

Srovnání fyzikálně – chemických vlastností vybraných derivátů celulózy

Bc. Petra Hostačná

Diplomová práce
2010



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav fyziky a mater. inženýrství

akademický rok: 2009/2010

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Petra HOSTAČNÁ**

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

Studijní obor: **Materiálové inženýrství**

Téma práce: **Srovnání fyzikálně – chemických vlastností
vybraných derivátů celulózy**

Zásady pro vypracování:

1. Prostudujte viskozitně koncentrační chování mononitrátů celulózy o rozdílné molární hmotnosti.
2. Prošetřete vlastnosti v bodě 1 pro dinitráty celulózy o rozdílné molární hmotnosti.
3. Viskozitně – koncentrační měření vykonajte ve vybrané skupině rozpouštědel.
4. Na základě literárních údajů aplikujte extrapolační procedury pro zjištění termodynamických charakteristik roztoků nitrátů celulózy.
5. Zpracujte výsledky vlastních měření do ucelené formy diplomové práce.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. Schurz J.: *Physikalische Chemie der Hochpolymeren*, Springer-Verlag, Berlín 1990.
2. Kawakatsu T.: *Statistical Physics of Polymers*, Springer 2004.
3. Bikales N.M, Segal L. : *Cellulose and Cellulose Derivatives*, J. Wiley, N.Y. 1971.
4. Bohdanecký M. a spol: *Fyzikální chemie makromolekulárních látek, Malé Makromolekulární monografie, UMCH Praha, sv. 3,4,5, 1982.*

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Alena Macháčková, CSc.

Ústav fyziky a mater. inženýrství

Datum zadání diplomové práce:

15. února 2010

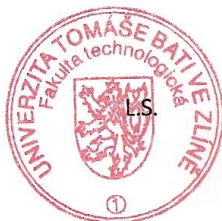
Termín odevzdání diplomové práce:

19. května 2010

Ve Zlíně dne 15. února 2010



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.
vedoucí katedry

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové práce „Srovnání fyzikálně – chemických vlastností vybraných derivátů celulózy“ 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, při současném respektování obchodního zákoníku (§ 531), ve smyslu kterého byly podepsány dohody o mlčenlivosti mezi UTB a průmyslovými partnery (MPO ČR – projekt Konsorcium FD – K3/89, projekt MPO ČR řešený v rámci HS 29001 4020), bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k volnému nahlédnutí po uplynutí ochranné lhůty 5 ti let, že jeden výtisk diplomové práce bude uložen v Univerzitní knihovně UTB, jeden výtisk u vedoucího diplomové práce, tj. Ing. Alena Macháčková CSc.,
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou 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 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona po odsouhlasení autora a vedoucího diplomové práce;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou 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 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 práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové 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

.....

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

(1) Vysoká škola 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 nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

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

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

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

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

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

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo 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 jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Předložená diplomová práce pojednává o fyzikálních vlastnostech mononitrocelulózy a dinitrocelulózy s důrazem na prošetření platnosti zákonitostí pro roztoky těchto polymerů v 2 – methoxyethanolu a jeho směsi s ethanolem. Použité polymery o různé molekulové hmotnosti (3 mononitroderiváty a 4 dinitroderiváty) celulózy.

Na základě koncentračních závislostí viskozity uvedených roztoků byla stanovena limitní viskozitní čísla $[\eta]$, hodnoty Hugginsových konstant k_H a dále byly vyhodnoceny závislosti hustot na koncentraci pro jednotlivé případy. Byla studována rychlost odpařování uvedených rozpouštědel z roztoků studovaných nitrátů celulózy při teplotách 30, 40 a 50 °C. Z grafického vyjádření těchto závislostí možno získat hodnoty výparných tepel podle postupu založených na Clausius – Clapeyronově rovnici. Tato měření budou dokončována po ukončení osmometrických stanovení číselných středů molekulových hmotností nitrocelulóзовých derivátů.

Klíčová slova: viskozita polymerních roztoků, závislost limitního viskozitního čísla a relativní viskozity na koncentraci nitrocelulóзовých derivátů, mononitráty celulózy, dinitráty celulózy, Hugginsovy konstanty, rychlost odpařování roztoků při teplotách 30 až 50 °C.

ABSTRACT

The presented diploma work is oriented on a study of physical properties of two sets of nitrocelluloses – mononitro- and dinitro- ones. There were examined validities of dependences of relative viscosity and specific viscosity on concentration and possibilities to determine their limiting values and appropriate values of Huggins' constant. There were found that for extapolation seems to be more correct the dependence of $\ln(\eta_{rel})/c = f(c)$. In a more detail, there was studied the velocity of solvent (2-methoxyethanol, and ethanol) evaporation from the nitrocellulose solutions. There is possible to receive values of heat evaporation in the sense of Clausius-Clapeyron equation. These evaluations will be completed after finishing the osmometric determination of molecular weights the samples.

Keyword: mononitrocellulose, dinitrocellulose, cellulose nitrates solutions in 2 - methoxyethanol and mixtures with ethanol, limiting viscosity number, Huggins constant, velocity of solvent evaporation from nitrocellulose solutions in temperature range from 30 to 50 °C.

Na tomto místě bych ráda poděkovala své vedoucí diplomové práce Ing. Aleně Macháčkové CSc. a profesoru Ing. Lubomíru Lapčíkovy, DrSc., Dr.h.c., za velmi cenné rady při zpracování mé práce a odborné vedení v praktické části. Dále i panu Ing. Procházkovy za spolupráci v laboratorní činnosti.

Prohlašuji, že jsem na bakalářské/diplomové práci pracoval(a) samostatně a použitou literaturu jsem citoval(a). V případě publikace výsledků, je-li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uveden(a) jako spoluautor(ka).

Ve Zlíně

.....

podpis diplomanta

OBSAH

ÚVOD.....	11
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 CELULÓZA JAKO PERSPEKTIVNÍ MATERIÁL PRO MATERIÁLOVĚ – INŽENÝRSKÉ APLIKACE	13
1.1 PŘÍRODNÍ POLYMERY (MAKROMOLEKULÁRNÍ LÁTKY).....	13
1.1.1 Sacharidy	15
1.2 CELULÓZA - NEJDŮLEŽITĚJŠÍ POLYSACHARID	16
1.2.1.1 Význam polysacharidů a jejich využití	18
1.3 NITRÁTY CELULÓZY	18
2 ZÁKLADY REOLOGIE	20
2.1 TOKOVÉ VLASTNOSTI POLYMERŮ	20
2.1.1 Mechanismus toku molekul	22
2.2 ZÁVISLOST VIZKOZITY NA TEPLOTĚ	22
2.3 VIZKOZITA NEWTONSKÝCH KAPALIN	23
2.4 VIZKOZITA NENEWTONSKÝCH KAPALIN	25
2.5 MĚŘENÍ VIZKOZITY – VIZKOZIMETRY (REOMETRY).....	27
2.5.1 Kapilární viskozimetry (výtokový)	27
3 INSTRUMENTÁLNÍ STUDIA POLYMERNÍCH MATERIÁLOVÝCH SOUSTAV	30
3.1 SPEKTRÁLNÍ METODY	31
3.2 ULTRAFIALOVÁ – VIDITELNÁ SPEKTROSKOPIE (UV-VIS)	32
3.3 DRUHY SPEKTER.....	33
3.4 ELEKTRONOVÉ PŘECHODY MOLEKUL	35
3.5 METODY ABSORPČNÍ SPEKTRÁLNÍ ANALÝZY (UV - VIS).....	37
3.6 ZÁKLADNÍ VELIČINY POUŽÍVANÉ VE SPEKTROSKOPII.....	37
3.6.1 Měřicí zařízení UV - VIS spektrometr	40
3.7 VYUŽITÍ METODY UV-VIS	40
3.8 FT – IR SPEKTROSKOPIE	40
II PRAKTICKÁ ČÁST	42
4 MĚŘENÍ VLASTNOSTÍ A VYHODNOCOVÁNÍ VYBRANÝCH DERIVÁTŮ CELULÓZY	43

4.1	PŘÍPRAVA VZORKŮ NITROCELULÓZY	43
4.2	PŮVOD NITROCELULÓZY A ROZPOUŠTĚDEL	44
4.3	POUŽITÝ MĚRNÝ SYSTÉM.....	45
4.4	POSTUP MĚŘENÍ VISKOZITY A ODPAŘOVÁNÍ NC	45
4.4.1	Odpařování NC	46
4.5	STANOVENÍ VISKOZITY, LIMITNÍHO VISKOZITNÍHO ČÍSLA, HUGGINSOVY KONSTANTY.....	47
4.6	MĚŘENÉ METODY UV – VIS A FT - IR	50
4.6.1	UV – VIS a FTIR spektra.....	51
5	VÝSLEDKY A DISKUSE	58
	ZÁVĚR	68
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	69
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	72
	SEZNAM OBRÁZKŮ	75
	SEZNAM TABULEK.....	77
	SEZNAM PŘÍLOH.....	78

ÚVOD

Imperativem současného rozvoje celosvětové ekonomiky je hluboká ekologizace materiálových výrob a spotřeby jejich produktů. Ze statistických analýz vyplývá, že u dominantní části výrobků využívaných ve spotřebním průmyslu, stavebním průmyslu, ba i v oblasti subtilních strojírenských výrob je důraz kladen na zvyšování jejich užité hodnoty a výdržnosti prostřednictvím systematických procesů úpravy vlastností „*in bulk*“ a na povrchu.

