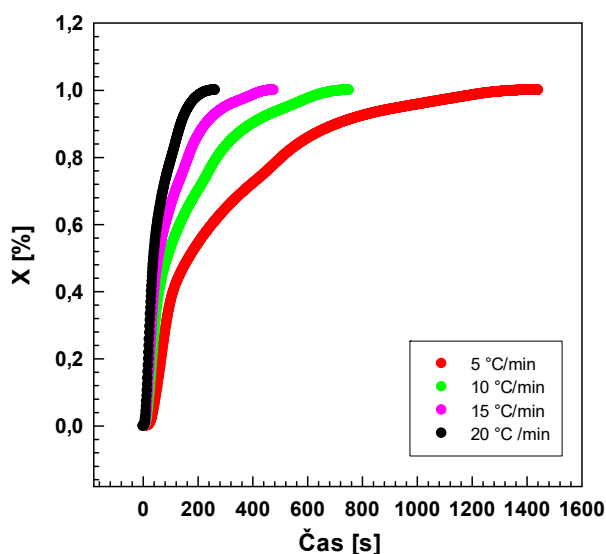
Materiál	Rychlost chlazení [°C/min]	X (%)	K [s <sup>-n</sup> ]	n [-]	t <sub>1/2</sub> [s]
EVA 206	5	30,71	0,004637	0,9459	168
	10	29,85	0,004828	1,0403	89
	15	28,01	0,008792	1,028	56
	20	25,39	0,003339	1,3499	39
EVA 209	5	35,28	0,002274	1,106	146
	10	31,41	0,004144	1,1469	70
	15	29,71	0,004981	1,185	53
	20	27,66	0,005766	1,2112	43
EVA 212	5	30,62	0,001866	1,1307	159
	10	28,79	0,002662	1,1713	98
	15	26,61	0,004067	1,1552	74
	20	24,29	0,001661	1,4524	49
EVA 218	5	25,38	0,000463	1,3413	207
	10	22,83	0,000718	1,4261	103
	15	21,04	0,001385	1,4091	72
	20	18,97	0,001698	1,4434	57
EVA 309	5	32,11	0,002884	1,0534	155
	10	30,28	0,000919	1,4028	84
	15	28,22	0,003171	1,2441	63
	20	25,77	0,004685	1,2426	47
EVA 328	5	23,98	0,002821	1,0282	183
	10	24,24	0,004485	1,0837	87
	15	23,56	0,007771	1,0682	56
	20	22,11	0,007081	1,1672	43

Z Tab. 3 je patrný vliv rychlosti chlazení na vyhodnocované hodnoty. Co se týká podílu krystalické fáze, tedy krystalinity, tak s větší rychlostí chlazení krystalinita klesá. Je to způsobené tím, že rychleji klesá teplota a krystalická fáze nestíhá tolik vznikat. Ovšem vyhodnocené hodnoty naznačují, že je tento vliv nepatrný a rozdíly v hodnotách krystalinity při nejnižší a nejvyšší rychlosti chlazení jsou zhruba 5%. Jedinou výjimku představuje materiál EVA 328 s nejvyšším obsahem vinyl acetátu. Zde rychlost chlazení neměla téměř žádný vliv a rozdíl mezi nejnižší a nejvyšší hodnotou činil kolem 2%. Navíc byla překvapivě zjištěna vyšší hodnota krystalinity při rychlosti chlazení 10°C/min než při rychlosti chlazení 5°C/min.

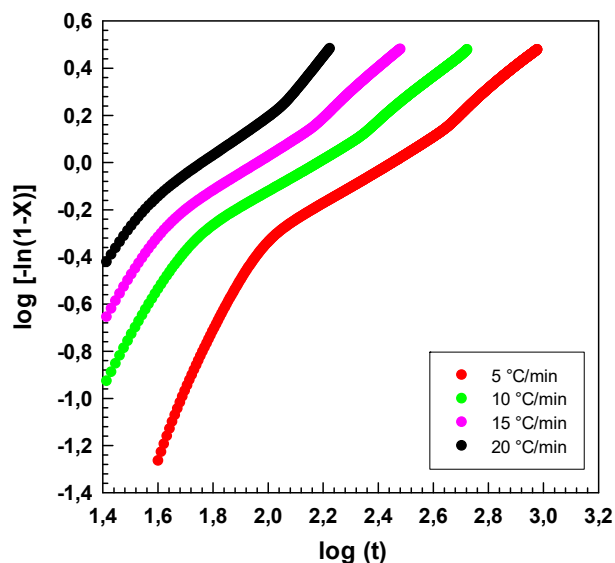
Při pohledu na parametry Avramiho rovnice je situace ještě více zamotanější. Celková tendence naznačuje, že s větší rychlostí chlazení se hodnoty těchto parametrů rovněž zvyšují. Ovšem zde je oproti krystalinitě více výjimek.

Co však sedí dokonale, je poločas krystalizace. S vyšší rychlostí chlazení klesá poločas krystalizace. A to ve všech případech.

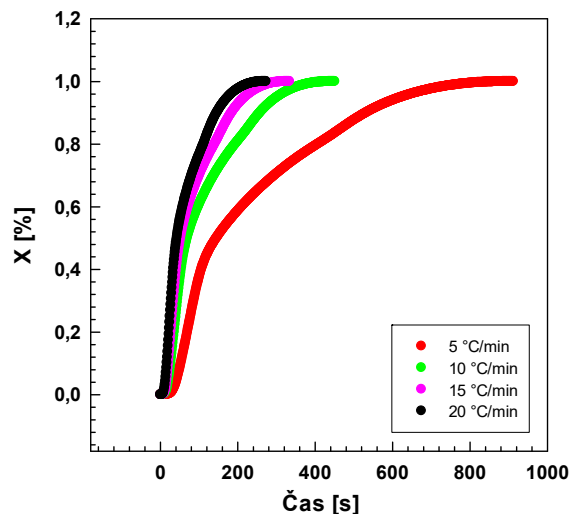
Aby bylo možné si výsledky lépe představit, budou zde nyní uvedeny v grafické podobě zvláště pro každý materiál. Budou zde uvedeny závislosti  $X$  na  $t$ , ze kterých lze pak vidět poločas krystalizace a  $\log[-\ln(1-X)]$  na  $\log t$ , ze kterých zase byly získány parametry Avramiho rovnice.



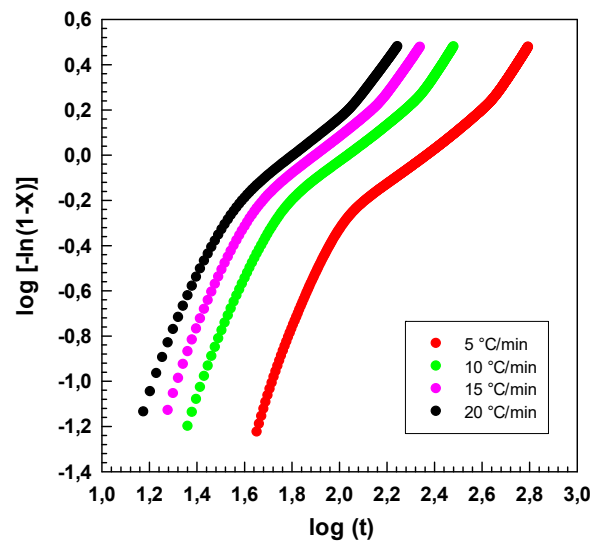
Obr. 13: Závislost krystalinity na čase EVA 206

Obr. 14: Závislost  $\log[-\ln(1-X)]$  na  $\log t$  EVA 206

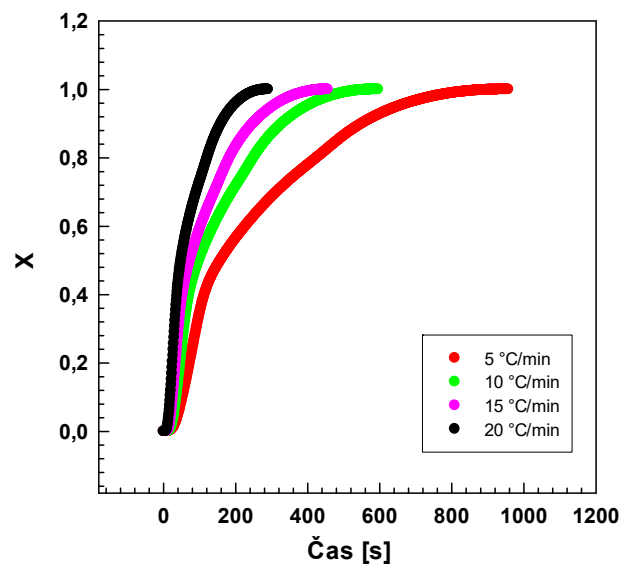
Z Obr. 13 je tedy patrný pokles poločasu krystalizace s rostoucí hodnotou rychlosti chlazení. Na Obr. 14 pak lze vidět závislost  $\log[-\ln(1-X)]$  na  $\log t$ , kde už je však odebráno prvních a posledních 5% hodnot. Tato závislost by měla být lineární, což ve skutečnosti není a získané parametry  $K$  a  $n$  nejsou zcela přesné. Jejich přibližná hodnota se pak zjistí z lineární regrese těchto křivek, jak je k tomu napsáno v kapitole Vyhodnocení.



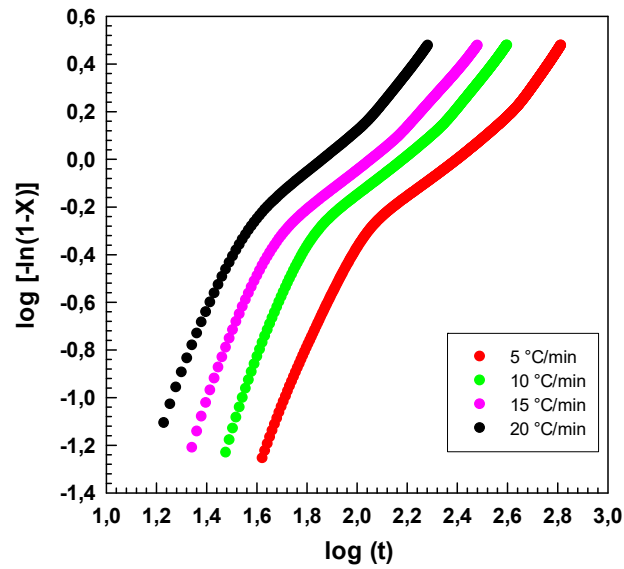
Obr. 15: Závislost krystalinity na čase EVA 209

Obr. 16: Závislost  $\log[-\ln(1-X)]$  na  $\log t$  EVA 209

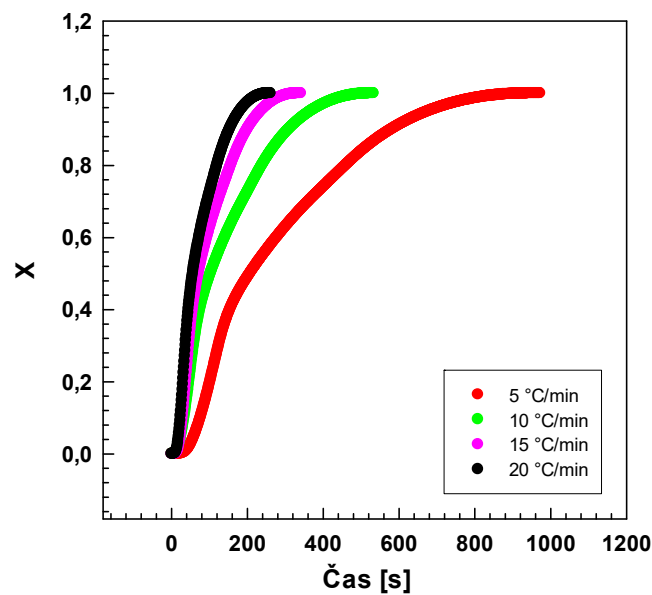
Oproti materiálu EVA 206 je z Obr. 15 a Obr. 16 vidět, že průběhy křivek jsou u materiálu EVA 209 dosti podobné, až na křivky pro rychlost chlazení 5 °C/min. Ani zde nejsou křivky příliš lineární.