Řešení problematiky povrchových úprav vyžaduje souhrn základních znalostí z materiálového inženýrství, které inkorporovalo do sebe potřebné vědomosti z metalurgie, fyziky a chemie. Úspěšné řešení ochrany materiálu je podmíněno ve všech případech přesným vymezením technických, ekonomických a ekologických kritérií a stejně tak i faktorů charakterizujících daný problém.

Povrchové zušlechťení je z hlediska ochrany životního prostředí pozitivním činitelem: brzdí a omezuje korozní a další destrukční děje, čímž se dosahuje nejen materiálových a surovinových úspor, ale zpravidla i zlepšení estetické úrovně v okolí.

Podle údajů Statistické ročenky vydávané MPO ČR je roční hmotnost všech kovů, které třeba chránit před povrchovou korozi přibližně 100 mil. tun, hmotnost využívané dřevní hmoty ve všech formách aplikace (nábytkářský průmysl, interiérové a exteriérové aplikace, stavebnictví, polygrafický průmysl a průmysl obalových materiálu, ...) 6 miliónů tun/rok.

Proto předmět této diplomové práce byl zvolen na základě konkrétních požadavků průmyslových partnerů (Synthesia a.s. Semtín, Rokospol a.s. Uherský Brod) vtělených do příslušných grantů MPO ČR a Hospodářských smluv uzavřených UTB ve Zlíně s těmito partnery.

Těžiště řešené problematiky je v detailním studiu roztokových vlastností, zejména viskozity mono- a di-nitátů celulózy jako základu ekologických ochranných kompozicí pro vícené aplikace a jejich ekonomicko – termodynamické zhodnocení.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 CELULÓZA JAKO PERSPEKTIVNÍ MATERIÁL PRO MATERIÁLOVĚ – INŽENÝRSKÉ APLIKACE

1.1 Přírodní polymery (makromolekulární látky)

V posledních desetiletích se orientuje pozornost vědy a technologie na komplexní využití makromolekulárních látek a poznání jejich struktury, vlastností. Je to pochopitelné vzhledem na vyčerpatelnost surovin kovových materiálů a jejich energetickou náročnost při zpracování. Navíc polymerní materiály vykazují specifické vlastnosti, které v případě kovů nelze dosáhnout.

Proto nauka o polymerních materiálech se rozvíjí jako samostatná vědní disciplína zejména v oblasti živé hmoty s cílem substituce některých orgánových kompletů ryze syntetickými, specificky makromolekulárními.

Mezi významné aplikace makromolekulárních látek patří příprava tenkých vrstev jako ochranných bariér proti korozním účinkům plyných, kapalných a také biologických kontaminantů. Z hlediska statistického pro tuto oblast mají význam zejména *deriváty celulózy* vzhledem k následujícím skutečnostem:

- trvale periodická produkce v objemu převyšujícím mnohonásobně celkovou produkci jiných polymerních materiálů (roční produkce celulózy na Zemi 180 miliard tun),
- široká variabilita vlastností jejich forem a možnost programového nastavení,
- výroba celulózy z lignocelulóзовých surovin (především dřevní hmota) je málo energeticky náročná v porovnání výrobě syntetických polymerů,
- jednoduchá biodegradabilita celulózy a jejich derivátů představuje významný ekologický prvek,
- jednoduchost agregačních procesů umožňujících kombinace celulózy s jinými materiály za vzniku kompozitu specifických vlastností. [1], [2]

Makromolekuly, jak i název sám napovídá, jsou látky složené z velkého počtu atomů vázaných chemickými vazbami do dlouhých řetězců tvořících pravidelně se opakující části, které nazýváme stavební nebo monomerní jednotky (mery).

Podle původu rozlišujeme polymery *přírodní*, které můžeme modifikovat chemickou cestou nebo je odebrat z původního prostředí a *syntetické*, což jsou uměle vyrobené látky s vysokou molekulovou hmotností. [3]

Charakteristika přírodních polymerních materiálů:

Přírodní makromolekulární látky, „*biopolymery*“, se od syntetických polymerů liší stavbou polymerního řetězce a složitější strukturou molekul.

Mezi biopolymery patří:

- a) *polysacharidy* (škrob, celulóza) - stavební jednotka je tvořena jednoduchými sacharidy – monosacharidy,
- b) *bílkoviny* (proteiny) – základními monomery jsou aminokyseliny,
- c) *nukleové kyseliny* – z nukleotidů,
- d) *polyterpeny* (přírodní kaučuk) – z isoprenových jednotek (2- methylbut-1,3-dien),
(bílkoviny a polysacharidy). [3]

Biopolymery tvoří polovinu hmoty buňky, zajišťují přenos dědičných informací (nukleové kyseliny), mají funkci transportní, strukturní a ochrannou (bílkoviny, polysacharidy).

Podle počtu a uspořádání vykazují polymery pravidelnou či nepravidelnou strukturu. *Biopolymery pravidelné*, v nichž se opakují jeden či dva monomery v řetězci tj. např. *polysacharidy* - celulóza, škrob, glykogen a *nepravidelné*, kde uspořádání má větší počet různých monomerů nepravidelně uložených v řetězci, např. nukleové kyseliny (ze čtyř různých nukleotidů a bílkoviny z 20 různých aminokyselin). [4]

Biopolymery obvykle vznikají kondenzací (řetěžením) monomerů, jejíž vedlejším produktem je voda. Rozložit je můžeme hydrolyzou, při které se zpravidla molekula vody spotřebuje nejen jako reagens, ale jako optimální prostředí pro bioaktivní soustavy (enzymy, bakterie, viry, ...) v procesech probíhajících v lidském organismu (jako například trávení, dýchání, přeměna chemické energie v mechanický pohyb). [5]

1.1.1 Sacharidy

Sacharidy patří mezi nejrozšířenější přírodní látky přítomné v rostlinných a živočišných buňkách. V tělech rostlin mají sacharidy především funkci stavebních jednotek a akumulátorů energie. Vznikají fotosyntézou ze vzdušného CO₂ a vody. Podstatnou součástí stěn rostlinných buněk je jejich polymerní analog - *celulóza*.

Sacharidy jsou pro živočišný organismus hlavním zdrojem energie, která se uvolňuje při oxidaci glukózy složitými biochemickými reakcemi a také jsou zásobní látky (škrob, glykogen) nejen pro získávání energie, ale i pro syntézu jiných biologicky významných látek – karboxylových kyselin, aminokyselin, lipidů a bílkovin.

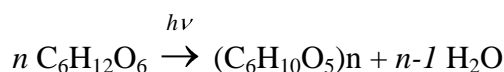
Rozdělení sacharidů:

Sacharidy dělíme na:

- a) *jednoduché*: - monosacharidy (glukóza, fruktóza, ...),
- b) *složitě*:
 - oligosacharidy: - disacharidy (sacharóza, laktóza),
 - polysacharidy: - celulóza, škrob, glykogen (homo- a heteropoly sacharidy).

Jednoduché sacharidy se mohou kondenzací spojovat do složitějších struktur, až makromolekulárního charakteru.

Základní rovnice fotosyntézy má jednoduchý tvar:



a její průběh je spojen s přítomností fotokatalyzátora – *zeleně listové* – obsahující v porfirínovém komplexu koordinačně vázaný hořčík. [6]

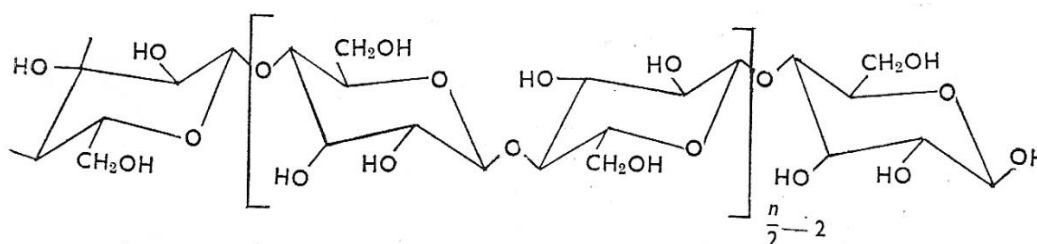
1.2 Celulóza - nejdůležitější polysacharid

Nejvýznamnější polysacharidem je *celulóza* veřejnosti známá více než 170 let, avšak obecně využívána nejméně 5 tisíc let.

Celulóza se nedá připravit synteticky, proto jsme odkázáni na její zdroje tj. bavlna, len (99 %), dřevo z lesních stromů (40 – 50 %), sláma atd. [7]

Název celulóza se nesprávně používá pro vláknité produkty získané delignifikací dřeva. Produkty vyráběné pro papírenský a chemický průmysl se správně nazývají *buničina*, obsahující celulózu, hemicelulózu, zbytky ligninu a dalších látek. [8]

Celulózový řetězec je tvořen D – anhydroglukopyranozovými jednotkami navzájem vázanými (1 – 4) – β – D – glykosidickou vazbou.



Obr. 1. Strukturální vzorec celulózy [8]

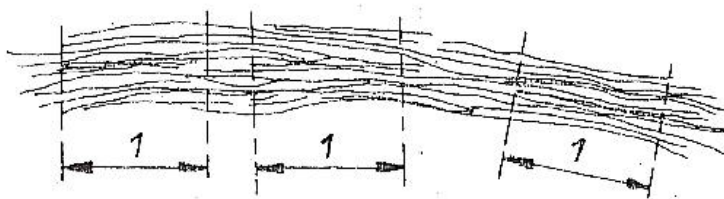
D – glukopyranozové jednotky mají *C1* konformaci. Konformace celulózového řetězce je závislá od hodnoty torzních úhlů a realizovaných vodíkových vazeb $C_3 - O - H \cdots O_5$, stejně jako vazby $C_6 - O - H \cdots O_1$ a $C_6 - O - H \cdots O_5$.

Současné uplatnění vodíkových vazeb a van der Waalsových sil při vzájemném přiblížení řetězců celulózy vede ke vzniku krystalické struktury, u které rozlišujeme 4 základní formy:

1. celulóza **I** (nativní modifikace)
2. celulóza **II** (hydrát celulózy)
3. celulóza **III**
4. celulóza **IV** (HT celulóza)

Nadmolekulová struktura celulózy:

Jednotlivé makromolekuly jsou dlouhé, přímé a nitkovité, jenž jsou spojeny, ve svazečky obsahující krystalickou formu s malým amorfním podílem. Postupným ukládáním svazečků celulózy v podélném směru vznikají mikrofibrily, ty se pak dále spojují do fibril. Takto se vytváří buňky stěn rostlin a dřevin.



Obr. 2. uspořádání celulóзовých makromolekul v mikrofibrilách [8]

l – délka krystalové oblasti

V uspořádaných oblastech mikrofibrily vytvářejí krystalickou mřížku. Část celulóзовých řetězců je v amorfním uspořádání, přičemž přechod od krystalické oblasti do amorfní je spojitý. Stupeň krystalinity, druh krystalické modifikace a molekulová hmotnost ovlivňují fyzikálně – chemické vlastnosti celulózy a její reaktivitu.

Rozpouštědlem pro celulózu je vhodná taková kapalina, která rozruší silné vodíkové vazby, nadmolekulovou strukturu celulózy a solvatuje celulóзовou makromolekulu, popřípadě se na uvolněné hydroxylové skupiny sama váže. Celulóza nejdříve nabobtná a pak vzniká viskózní koloidní roztok.

Stupeň polymerace celulózy není možno stanovit přímo, vzhledem k její nerozpustnosti ve vodě a běžných organických rozpouštědlech. Proto se postupuje oklikou - daný celulóзовý vzorek se převede na nitrát rozpustný v acetonu – molekulová hmotnost se určí z hodnot limitního viskozitního čísla pomocí Mark – Houwinkovy rovnice.

Pro přímou aplikaci celulózy, jejích derivátů a vrstev je potřebná modifikace umožňující připravit koncentrované disperze (molekulární, koloidní, makro -). Je znám omezený počet rozpouštědel, ve kterých se celulóza rozpouští.

V zásadě lze rozlišit dva druhy rozpouštěcích procesů:

- fyzikální proces rozpouštění beze změny chemické struktury,
- chemický proces rozpouštění spojený s parciální hydrolyzou.

Vzhledem k zadanému tématu diplomové práce nebudeme detailně rozvádět proces rozpouštění, ale soustředíme se především na nitráty celulózy a jejich vlastnosti. [8], [9]

1.2.1.1 Význam polysacharidů a jejich využití

Polysacharidy, jak už jsme se zmínili, mají nepostradatelný význam v přírodě, ale také vlastní široké využití v potravinářství, farmacii a v dalších průmyslových odvětvích.

Škrob, který se nachází v rostlinách, lze použít ve formě derivátů tzv. *hydrokoloidů*, do desertů, zmrzlin, cukrovinek, pro zahušťování omáček, dále je součástí i uzenin a masných výrobků.

Pektin je součástí buněčných stěn, ale podobně jako u škrobu se využívají jejich deriváty, které mohou snižovat obsah cholesterolu v krvi. Má schopnost vázat ionty těžkých kovů.

Chitin je druhým významným biopolymerem po celulóze. Neobsahuje glukózu, ale její deriváty N – acetylglukosamin. Chitin se nachází v exoskeletu bezobratlých živočichů (krabů, měkkýšů,...), v krovkách hmyzu a jinde. *Chitosan* se pro své vlastnosti využívá v průmyslových odvětvích – potravinářství, v různých potravinových doplncích, přípravcích ke snížení hmotnosti. [10]

1.3 Nitráty celulózy

Nitráty celulózy se připravují esterifikací hydroxylových skupin lineárního skeletu celulózy (obsahuje tři volné hydroxylové skupiny), přičemž tento proces může vést ke vzniku mono-, di- a tri- derivátů. Samotný proces nitrace může probíhat v homogenním nebo heterogenním uspořádání.

Celulóza pro přípravu jejích nitrátů musí mít určité vymezené vlastnosti. Nejvýhodnějším se jeví bavlněný prach po opracování alkáliemi (máčení bavlny). Další vhodnou surovinou může být bělená zušlechtěná sulfitová celulóza získaná z dřevní hmoty. Dřevní celulóza pro nitraci má mít velkou molekulovou hmotnost a nemá obsahovat pentozany, které v kyselém prostředí kondenzují na polyfurany. Celulózy s vysokým obsahem pentozanů poskytují nitrací produkt se zhoršenou rozpustností a proto nejsou vhodné pro přípravu laků, emailů a dalších průzračných výrobků. [9]

2 ZÁKLADY REOLOGIE

Pojem byl převzat z řeckých slov „rheo“ téci a „logos“ studovat. Z překladu vyplývá, že se reologie zabývá studiem toku hmoty nebo kapaliny - pojednává o pohybu kapalin a přetváření hmot. Reologie hledá vztahy mezi napětím, rychlostí deformace a deformací. Chování takovýchto látek lze popsat vhodnými reologickými modely. [11]

Reologickým chováním částic na mikrostrukturní úrovni se zabývá mikroreologie (vlastnosti jednotlivých toků), zatímco makroreologie kapalin pohlíží na pohyb částic jako na tok celku, při kterém platí zákonitosti viskózního toku. [12]

2.1 Tokové vlastnosti polymerů

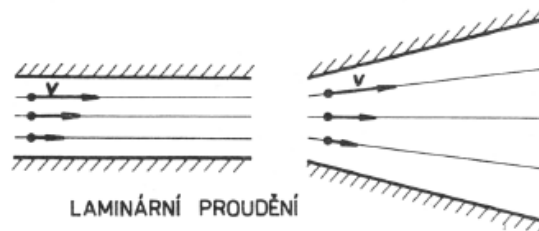
Ze studie tokových vlastností polymerů lze získat informace o jejich chování při vystavení účinků vnějších sil. Závislost toků na vnější síle objasňuje posouvání samostatných vrstev kapaliny ve směru působení síly při proudění. Rychlejší vrstva strhává tu pomalejší k pohybu rychlejšímu a naopak ta pomalejší zbrzdí tu rychlejší. Při tomto procesu se projevuje tzv. *vnitřní tření*, proti vzájemnému posuvu vrstev. Na styčné ploše vzniká tečné napětí, které závisí na rozdílu rychlosti vrstev a nepřímo na jejich vzdálenostech. [13]

Pojmem tok se rozumí nevratná deformace vyvolaná smykovým napětím, projevuje se zvětšující se deformací při konstantním napětí. [14]

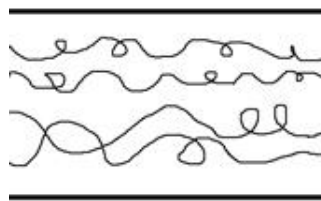
Při proudění (pohyb tekutin) může nastat několik případů z hlediska fyzikálních vlastností tekutin.

- V ideální kapalině se částice pohybují:
 - *nevířivě* (potenciální proudění), jenž jejich pohyb je přímočarý či křivočarý po svých drahách,
 - *vířivě*, kde částice mají tendenci se otáčet kolem vlastní osy. Dochází nejen k posuvnému, ale i k otáčivému pohybu částic.

- V reálných kapalinách rozlišujeme dva typy proudění:
 - *laminární*: částice se pohybují ve vrstvách (lamina – vrstva) se stálou rychlostí a tlakem kapaliny,
 - *turbulentní*: částice mají proměnou rychlost, již se přemísťují po svém průřezu v místě toku - *promíchávají se*. [15]



Obr. 3. Laminární proudění reálné tekutiny [16]



Obr. 4. Turbulentní proudění reálné tekutiny [17]

- Z hlediska závislosti proudění na čase jej dělíme na:
 - *ustálené (stacionární)*, kde se teplota, tlak, hustota a rychlost nemění s časem,
 - *neustálené (nestacionární)*, kde jsou veličiny toku závislé na čase.

V toku rozeznáváme napětí dle směru působení sil:

- *smykové (tečné) napětí τ* : síla působící ve směru tečném, jenž se vyskytuje u toku,
- *tahové nebo tlakové napětí*: síla je kolmo na jednotku plochy.

Jednotkou napětí v SI soustavě je Pascal, $Pa = N.m^{-2}$ používaná jednotka je spíše MPa ($10^6 Pa$).