Obr. 17: Závislost krystalinity na čase EVA 212

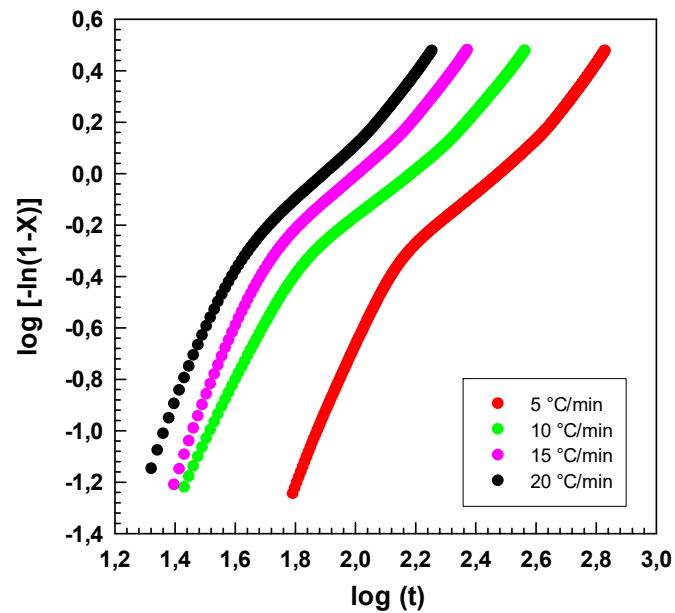
Obr. 18: Závislost  $\log[-\ln(1-X)]$  na  $\log t$  EVA 212

U materiálu s obsahem 12% vinyl acetátu lze zase krásně vidět, jak klesá poločas krystalizace s rychlostí chlazení. U obou grafů Obr. 17 a Obr. 18 jsou opět křivky dosti podobné s předchozími a nevykazují žádné podivné chování, které by nějak komplikovalo vyhodnocení.

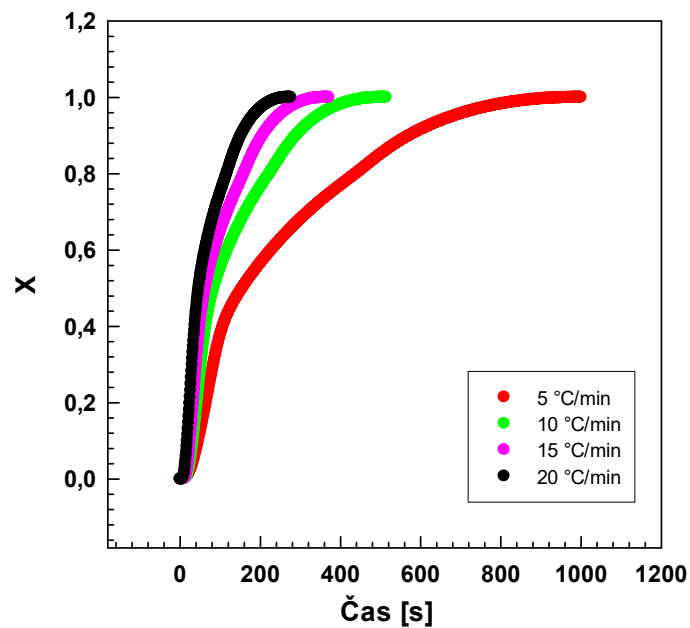


Obr. 19: Závislost krystalinity na čase EVA 218

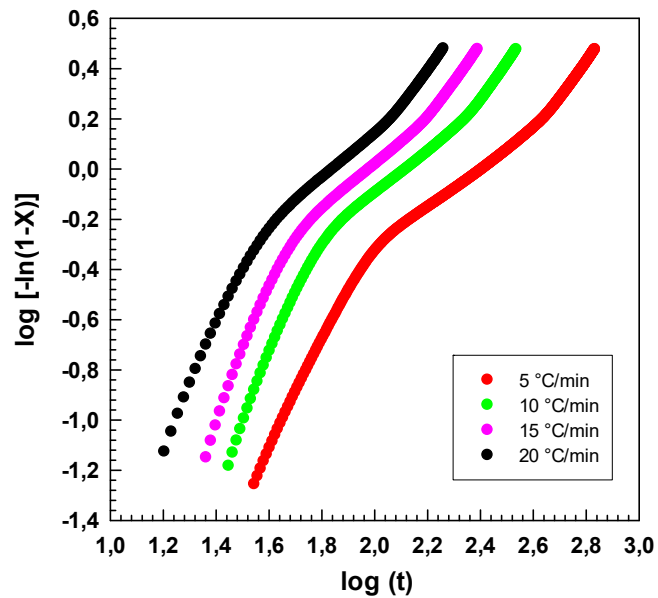


Obr. 20: Závislost  $\log[-\ln(1-X)]$  na  $\log t$  EVA 218

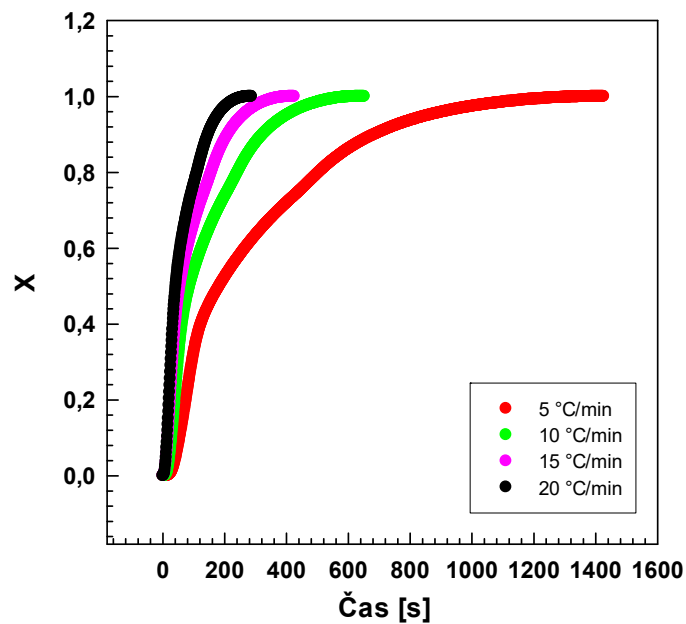
Další zkoumaný materiál EVA 218 vykazuje podle grafů Obr. 19 a Obr. 20 i podle Tab. 3 podobný průběh pro chlazení rychlostí 20 °C/min a 15 °C/min. Pro další rychlost chlazení 10 °C/min se již průběh liší o něco více. Průběh krystalizace pro rychlost chlazení 5 °C/min je již zcela odlišný, podobně jako tomu je v předchozích případech.