Působením smykového napětí dochází k smykové deformaci materiálu', která charakterizuje změnu tvaru materiálu. [14]

2.1.1 Mechanismus toku molekul

Na kapalinu se můžeme dívat jako na systém, ve kterém se nacházejí molekuly společně s prázdným prostorem (neobsazená místa). Vlivem boltzmanovského uspořádání tepelné energie je pravděpodobné, že molekula umístěná vedle prázdného místa získá energii umožňující překonat energetickou bariéru a tak přeskochí do volného prostoru. Účinkem vnějších sil se zvýší možnost přeskoků molekul ve směru působení napětí ve srovnání se směrem opačným – transport hmoty (tok). Tento mechanismus platí pro nízkomolekulární látky.

U makromolekulárních látek nedochází k přeskoku celých řetězců, ale pouze jejich segmentů. Tudíž těžiště při toku makromolekuly se přesune a umožní tímto volnou rotaci kolem jednoduchých vazeb v řetězci, čím nastává pohyb segmentů.

2.2 Závislost viskozity na teplotě

V oblasti nízkomolekulárních látek tuto závislost popisuje rovnice Arrheniovského typu.

$$\eta = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1)$$

kde: A - konstanta

R - univerzální plynová konstanta, 8,314 [J. K⁻¹. mol⁻¹]

T – absolutní teplota, [K]

E_a – aktivační energie toku [kJ/mol]

Arrheniova rovnice umožňuje určit z měření viskozity (při třech teplotách) aktivační energii toku. Jestliže poklesne viskozita při vyšší teplotě, je to způsobeno zvýšenou tepelnou energií molekul, která zvyšuje intenzitu přeskoků molekul.

Při experimentálním měření je důležité kapalinu nebo roztok polymeru dobře vytemperovat a pracovat při konstantní dané teplotě. [14]

2.3 Viskozita newtonských kapalin

Koeficient viskozity neboli *dynamická viskozita* η můžeme zjednodušeně vyjádřit odporem materiálu proti toku. Definována je Newtonovým viskozitním zákonem, kde η se stává konstantou úměrnosti mezi smykovým napětím a smykovou rychlostí. [18]

Newtonův zákon toku definuje chování ideální tekutiny vztahem:

$$\tau = \eta \cdot \frac{dv}{dy} = \eta \cdot D \quad (2)$$

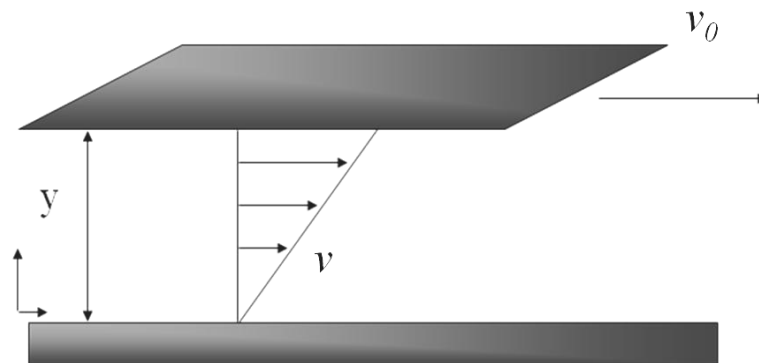
Kde $\frac{dv}{dy} = D$ označuje rychlostní gradient, lze jím vyjádřit časovou změnu smykové deformace, která je dána vztahem:

$$\gamma = \frac{v}{y} \quad (3)$$

Rychlost smykové deformace je pak dána vztahem:

$$\frac{dv}{dy} = \frac{d}{dt} \cdot \left(\frac{dx}{dy} \right) = \dot{\gamma}_{xy} \quad (4)$$

Obr. 5. vysvětluje chování polymerní taveniny mezi dvěma vrstvami. Dolní vrstva se nepohybuje, zatímco horní má určitou rychlost v_o vyvolanou silou (smykovou) F působící v rovině vrstvy s plochou A .

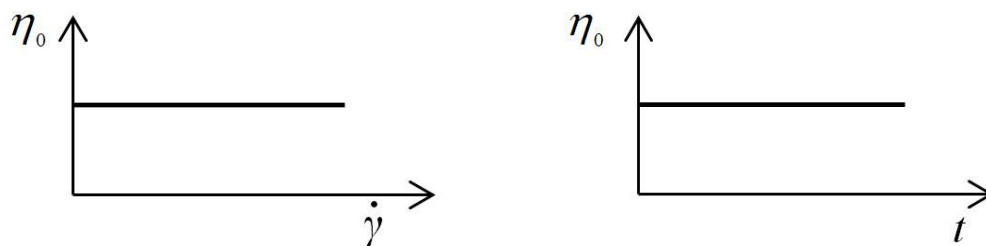


Obr. 5. Model reologického chování během smykového namáhání. [19]

Jestliže podělíme dynamickou viskozitu hustotou měřené kapaliny dostáváme tzv. *kinematickou viskozitu* [$\text{m}^2 \cdot \text{s}$].

Newtonská kapalina – smyková rychlost je úměrná danému napětí a viskozita je nezávislá na velikosti smykové rychlosti a na době působení napětí. Toková křivka je lineární (přímka). [14]

Viskozita newtonských látek je nezávislá na čase a rychlosti smykové deformace jak ukazují obr. 6.



Obr. 6. Viskozita v závislosti na smykovém napětí a čase [19]

Viskozita klesá s rostoucí teplotou a při rostoucím tlaku vzrůstá, závisí také na molekulárních parametrech zkoumané látky.

Jestliže newtonská kapalina proudí malou úzkou trubicí (kapilárou), má rozložení vektoru rychlosti průběh parabolický a proudění je stále laminární. Takto vytvořené podmínky popsal *Poiseuill* vztahem:

$$V = \frac{\pi R^4}{8\eta} \cdot \frac{\Delta p}{L} \cdot t \quad (5)$$

Kde V je objem kapaliny o určité dynamické viskozitě η , jež protéká kapilárou za jednotku času t s úbytkem tlaku Δp na délce L trubice o známém poloměru R . [14]

2.4 Viskozita neneutonských kapalin

Látky se během svého toku chovají newtonsky, avšak jen při velmi malých rychlostech smykové deformace. Se zvyšováním rychlosti deformace přestává mít viskozita svůj typický projev – buď, klesá nebo stoupá, přičemž se směrnice závislosti mění. Křivka se ustaluje na konstantní hodnotě, jež odděluje oblast neneutonského chování. [19]

Poměr smykového napětí k smykové rychlosti není stálá veličina, nýbrž se mění v závislosti na smykové rychlosti. Poměr nazýváme *zdánlivá viskozita*.

Platí zde vztah obdobný vztahu (2):

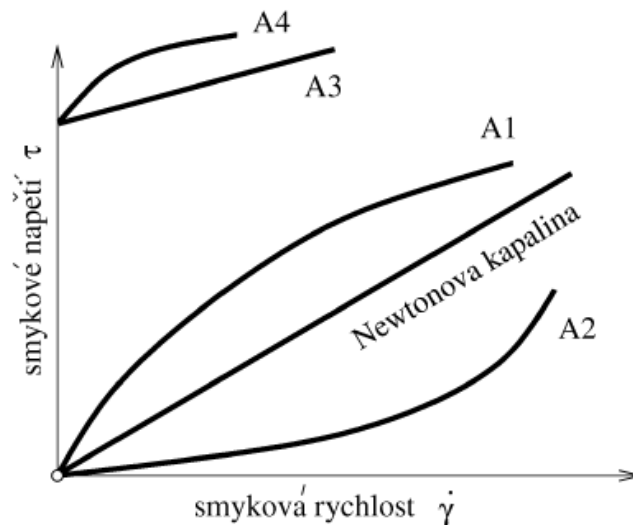
$$\tau = \eta_z \cdot D \quad (6)$$

Základní dělení neneutonských kapalin dle jejich chování:

- kapaliny se zdánlivou viskozitou závislou na smykové rychlosti ($\eta_z = f(D)$)
 - *pseudoplastické* (strukturně viskózní kapalina): nevykazuje žádnou mez tečení, zdánlivá viskozita klesá s napětím. Patří zde např. hrubé disperzní roztoky, vysokomolekulární roztoky (deriváty celulózy),
 - *dilatantní* („smykově houstnoucí“): chování mají opačné k pseudoplastické kapalině, viskozita roste se zvyšující se smykovou rychlostí (v důsledku lepšího uspořádání částic),

- kapaliny vykazující mez toku:
 - *binghamovské* (ideálně plastické): bez působení napětí netečou, až do doby, kdy napětí v kapalině přesáhne kritické hodnoty napětí, pak začne kapalina téci (newtonsky). Můžou být pseudoplastické i dilatantní, jsou to látky např. olejová barva, pasty (zubní), kečup, bahno, atd .

- kapaliny s časově závislou zdánlivou viskozitou ($\eta_z = f(t)$)
 - *tixotropní*: jestliže kapalina je ve stavu klidu vyznačuje se vysokou viskozitou, avšak prudce klesá se zvýšením rychlosti míchání, třepání. Znova se stává viskózní po určité době klidu.
 - *reopexní*: úzce souvisí s tixotropií. Spočívá v jevu, kde zkapalněný tixotropní gel rychleji ztuhne, pokud je vystaven rytmickému pohybu. Tento pohyb částicím usnadní se vzájemně více přiblížit. Reopexní chování je velmi vzácné. [14], [13], [20]



Obr. 7. Tokové křivky (reogramy) kapalných látek [20]

A1 – pseudoplastická kapalina, **A2** – dilatantní kapalina, **A3** – Binghamova kapalina, **A4** – Cassonova kapalina.

Cassonova plastická nenewtonská kapalina – představitelem kapaliny je např. krev.

2.5 Měření viskozity – viskozimetry (reometry)

Pro měření na viskozimetrech musí být splněna základní podmínka laminarity proudění zkoumané kapaliny. Využívá se mnoho typů viskozimetrů v této oblasti a každý z nich je založen na jiném principu měření. Základním rozdělením jmenovaných přístrojů jsou výtokové, rotační a tělískové reometry.

Rotační viskozimetr má více typů např. válec – válec, kužel – deska, deska – deska. Princip viskozimetru spočívá v odporu kapaliny vytvářeném na příslušném měřeném tělese, který se otáčí zvolenou rychlostí.

Viskozimetr s padající kuličkou (*tělískové*) má jednoduchou konstrukci i samotné měření. Pomocí kuličky (o známém poloměru) vhozené do měřené kapaliny mezi dvěma vyznačenými ryskami, získáme dobu pádu kuličky (vychází ze Stokesova zákona). Na podobném principu pracuje i viskozimetr s valivým pádem kuličky tzv. *Höpplerův viskozimetr*, jehož nakloněná trubice pod úhlem a o poloměru velmi blízkém kuličky, umožňuje měřit viskozitu (newtonských) s velkou přesností.

Výtokové kapilární reometry mají jednoduchou konstrukci a poskytují dobré výsledky měření, avšak zaberou více času na změření látky. S rychlostí je předčí rotační viskozimetry, jejichž výsledky jsou příznivé. [14]

2.5.1 Kapilární viskozimetry (výtokový)

Nejrozšířenější měřicí přístroje s principem průtoku kapaliny kapilárou (cejchovanou), jenž využívá působení hydrostatického tlaku vlastní tíhy či vnějšího tlaku kapiláry, při udržované teplotě.

Podle účelu a způsobu měření viskozity průtokem kapilárou rozlišujeme:

- kapilární viskozimetry s proměnným tlakem (tlakové),
- skleněné kapilární viskozimetry,
- výtokové kapilární viskozimetry,

Nejvhodnější pro měření viskozity jsou první dva reometry, výtokový slouží spíše k srovnání konzistence. [14]

Z výtokových reometrů se používá i „výtokový pohárek“ na měření např. nátěrových hmot. Měří se doba průtoku tryskou kapaliny (o průměru 4 mm), jenž vytéká z pohárku. (normalizované tvary, obsah 100ml). [13]

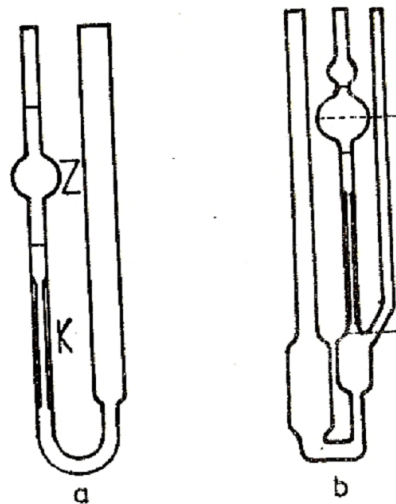
Tlakový kapilární viskozimetr – je založen na výtoku měrné kapaliny, protékající přes kapiláru o známém průměru. Tlakem je buď vlastní tíha kapaliny, nebo tlak působí s pomocí pístu, mechanicky či hydraulicky.

Jejich výhodou ve studiu neneutonských kapalin (taveniny polymerů) je použití vysokých tlaků na sledovanou kapalinu. Nevýhoda stroje je robustnost a vysoká cena. Od těchto reometrů jsou odvozeny přístroje na měření indexu toku taveniny polymeru.

Nejčastěji používané *skleněné kapilární viskozimetry* jsou Ubbelohdeho a Ostwaldův, které jsou vždy zhotoveny z jednotných čirých skel, pořízeným číslem typovým a výrobním na jedné z trubic viskozimetru. Mají omezenost měření kapaliny danou rozměrem kapiláry. Výrobce vždy k viskozimetru přidají informaci o kalibrační a korekční konstantě (tj. korekce na kinetiku energii) a tím i minimální dobu průtoku.

Ubbelohdeho viskozimetry se vyrábějí s kalibračními konstantami v rozmezí 0,001 – 10. Pokud vynásobíme tuto konstantu aritmetickým průměrem doby průtoku kapaliny, získáme hodnotu kinematičké viskozity ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Ostwaldův viskozimetr má nevýhodu spočívající vtom, že vyžaduje plnění stejného množství kapaliny. U Ubbelohdeho reometru nezávisí na množství kapaliny, kterou je naplněn, má zásobní prostor. [13]



Obr. 8. Skleněné kapilární viskozimetry [13]

a – Ostwaldův viskozimetr, **b** – Ubbelohdeho viskozimetr.

K – kapilára, *Z* – zásobní místo pro roztok.

Průtok kapalin úzkou kapilárou se řídí *Poiseuillovým vztahem* popsaným rovnicí (5).

3 INSTRUMENTÁLNÍ STUDIA POLYMERNÍCH MATERIÁLOVÝCH SOUSTAV

Metody studia těchto objektů rozdělujeme na:

- klasická metoda (chemická, fyzikální,...)
- instrumentální metoda - můžeme rozdělit podle fyzikálně - chemické podstaty měření nebo podle cíle postupu na:
 - *optická metoda*: při interakci záření/hmoty nedochází k výměně energie,
 - *spektrální metoda*: při interakci záření/hmoty dochází k výměně energie,
 - Dále se dělí na:
 - *atomová* (absorpční, emisní fluorescenční),
 - *molekulová* (absorpční, emisní fluorescenční).

Příklady spektrálních metod:

Molekulová absorpční spektrometrie v UV- VIS a v FT - IR oblasti,

Atomová absorpční spektrometrie,

Atomová fluorescenční spektrometrie,

Atomová emisní spektrometrie.

Optické analytické metody využívají ke svému měření optické prvky, jako jsou hranoly, mřížky, čočky apod. Pracují s elektromagnetickým zářením, ale i se zářením tvořeným uspořádaným pohybem neboli proudem hmotných částic (elektronů a iontů o různé energii).

Optické analytické metody dělíme na :

- *emisní spektrální metody* - spektrální analýza a plamenová fotometrie, plamenová spektrofotometrie,
- *absorpční spektrální metody* - spektrofotometrie, fotometrie, kolorimetrie,
- jiné optické metody - refraktometrie, polarimetrie.

Nejvíce informací o vzorku nám dávají spektrální metody, jelikož sledované signály záření vznikají vzájemným působením mezi částicí vzorku a zářením při určitých

hodnotách frekvence. Naměřené závislosti intenzity na vlnové délce, vlnočtu nebo energii se označují jako *spektrum*. [21], [22]

3.1 Spektrální metody

Zakladatelem spektroskopie byl sir Isaac Newton, který pomocí optického hranolu získal monochromatické složky světla (rozklad světla na barvy).

Spektroskopie se tedy zabývá vznikem a vlastnostmi spekter, které informují o látce tím, jak vzájemně na sebe působí elektromagnetické záření a měřený vzorek. Fotony jsou nosičem elektromagnetického pole.

Přenášená energie jedním fotonem je úměrná jeho frekvenci ν .

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (7)$$

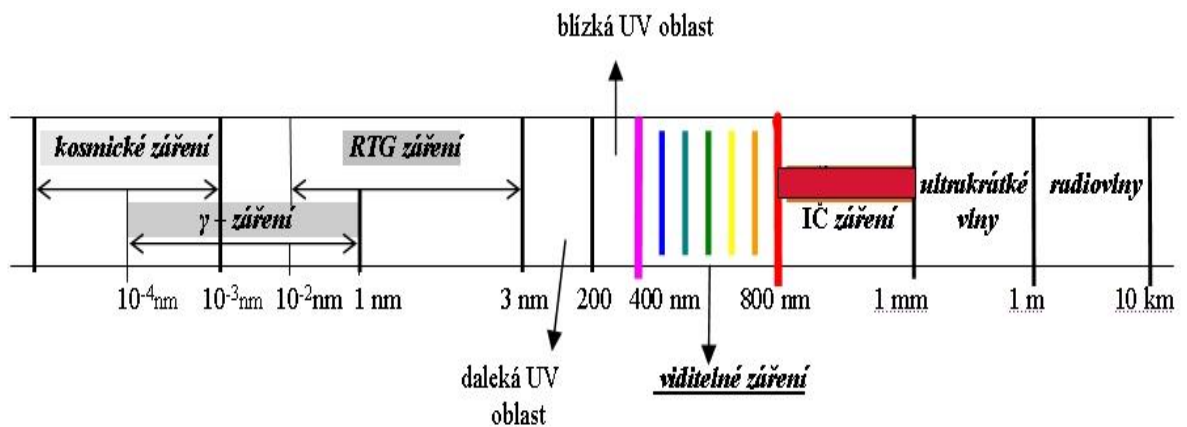
kde: h - Planckova konstanta, $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s

Ze vztahu vyplývá, že energie je nepřímo úměrná vlnové délce.