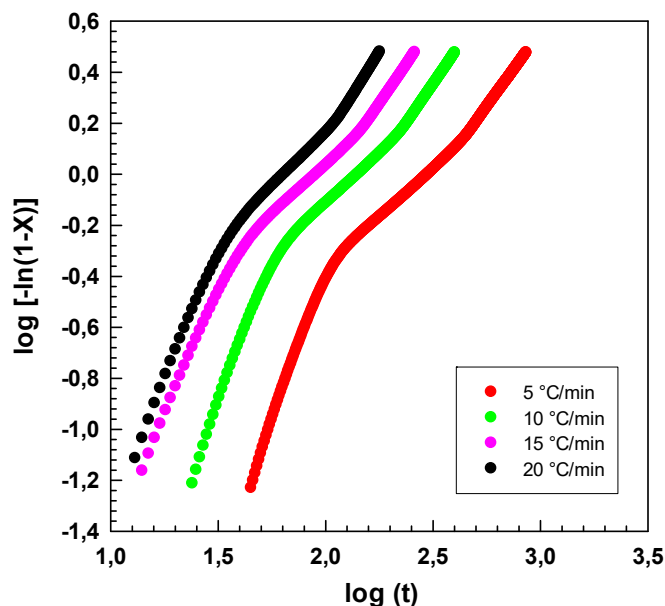
Obr. 21: Závislost krystalinity na čase EVA 309

Obr. 22: Závislost  $\log[-\ln(1-X)]$  na  $\log t$  EVA 309

Následuje vzorek pod označením EVA 309, který má obsah vinyl acetátu stejný jako vzorek EVA 209. Proto je zajímavé porovnat hodnoty z Tab. 3 a grafy z Obr. 15, Obr. 16, Obr. 21 a Obr. 22 právě mezi těmito dvěma materiály. Tyto hodnoty jsou dosti podobné, přesto vykazoval o něco větší krystalinitu materiál EVA 209.



Obr. 23: Závislost krystalinity na čase EVA 328

Obr. 24: Závislost  $\log[-\ln(1-X)]$  na  $\log t$  EVA 328

Posledním měřeným materiálem je EVA 328. V tomto vzorku je zastoupení vinyl acetátu největší, konkrétně 28%. Měl by tedy mít nejnižší hodnoty krystalinity, ale překvapivě vzorek EVA 218 je má ještě nižší, jak ukazuje Tab. 3. Proč tomu tak je mi není známo. Ani grafy Obr. 23 a Obr. 24 nevykazují žádné překvapivé chování.

V neposlední řadě je třeba zhodnotit, jaký vliv má obsah vinyl acetátu na krystalinitu a kinetiku krystalizace. Pro lepší orientaci poslouží Tab. 4, kde jsou přímo vypsány obsahy vinyl acetátu jednotlivých materiálů. Hodnoty v tabulce jsou uvedeny pro rychlost chlazení 5°C/min. Vliv rychlosti chlazení byl rozebrán v předchozích odstavcích a nyní není cílem zájmu.

Tab. 4: Hodnoty materiálů při rychlosti chlazení 5°C/min

Materiál	Obsah Vac [%]	X [%]	K [s <sup>-n</sup> ]	n [-]	t <sub>1/2</sub> [s]
EVA 206	6	30,71	0,004637	0,9459	168
EVA 209	9	35,28	0,002274	1,106	146
EVA 309	9	32,11	0,002884	1,0534	155
EVA 212	12	30,62	0,001866	1,1307	159
EVA 218	18	25,38	0,000463	1,3413	207
EVA 328	28	23,98	0,002821	1,0282	183

Z tabulky je zřejmé, že obsah vinyl acetátu rozhodně ovlivňuje krystalinitu a kinetiku krystalizace. Podle teoretických poznatků by měla krystalinita s obsahem vinyl acetátu klesat. Ovšem vyhodnocení mého měření prokázalo, že při obsahu vinyl acetátu 6 % byla hodnota krystalinity menší než ve vzorku s obsahem vinyl acetátu 9 %, což je v rozporu. Krystalinita ve dvou rozdílných materiálech, ale se stejným obsahem vinyl acetátu je pak přibližně podobná. Následně s přibývajícím obsahem vinyl acetátu pak krystalinita klesá, tak jak by měla.

Vliv na kinetiku krystalizace asi nejlépe vystihuje měnící se parametry Avramiho rovnice  $K$  a  $n$ , přičemž  $K$  s rostoucím obsahem vinyl acetátu klesá a  $n$  naopak roste. Ovšem i zde je nejasnost, a to u materiálu EVA 328, u kterého  $K$  naopak zase narostlo a  $n$  se pro změnu zmenšilo.

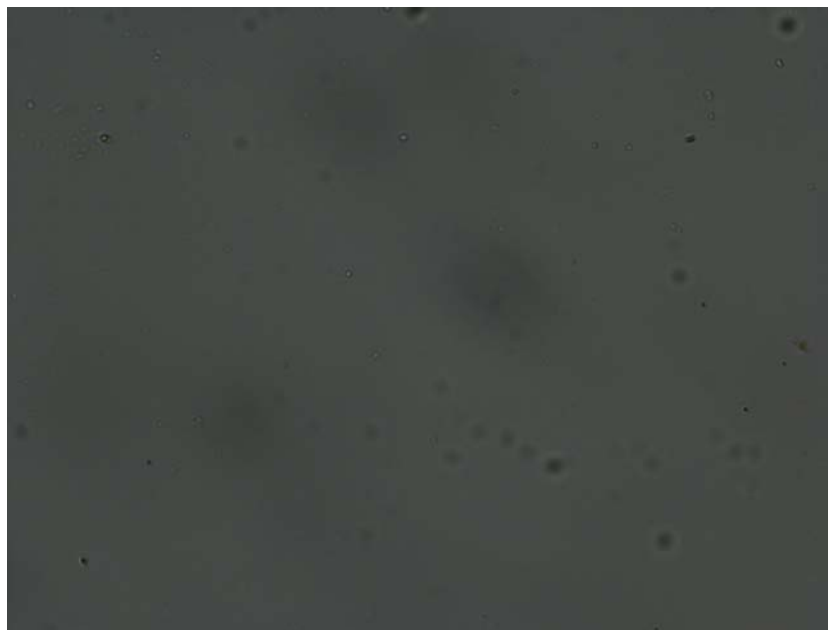
Poločas krystalizace pak nevykazuje žádné pravidelné chování.