Energie záření se charakterizuje u optických metod (i rentgenových) vlnovou délkou nebo také vlnočtem $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ [cm^{-1}], který spolu s frekvencí vychází z vlnové povahy elektromagnetického chování.

$$\tilde{\nu} = c \cdot \nu = \frac{c}{\lambda} \quad (8)$$

Vlnová délka λ se udává v nanometrech (10^{-9} m) označuje vzdálenost dvou nejbližších bodů vlnění, které kmitají ve fázi. Rozděluje elektromagnetické záření na viditelné (v rozsahu 380 – 760 nm) ultrafialové záření, kde je λ kratší než 380 nm a na infračervené záření, λ je delší než 760 nm. Při vzrůstu vlnových délek se mění zbarvení elektromagnetického záření, což odpovídá tzv. elektromagnetickému (barevnému) spektru. [23], [24]



Obr. 9. Elektromagnetické spektrum [25]

3.2 Ultrafialová – viditelná spektroskopie (UV-VIS)

UV-VIS spektroskopie patří k metodám molekulové *absorpční spektrální analýzy*. Studuje absorpční elektronové spektrum molekul látek měřené v ultrafialové a viditelné oblasti a zkoumá interakce látky s elektromagnetickým zářením v rozsahu vlnových délek 180 nm až 800 nm. Absorpce záření v tomto rozsahu je spojená s přechodem molekul ze základního (nižšího) do elektronově excitovaného (vyššího) stavu, neboli UV-VIS absorpční spektrum odráží elektronovou strukturu molekuly. Touto metodou lze sledovat vzorky všech skupenství.

Absorpční spektrální analýza:

Absorpce je pohlcování záření prošlým prostředím. Současně dochází i k rozptylu světla. Velikost absorpce závisí na vlnové délce (absorpční křivce) a v homogenním prostředí zase na tloušťce vrstvy (Lambert – Beerův zákon).

Rozkladem na složky prošlého záření s pomocí optických prvků (hranolu) získáme absorpční spektrum. [24], [25]

Popis absorpce materiálu

Schopnost absorbovat a odrážet určité vlnové délky je dána barvou předmětu. Bílý předmět odráží záření všech vlnových délek, zatímco černý předmět pohlcuje (absorbuje) všechny vlnové délky, aniž by nějakou odrážel. Průhledné látky nebo roztoky pohlcují určitou část spektra a my je vidíme v té barvě, kterou vlnovou délku propustila.

Barva předmětu závisí na vlnové délce odraženého záření tzv. *doplňkové* vlnové délce k vzhledem pohlceným délkám záření, tj. dvojice barev se navzájem doplňují, spojují se vznikem fyziologicky vnímané barvy bílé. [25]

Tab. 1. Schéma doplňkových barev [25]

Barva roztoku	Barva pohlceného záření	λ max. (nm)
Žlutozelená fialová	fialová	400 - 435
Žlutá	modrá	435 - 480
Oranžová	zelenomodrá	480 - 490
Červená	modrozelená	490 - 500
Červenofialová	zelená	500 - 560
Fialová	žlutozelená	560 - 580
Modrá	žlutá	580 - 595
Zelenomodrá	oranžová	595 - 605
Modrozelená	červená	605 - 750

3.3 Druhy spekter

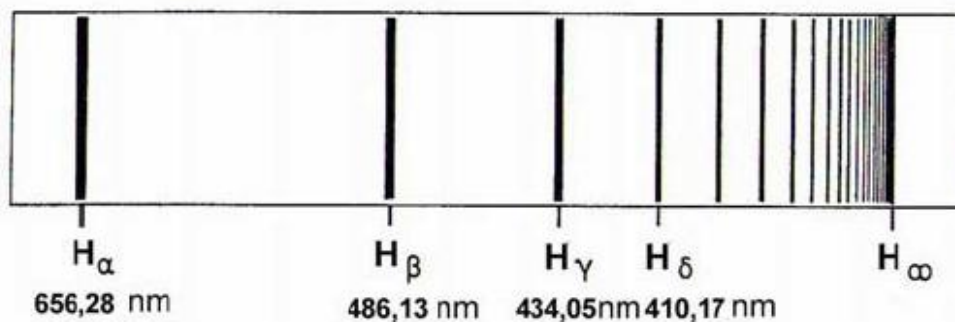
Spektrum je tzv. soubor čar uspořádaných podle vlnových délek či frekvencí polychromatického záření. Nejčastějším typem spekter je spektrum čárové, které můžeme rozdělit na:

- *atomové spektrum*: polohy izolovaných čar odpovídají záření excitovaných atomů v plynném stavu nebo jejich parám. Nastávají zde přechody elektronů mezi dvěma energetickými hladinami v atomu. Atomová emisní spektra charakterizují každý prvek.

- *molekulové spektrum*: v emisním a absorpčním spektru tvoří barevné pásy odpovídající molekulám nebo radikálům roztoků anorganických i organických látek.

Podle vzniku lze dělit spektra na:

- *emisní spektra*: získáme rozložením emitovaného záření látkou po průchodu spektrálním přístrojem. Jejich rozborem se zabývá emisní spektrální analýza.
- *absorpční spektra*: vznikají rozložením absorbovaného polychromatického záření prošlého přes prostředí. Odpovídá kmitočtům kvantovaného pohybu molekul, atomů a atomových skupin v molekule. [25]



Obr. 10. Příklad emisního čárového spektra atomu vodíku „H“. [26]

Absorpční spektra umožňují řešit vztah mezi uspořádáním látek a její absorpci. Poloha spektra (píku), které vzniká, determinuje charakteristické excitace systému (atomů, molekul) ze základní hladiny optických elektronů do jejich nejbližších vyšších, co možno využít pro kvalitativní i kvantitativní analýzu.

Výhodou těchto metod je jejich rychlost a spolehlivost. Můžeme pracovat s malým množstvím látek a lze stanovit velmi nízké koncentrace jednotlivých složek směsí.

Při UV-VIS měřeních je identifikován vzorek v absorpčním spektru analýzou charakteristických absorpčních pásů (případě tuhých látek a roztoků). Vzorek v plynném stavu dává čárové spektrum. [25]

Přechod optických elektronů mezi jednotlivými hladinami elektronů v atomu nebo molekule je charakterizován energií, resp. vlnovou délkou příslušející maximu pásu λ_{max} a intenzitou, tj. výškou pásu, případně celkovou plochou pod absorpční křivkou.

Intenzita pásu čisté látky se vyjadřuje pomocí molárního absorpčního koeficientu v maximu pásu ε_{max} [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$], jehož hodnotu vypočítáme z Lambert – Beerova zákona. (viz. rovnice číslo (14)). Hodnoty ε_{max} jsou řádově 10^3 až 10^4 $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$ pro nejintenzivnější absorpční pásy. [24]

3.4 Elektronové přechody molekul

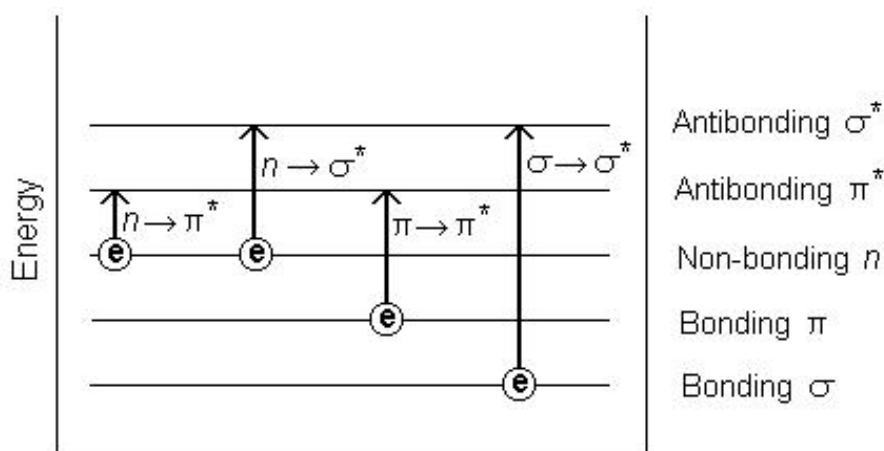
Pohlčení v UV nebo VIS oblasti odpovídá excitaci vnějších vazebných elektronů v molekule, jejichž orbitaly σ nebo π popřípadě n (nevazebné elektrony) přechází do antivazebných molekulových orbitalů σ^* a π^* .

Úroveň energie molekulových orbitalů obecně stoupá v pořadí:

$$\sigma < \pi < n < \pi^* < \sigma^* \quad (9)$$

Při změně struktury molekuly nebo změnou vnějších podmínek (např. změnou rozpouštědla, chemickou reakcí apod.), se může absorpční spektrum měnit. [24]

Možné energetické přechody π , σ , a n elektrony viz obr. 11.



Obr. 11. Energetické přechody elektronů. [27]

pozn.: *antibonding* = nevazbové orbitaly,

non – bonding “*n*“ = orbitaly nevazebných elektronů volných elektronových páru heteroatomů – O, N,...

π *bonding* = orbitaly elektronů vazeb, zpravidla násobných vazeb,

σ *bonding* = orbitaly elektronů jednoduchých vazeb mezi atomy,

π^* , σ^* = nevazbové orbitaly uvedených výše vazeb.

Přechod $\sigma \rightarrow \sigma^*$

Přechody mezi těmito orbitaly (vazebné σ a antivazebné σ^*) jsou velice intenzivní a leží ve vakuové oblasti vlnových délek 120 – 200 nm. Nachází se u molekul bez dvojných vazeb a volných elektronových párů.

Přechod $\pi \rightarrow \pi^*$

Přechod leží v UV oblasti s vysokou hodnotou molárního absorpčního (excitačního) koeficientu ε , řádově 10^2 až 10^4 m².mol⁻¹. Charakteristické pro sloučeniny s dvojnými a trojnými vazbami.

Sloučeniny s větším počtem dvojných vazeb (aromatické sloučeniny) mají energii přechodu malou a jejich příslušné pásy se projeví až ve viditelné oblasti.

Přechody $n \rightarrow \sigma^*$ a $n \rightarrow \pi^*$

Přechod typu $n \rightarrow \sigma^*$ se nachází v daleké UV oblasti, zatímco $n \rightarrow \pi^*$ v blízké UV – VIS oblasti. Intenzita absorpce záření je poměrně nízká a ε je v rozmezí 10–100 m²/mol.

Vyskytují se spíše u nasycených sloučenin a u nenasycených sloučenin s volnými elektronovými páry, např. O, S, N, I, Br, apod.

CT - přechody (tzv. *charge transfer přechody*)

Přechody s přenosem náboje, při kterých nastává přenos náboje mezi donorní (D) a akceptorní (A) molekulou, leží obvykle v blízké a viditelné UV oblasti. [24]

3.5 Metody absorpční spektrální analýzy (UV - VIS)

Dělíme dle použití přístrojové techniky

- *kolorimetrie* – měření spočívá v porovnávání intenzity zbarvení vzorku a standardu pouhým lidským okem. Srovnáváme intenzitu zbarvení měřeného roztoku s barevnou škálou standardů. Říkáme tudíž, že kolorimetrie je vizuální (subjektivní) metoda. Základem měření je Lambert - Beerův zákon (rovnice 14), (L – B zákon).
- *fotometrie* - pracuje s monochromatickým světlem, detektorem intenzity je fotočlánek nebo spektrofotometr. Stanovují se barevné roztoky (CuSO_4 , KMnO_4 ...), organické a anorganické látky, v lékařství se takto určuje kyselina salicylová v krvi, v moči, dále cukr v krvi, vitamíny a další látky. Přístroje pro fotometrická stanovení se nazývají fotometry a bývají jedno či dvoupaprskové. Metoda využívá opět L – B zákona. [25], [28]

3.6 Základní veličiny používané ve spektroskopii

Při vystavení zkoumané látky účinkům monochromatického záření, dochází k jeho částečné absorpci, rozptylu v systému i odrazu od povrchu kyvety, přičemž původní paprsek o určité zářivé energii vystupuje z prostředí zeslaben.

Průchodem fotonů látkou nastává absorpce v kovalentních vazbách, které jsou v rezonanci. Ty zachycují frekvenci nebo vlnovou délku. Absorpce je na určitých frekvencích selektivní a poskytuje informace o molekulárních skupinách v chemické struktuře.

Absorbované protony vyvolávají molekulární vibrace, které se rozptýlí ve vzorku a projeví jako jeho nepatrné zahřátí. [29]

Transmittance – neboli propustnost T , vyjadřuje poměr mezi prošlým tokem Φ k původnímu dopadajícímu toku Φ_0 na vzorek. Nabývá hodnot od 0 do 1, tj. od 0 až 100 %.

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0}, T = \frac{\Phi}{\Phi_0} \cdot 100 \text{ [%]} \quad (11)$$

Její hodnota závisí na koncentraci roztoku a síle vrstvy (tloušťce kyvety). Je tím menší, čím větší je koncentrace roztoku a tloušťka kyvety. [25]

Absorbance A – veličina udávající množství světla pohlceného měřeným vzorkem. Dříve se absorbance nazývala extinkce E .

Absorbance je bezrozměrná veličina a lze ji definovat na základě transmittance jako:

$$A = -\log T = \log \frac{\Phi_0}{\Phi} \text{ [-]} \quad (12)$$

případy:

- $T = 1$ (prostředí propouští všechno světlo) pak $\Rightarrow A = 0$
- $T = 0$ (nepropouští světlo vůbec) pak $A = \infty$

Absorptance – absorpční faktor α , poměr intenzity záření absorbovaného a vstupujícího.

$$\alpha = \frac{\Phi_{ABS}}{\Phi_0} \quad (13)$$

Kde: Φ_0 ...dopadající (vstupující) zářivý tok

Φ_{ABS} ...absorbovaný zářivý tok

Lambert-Beerův zákon

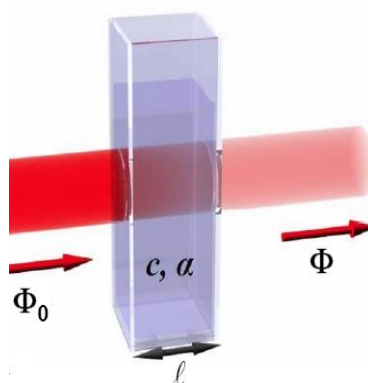
Tento zákon vyjadřuje vztah mezi koncentrací látky v roztoku a její absorpcí tj. schopnost molekul pohlcovat záření o dané vlnové délce. Zákon je základem pro kvantitativní analýzu, jehož aplikace je omezena následujícími požadavky.

- monochromatické světlo
- konstantní délka kyvety
- stejné rozpouštědlo – žádné změny při měření (vliv pH, teploty)
- analytická koncentrace látky je rovna koncentraci její absorbující formě (roztoky velmi zředěné)

Beerův zákon konstatuje, že absorpce je úměrná proporcionálnímu počtu absorbujících molekul. Lambertův zákon popisuje procento absorbovaného záření, které nezávisí na jeho intenzitě.

Spojením těchto zákonů vzniká **Lambert - Beerův zákon**:

$$A = \log \frac{\Phi_0}{\Phi} = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (14)$$



Obr. 12. Průchod světla přes kyvetu se vzorkem. [30]

- kde: Φ_0 - intenzita dopadajícího záření,
 Φ - intenzita záření procházejícího,
 c - látková koncentrace vzorku [mol/dm³],
 l - tloušťka absorbující vrstvy [cm],
 ε - molární absorpční koeficient, charakteristický pro danou látku [l/mol.cm].

[30], [24]

3.6.1 Měřicí zařízení UV - VIS spektrometr

Rozlišujeme *jedno a dvoupraskové* spektrometry.

Spektrální absorpční fotometry sestávají ze základních částí:

- *zdroj záření* (výbojka – wolframová, deuterová),
- *disperzní systém* - filtr či mřížka pro izolaci úzkého pásma světla o vlnové délce,
- *absorpční systém* – roztok v kyvetě,
- *detektor* – měřicí zářivou energii propuštěnou vzorkem.

[32], [24]

3.7 Využití metody UV-VIS

Využití má spíše ve spektrofotometrii ve viditelné oblasti při určování kationtů a aniontů ve vodách, v analýze potravin, v biochemické a klinické analýze. Často se musí sloučeniny bezbarvé převést vhodným činidlem na látku barevnou.

K identifikaci neznámé organické i anorganické látky. Řeší problémy týkající se povahy fyzikálně – chemické, určování koncentrací a rovnovážných konstant při disociačních, komplexotvorných reakcích. Při stanovení kovů v roztocích je někdy možno využít přímo absorpce jednoduchých iontů (stanovení Mn jako MnO_4^-). [24]

3.8 FT – IR spektroskopie

Zkratka FT - IR má původ z angličtiny *Fourier transform infrared (spectroscopy)*.

Absorpční metoda založena na interakci elektromagnetického záření v oblasti vlnočtů 10 až $10\,000\text{ cm}^{-1}$ s měřeným vzorkem.

Sleduje nejvýznamnější pohyby molekul, což jsou vibrační, rotační a vibračně - rotační. Vibrace a rotace molekul se řídí zákony kvantové mechaniky. Poskytnutá energie ze záření IR je natolik dostačující, aby mohly molekuly při absorpci změnit svůj dosavadní

stav. Změna se uskutečňuje přechodem mezi dvěma stavy charakterizovanými různými vibračními a rotačními čísly.

Ve spektru se projeví jen ty vibrační přechody, jenž s absorpcí kvanta změni dipólový moment. Kvantová mechanika povoluje jen ty přechody, kde se vibrační kvantové číslo mění o jedničku.

Spektroskopii můžeme rozdělit do oblasti blízké ($12\,000 - 1400\text{ cm}^{-1}$), střední oblast (pro identifikaci chemické struktury má největší význam, $4000 - 200\text{ cm}^{-1}$) a dalekou oblast (10^2 cm^{-1}). [24], [33]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 MĚŘENÍ VLASTNOSTÍ A VYHODNOCOVÁNÍ VYBRANÝCH DERIVÁTŮ CELULÓZY

Pro měření fyzikálně – chemických vlastností byly použity následující materiály:

- *mononitrocelulóza* – byly připraveny tři druhy celulózy s rozdílnou molekulovou hmotností a typovým označením podle zvyklosti ve výrobě.
 - MNC – 1 (A15),
 - MNC – 2 (A23),
 - MNC – 3 (A33),
- *dinotrocelulóza* – byly připraveny čtyři druhy DNC, taktéž s rozdílnou molekulovou hmotností a označením ve výrobě.
 - DNC – 1 (E9),
 - DNC – 2 (E24),
 - DNC – 3 (E27),
 - DNC – 4 (E34).