## 6.2 Polarizační světelná mikroskopie

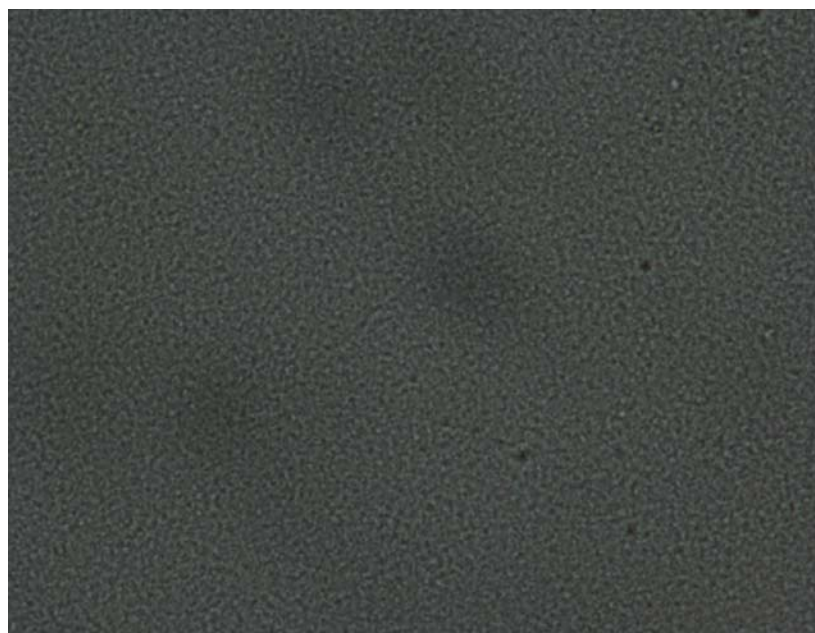
Jak již bylo zmíněno výše, naskytla se možnost sledovat růst sferolitů pomocí polarizační světelné mikroskopie. Tato metoda se však záhy ukázala jako nepříliš vhodná pro hodnocení materiálu EVA. Nebylo totiž možné pozorovat sferolity, protože v jednom okamžiku při konkrétní teplotě byl materiál stále ve formě taveniny, ale následujícím snížením teploty již byl ve fázi krystalické.

Postup byl několikrát zopakován a pokaždé byl pozorován stejný efekt. Z tohoto důvodu jsem v této metodě již dále nepokračoval.

Na následujících obrázcích Obr. 25 a Obr. 26 lze toto chování pozorovat.



Obr. 25: EVA 206 ve formě taveniny



Obr. 26: EVA 206 v krystalické fázi

## ZÁVĚR

Hlavním cílem práce bylo vyhodnotit kinetiku krystalizace šesti kopolymerů ethylen-vinyl acetátu (EVA) s různým obsahem vinyl acetátu. Primární metodou, která byla na vyhodnocení použita, byla diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). Po proměření všech šesti vzorků v kalorimetru nám tato metoda v podstatě ihned poskytla první údaj. Jednalo se o stupeň krystalizace (krystalinitu), kterou šlo odečíst přímo z grafu závislosti tepelného toku na teplotě. Dalšími vhodnými postupy se nakonec dospělo až k hodnotám veličin a parametrů, které jsou z hlediska popisu kinetiky krystalizace klíčové. Jedná se o hodnoty poločasu krystalizace a parametry z Avramiho rovnice  $K, n$ .

Až na pár výjimek nedošlo k žádným překvapivým zjištěním. Jak se ukázalo, tak kromě obsahu vinyl acetátu měla na průběh krystalizace vliv také rychlost chlazení. S vyšší rychlostí chlazení krystalinita klesala stejně jako s rostoucím obsahem vinyl acetátu. S vyšší rychlostí chlazení rovněž klesala hodnota poločasu krystalizace. Co se týká kinetiky, tak křivky ze získané závislosti vycházející z dvojí zlogaritmované Avramiho rovnice nejsou příliš lineární, což naznačuje, že Avramiho rovnice není příliš přesná a zanáší do výsledků menší chybu. Celkově, ale bylo změřeno a vyhodnoceno všech šest vzorků EVA bez jakýchkoliv závažnějších komplikací.

Problémy se však nevyhnuly měření metodou polarizační světelné mikroskopie. Jak již bylo popsáno, nebylo možné pozorovat a hodnotit růst sferolitů. Výsledky z této metody však nebyly hlavní náplní práce, ale pouze jako možné doplnění.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] X. M. Shi, J. Zhang, J. Jin, S. J. Chen, Non-isothermal crystallization and melting of ethylene-vinyl acetate copolymers with different vinyl acetate contents, *eXPRESS Polymer Letters*, 2 (2008) 9, 623-629
- [2] X. M. Shi, J. Zhang, D. R. Li, S. J. Chen, Effect of damp-heat aging on the structures and properties of ethylene-vinyl acetate copolymers with different vinyl acetate contents, *Journal of Applied Polymer Science*, 112 (2009) 2358-2356
- [3] J. Jin, S. J. Chen, J. Zhang, Non-isothermal crystallization kinetics of partially miscible ethylene-vinyl acetate copolymer/low density polyethylene blends, *eXPRESS Polymer Letters*, 4 (2010) 3, 141-152
- [4] K. Stoklasa, *Makromolekulární chemie I, přednášky*, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Zlín, 2015
- [5] A. Kalendová, *Aplikovaná makromolekulární chemie, přednášky*, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Zlín 2016
- [6] B. Meissner, *Fyzika polymerů, Struktura a vlastnosti polymerních materiálů* [online] dostupné z <http://www.vscht.cz/pol/Fyzika%20polymeru/Fyzika%20polymeru.htm>
- [7] D. Chaudhary, Ch. Phan, Crystallization kinetics of ethylene vinyl acetate with modified clay nanocomposites, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, 10 (2012) 79-84
- [8] P. Štarha, Z. Trávníček, *Termická analýza*, Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, Katedra anorganické chemie, Olomouc, 2011
- [9] G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger, H. J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry* (2<sup>nd</sup> edition), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany, 2003, ISBN 3-540-00467-X
- [10] J. Vaníček, *Metody termické analýzy: Termické metody všeobecně* [online] dostupné z [http://www.kmi.tul.cz/studijni\\_materialy/data/2013-04-17/08-42-53.pdf](http://www.kmi.tul.cz/studijni_materialy/data/2013-04-17/08-42-53.pdf)
- [11] J. Navrátilová, *Makromolekulární chemie II, přednášky*, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Zlín, 2015

[12] M. Brogly, M. Nardin, J. Schultz, Effect of vinylacetate content on crystallinity and second order transitions in ethylene-vinylacetate copolymers

[13] P. M. Kamath, R. W. Wakefield, Crystallinity of ethylene-vinyl acetate copolymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 9 (1965) 3153-3160

[14] Y. Chen, H. Zou, M. Liang, Y. Cao, Melting and crystallization behavior of partially miscible high density polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer (HDPE/EVA) blends, *Thermochimica Acta*, 586 (2014) 1-8

[15] X. Zhang, H. Yang, Y. Song, Q. Zheng, Influence of crosslinking on crystallization, rheological, and mechanical behaviors of high density polyethylene/ethylene-vinyl acetate copolymer blends, *Polymer Engineering And Science*, (2014) 2848-2858

[16] J. Jin, S. Chen, J. Zhang, Investigation of UV aging influences on the crystallization of ethylene-vinyl acetate copolymer via successive self-nucleation and annealing treatment, *Journal of Polymer Research*, 17 (2010) 827-836

[17] M. Dvořáčková, P. Svoboda, L. Kostka, Influence of biodegradation in thermophilic anaerobic aqueous condition on crystallization of poly(butylene succinate), *Polymer Testing*, 47 (2015) 59-70

[18] M. Lang, J. Zhang, Non-isothermal crystallization behavior of poly(vinylidene fluoride)/ethylene-vinyl acetate copolymer blends, *Iran Polym J*, 22 (2013) 821- 831



**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

EVA	ethylen-vinyl acetát
DSC	diferenciální skenovací kalorimetrie
LCP	kapalně krystalické polymery
$T_g$	teplota skelného přechodu
$T_f$	teplota tečení
$T_m$	teplota tání
$T_m^0$	rovnovážná teplota tání
$S_k$	entropie krystalické fáze
$S_l$	entropie kapalné fáze
$H_k$	entalpie krystalické fáze
$H_l$	entalpie kapalné fáze
$G_k$	volná Gibbsova energie krystalické fáze
$G_l$	volná Gibbsova energie kapalné fáze
$t_{1/2}$	poločas krystalizace
X	krystalinita
K	parametr Avramiho rovnice
n	parametr Avramiho rovnice
WAXD	širokouhlý rozptyl rentgenového záření
SAXD	maloúhlý rozptyl rentgenového záření
TG	termogravimetrická analýza
DTA	diferenciální termická analýza
TMA	termomechanická analýza
TEA	termoelektrická analýza

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obr. 1: Termomechanická křivka

Obr. 2: Lamela

Obr. 3: Sferolit polypropylenu

Obr. 4: Šiš-kebab

Obr. 5: Křivky závislosti teploty na deformaci pro amorfni a krystalický polymer

Obr. 6: Znázornění změny Gibbsovy energie na velikosti zárodku

Obr. 7: Závislost rychlosti krystalizace na teplotě

Obr. 8: Závislost krystalinity na čase

Obr. 9: Schéma DSC s kompenzací příkonu

Obr. 10: Schéma DSC s tepelným tokem

Obr. 11: Schéma dvou možných uspořádání DTA

Obr. 12: Vzorec EVA

Obr. 13: Závislost krystalinity na čase EVA 206

Obr. 14: Závislost  $\log[-\ln(1-X)]$  na  $\log t$  EVA 206

Obr. 15: Závislost krystalinity na čase EVA 209

Obr. 16: Závislost  $\log[-\ln(1-X)]$  na  $\log t$  EVA 209

Obr. 17: Závislost krystalinity na čase EVA 212

Obr. 18: Závislost  $\log[-\ln(1-X)]$  na  $\log t$  EVA 212

Obr. 19: Závislost krystalinity na čase EVA 218

Obr. 20: Závislost  $\log[-\ln(1-X)]$  na  $\log t$  EVA 218

Obr. 21: Závislost krystalinity na čase EVA 309

Obr. 22: Závislost  $\log[-\ln(1-X)]$  na  $\log t$  EVA 309

Obr. 23: Závislost krystalinity na čase EVA 328

Obr. 24: Závislost  $\log[-\ln(1-X)]$  na  $\log t$  EVA 328

Obr. 25/26: EVA 206 ve formě taveniny/krystalické fáze

**SEZNAM TABULEK**

Tab. 1: Závislost vybraných veličin na obsahu vinylacetátu

Tab. 2: Nastavení teplot pro jednotlivé zóny

Tab. 3: Souhrn zjištěných hodnot pro všechny materiály

Tab. 4: Hodnoty materiálů při rychlosti chlazení 5°C/min

## **SEZNAM PŘÍLOH**

Příloha P I: Záznam z DSC EVA 206

Příloha P II: Záznam z DSC EVA 209

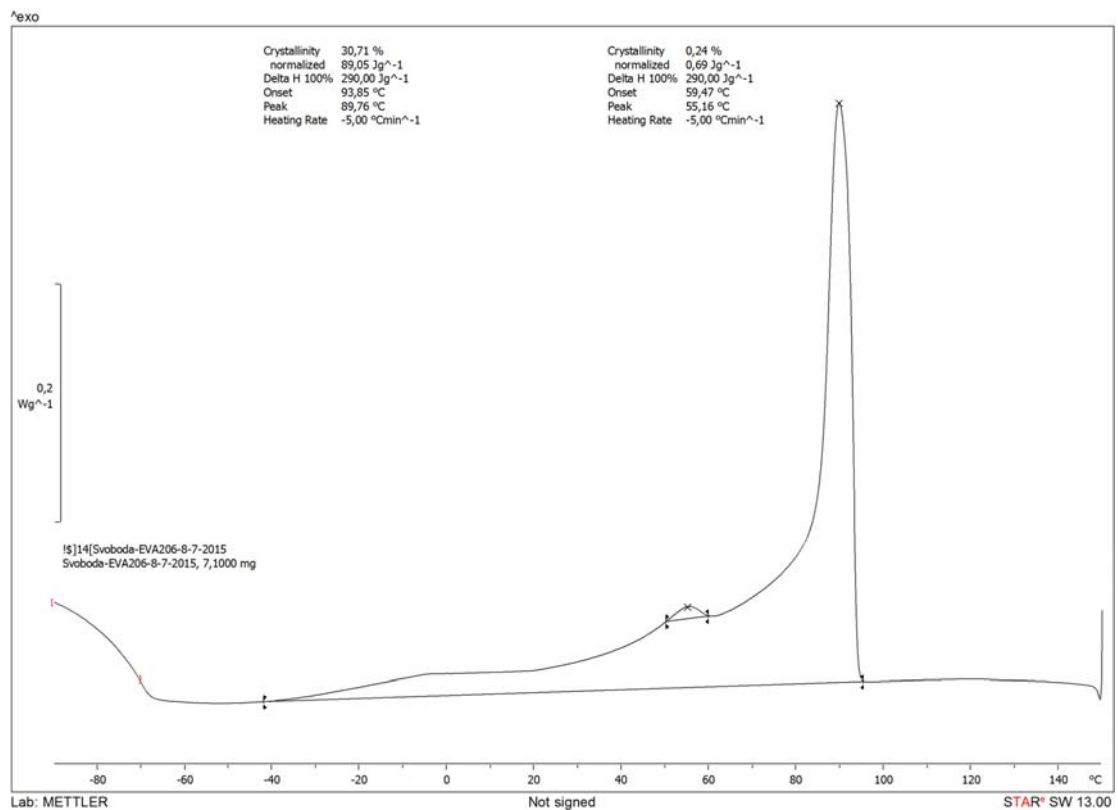
Příloha P III: Záznam z DSC EVA 212

Příloha P IV: Záznam z DSC EVA 218

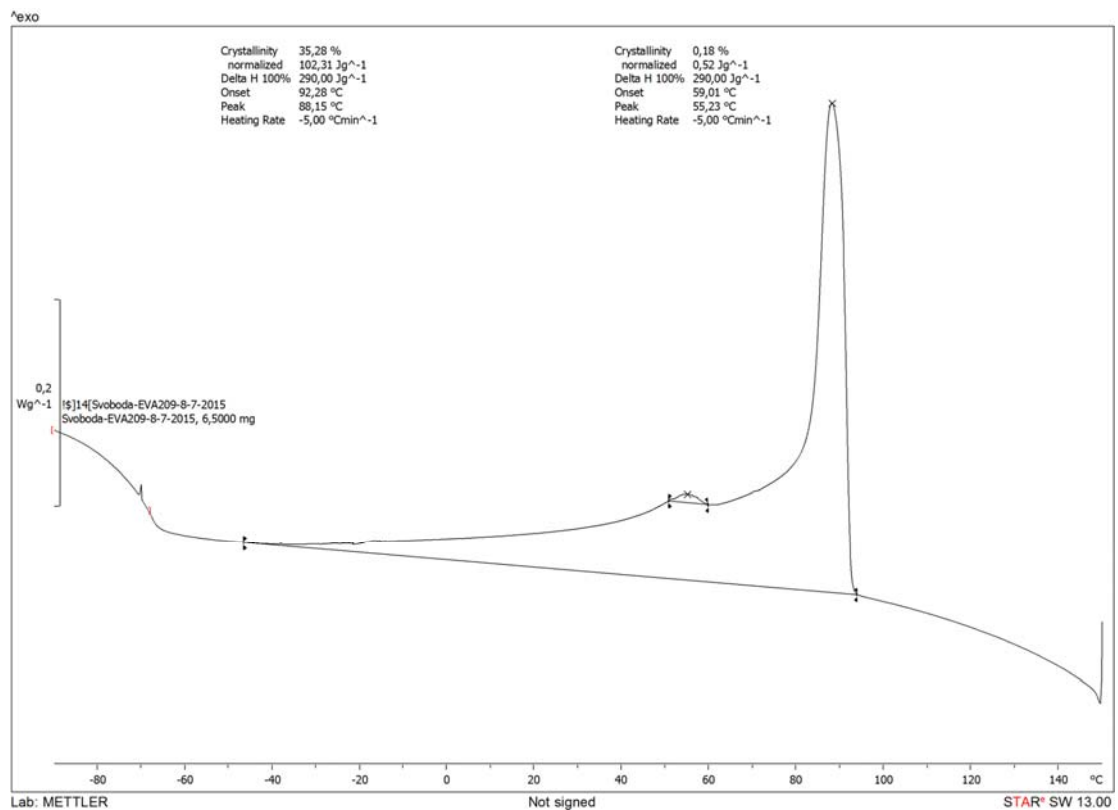
Příloha P V: Záznam z DSC EVA 309

Příloha P VI: Záznam z DSC EVA 328

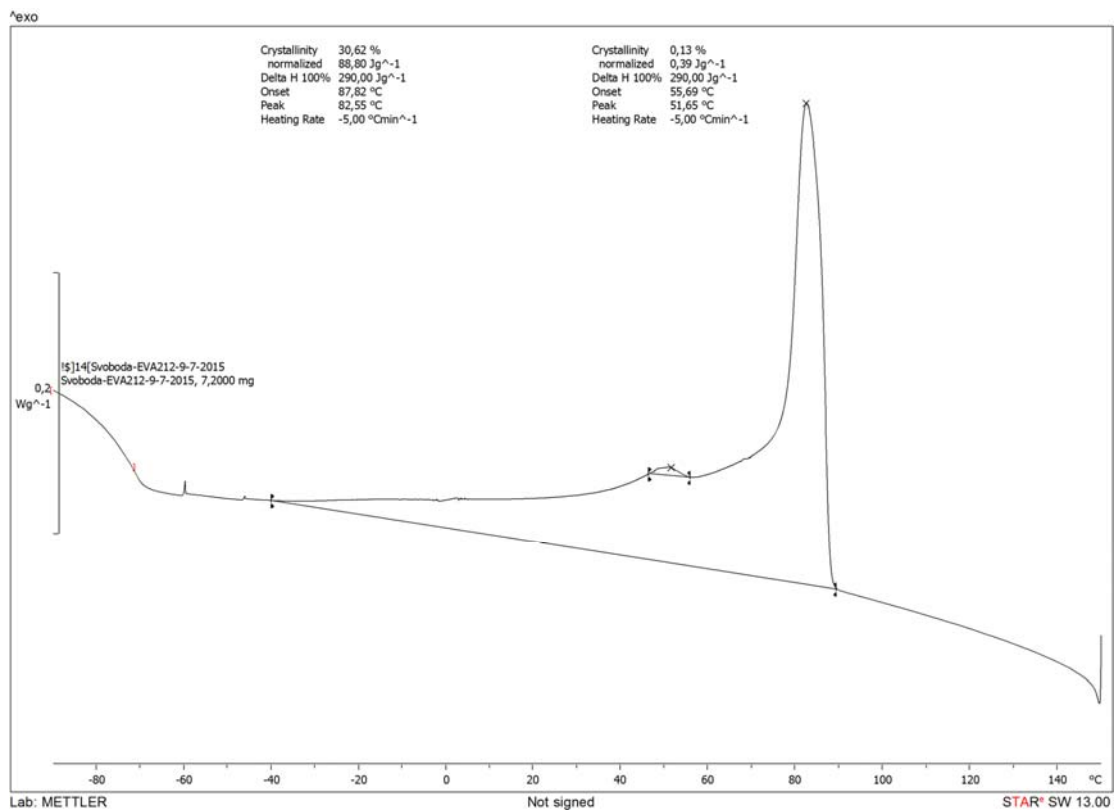
# PŘÍLOHA P I: ZÁZNAM Z DSC EVA 206



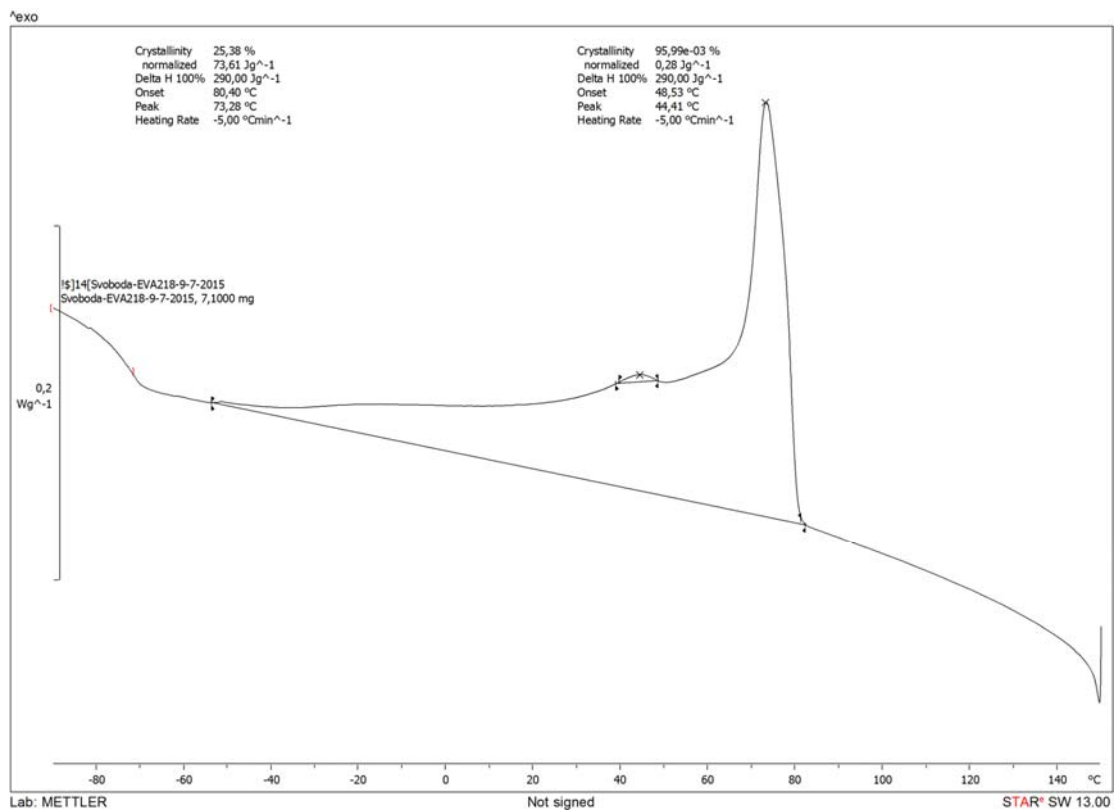
# PŘÍLOHA P II: ZÁZNAM Z DSC EVA 209



# PŘÍLOHA P III: ZÁZNAM Z DSC EVA 212

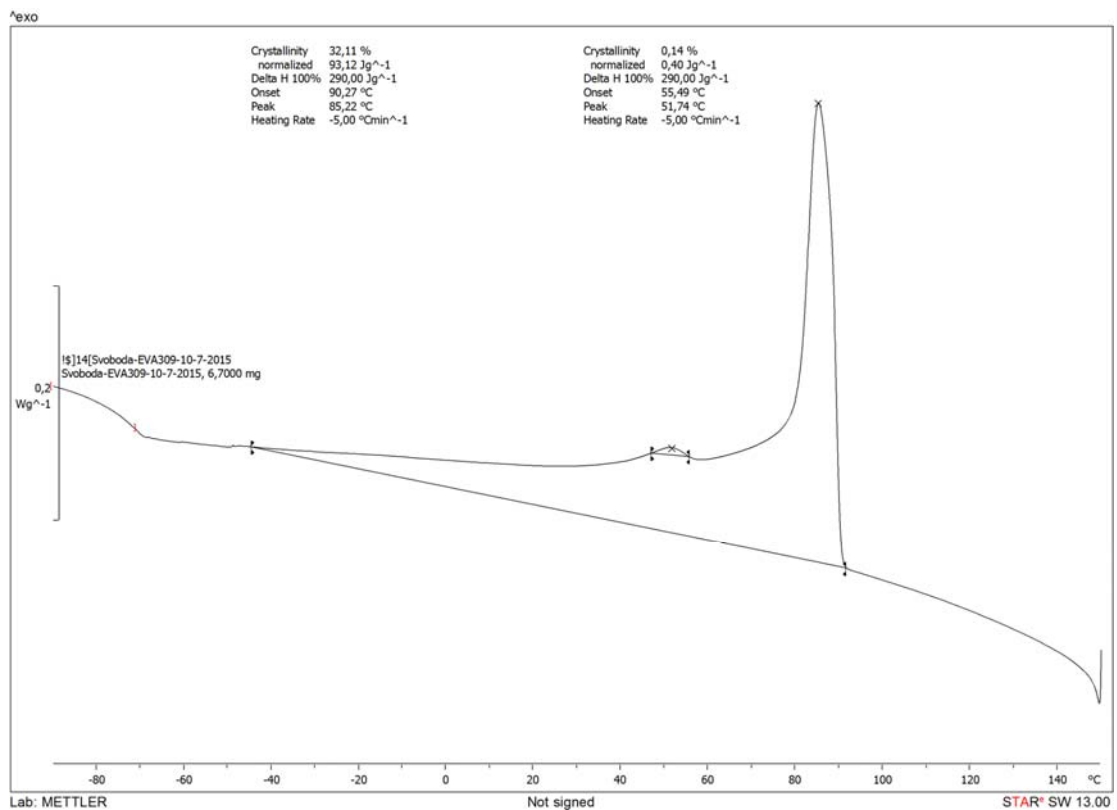


# PŘÍLOHA P IV: ZÁZNAM Z DSC EVA 218





# PŘÍLOHA P V: ZÁZNAM Z DSC EVA 309



# PŘÍLOHA P VI: ZÁZNAM Z DSC EVA 328