4.1 Příprava vzorků nitrocelulózy

Ze surových vzorků nitrocelulóz ve formě nepravidelných partikulí a shluků celulózy, bylo zapotřebí důkladné prosetí přes síto (zjemnění), aby vzorek byl sypký a lehce rozpustitelný v příslušném rozpouštědle.

Připraveno bylo 5 roztoků o různé koncentraci polymeru pro každý typ vzorku. Rozpuštění se konalo v 25 ml odměrné baňce se zátkou (vybrány baňky třídy I, jejichž objem byl kontrolován pomocí superčisté vody). Dávkování rozpouštědla do odměrných baňek bylo prováděno tak, aby kapalina co nejméně přišla do styku se vzduchem a aby se snížila pravděpodobnost kontaminace prachem z okolí prostředí. Ze statistických důvodů příprava každého roztoku byla vykonána nezávisle třikrát. Vždy pro 3 sady mono- , 4 sady di- nitrocelulózy.

Použité hmotnostní koncentrace připravovaných roztoků:

Vzorky: NC č.1. – 2,50 g polymeru v 25 ml,
NC č.2. – 2,00 g polymeru v 25 ml,
NC č.3. – 1,50 g polymeru v 25 ml,
NC č.4. – 1,25 g polymeru v 25 ml,
NC č.5. – 1,00 g polymeru v 25 ml.

4.2 Původ nitrocelulózy a rozpouštědel

Nitrocelulóza byla připravena v laboratořích *Synthesie a.s.* Semtím podle požadavků ÚFMI. Všechny vzorky byly přesráženy z acetonových roztoků (aceton pro UV, Lachema Brno), redestilovanou vodou o měrném odporu 18 MΩ a po důkladném promytí znovu rozpuštěny a přesráženy pomalým dávkováním do objemné vodní fáze. Po dekantaci následovalo sušení v proudu filtrovaného dusíku do konstantní hmotnosti.

Ethylalkohol - čistota pro UV spektroskopii, výrobek z Lachema Brno, byl kontrolován měřením indexu lomu a pyknometrickým stanovením hustoty. Získané údaje se shodovaly s údaji uvedenými v uživatelském certifikátu a tabulkách Critical Tables, vol. 1-6.

Fyzikální a chemické vlastnosti: kapalně skupenství, barva čirá, sumární vzorec C_2H_6O , molární hmotnost $M = 46,07$ g/mol, teplota tání/tuhnutí $-114,4$ °C, teplota varu $78,3$ °C, neomezeně mísitelný.

Methylglykol neboli „2 – methoxyethanol“ - čistota látky *p.a.*, Reag. ACS, Reag. Ph.Eur., název výrobce SIGMA – ALDRICH, sumární vzorec látky $C_3H_8O_2$, molekulová hmotnost činila $M = 76,09$ g/mol.

Tuto chemikálie můžeme najít pod dalšími názvy jako např. Methylglykol, Methylcellosol, 2 – Methoxyethan– 1 – ol, Ethylenglykol – monomethylether. Použití látky pro analytické a průmyslové účely. Rozpouštědlo je klasifikován jako toxický, hořlavina.

Fyzikální a chemické vlastnosti: skupenství kapalné, bezbarvý, slabá vůně, teplota tání/tuhnutí $-86\text{ }^{\circ}\text{C}$, teplota varu $122 - 126\text{ }^{\circ}\text{C}$, bod vznícení $285\text{ }^{\circ}\text{C}$, hustota $0,966\text{ g/cm}^3$, index lomu $n = 1,402$, rozpustnost ve vodě, mísitelné s alkoholem, etherem, acetonem, glycerinem. [34], [35]

4.3 Použitý měrný systém

Měření viskozity bylo konáno pomocí Ubbelohdeho viskozimetru, komerčního produktu s rozdílnými poloměry kapilár a standardním objemem aplikovaného roztoku (12 ml), přičemž se volila velikost kapilár tak, aby ve smyslu Poisselovy rovnice nebylo nutné provádět korekce na kinetickou energii a povrchové napětí.

Viskozimetr před každým použitím byl důkladně promytý filtrovaným rozpouštědlem (filtrace přes fritu G3 byla vykonána v předstihu). Velká pozornost byla věnována čistotě okolí a všech použitých analytických prvků, aby se zabránilo kontaminaci především vodou, která představuje účinné srážedlo, tedy může výrazně snižovat termodynamický parametr δ .

4.4 Postup měření viskozity a odpařování NC

Před samotným měřením průtoku kapaliny bylo nutno podniknout následující kroky. V první řadě se do pečlivě vyčištěných a vysušených odměrných baněk s obsahem 25 ml navázilo potřebné množství polymeru, jenž bylo v předstihu proseto přes nerezové síto do sypkého stavu. Pro každý druh NC (MNC, DNC) bylo naváženo 5 hmotnostních koncentrací (2,5 g; 2,0 g; 1,5 g; 1,25 g; 1,0 g). Následně byl polymer zalit příslušným rozpouštědlem po rysku baňky, uzavřen a ponechán v tmavém, chladném prostředí, kde byl dokonale rozpuštěn (i několik dnů, dle potřeby). Celkově bylo připraveno 35 vzorků pro rozpouštědlo 2 – methoxyethanol.

Temperační aparatura byla zapnuta alespoň po 30 minut, až do ustálení teploty na požadovanou hodnotu 25 °C. Současně byl Ubbelohdeův viskozimetr vložen do konstrukce, držící tento viskozimetr (pro ochranu přístroje) a spuštěn do válce s vodou, kde probíhala temperace.

Pomocí nafukovacího balonku jsme dostali kapalinu do vrchního prostoru viskozimetru, před počáteční (startovní) rysku. Při dotyku měřené hladiny s vyznačenou ryskou byly zpuštěny stopky. Po poklesnutí hladiny k druhé rysce, jež ukončuje měření, byly stopky zastaveny.

Před měřením vzorků se vždy nejdříve změřily průtokové časy rozpouštědla a pak samotné roztoky. Měření jednoho roztoku probíhalo opakovaně a to 5krát, neboli až do doby, kdy časy neměly tendenci se od sebe výrazně lišit (dostáváme 5 stěžejních průtokových časů na jeden vzorek). Po ukončení měření se roztok vylil do zásobního odpadu. Následovalo měření další koncentrace. Stejným postupem probíhalo zbytek měření všech vzorků MNC a DNC.

Aparatura měření:

Pro měření viskozity byla sestavena aparatura, jež obsahovala:

Termostat značky *EC Julabo* s vodní nerezovou lázní *13I Julabo*, pro regulaci teploty, propojený se skleněným válcem, kde cirkulovala voda o příslušné teplotě, která celou aparaturu temperovala.

Pro měření bylo zapotřebí: stopky, nálevka, teploměr, nafukovací balonek pro výtlač kapalinu do trubice (ramene) viskozimetru, kádinky apod.

4.4.1 Odpařování NC

Do polystyrénových Petriho misek o známém průměru 5 cm, jež byly na začátku suché zváženy, byl navážen vzorek s největší koncentrací polymeru (NC č.1), v přibližném množství 5 ml (dostáváme hmotnost m_0 v čase t_0).

Připravené misky byly vloženy do sušárny, předem vytemperované na příslušnou teplotu. Od této chvíle byl odečítán čas. Po zvolených intervalech se misky s roztokem postupně vážily, až do doby ustálení hmotnosti (i několik hodin).

Výsledkem odpařování rozpouštědla byl tenký film, který byl použit i pro měření UV - VIS spektra a FT - IR.

Odpařování probíhalo při teplotách 30, 40 a 50 °C pro každý typ MNC a DNC rozpuštěné v největších koncentracích - NC **č.1**. Při teplotě 30°C bylo odpařování nejpomalejší, při zvýšení teploty se proces pomalu zrychloval. Z naměřených hodnot dostáváme závislost hmotnostního úbytku (v gramech) na době sušení (v minutách).

4.5 Stanovení viskozity, limitního viskozitního čísla, Hugginsovy konstanty

Viskozimetrie - metoda poskytující informace o velikosti, tvaru a chování rozpuštěných molekul (makromolekul), ale nelze jí stanovit molekulovou hmotnost, jen její změny. Výhodou metody je jednoduchost, přesnost měření, nenáročnost i na nákladech zařízení, na rozdíl od jiných metod (ultracentrifuga, apod.) [36]

Relativní viskozita (viskozitní poměr):

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0}, [-] \quad (15)$$

Logaritmické viskozitní číslo (inherentní viskozita):

$$\eta_{INH} = \frac{\ln \eta_{rel}}{c} \quad (16)$$

Specifická viskozita (měrná viskozita):

$$\eta_{SP} = \eta_{rel} - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}, [-] \quad (17)$$

Redukovaná viskozita (viskozitní číslo):

$$\eta_{RED} = \frac{\eta_{SP}}{c} \quad (18)$$

c – koncentrace polymerního roztoku.

Limitní viskozitní číslo $[\eta]$:

Neboli „*vnitřní viskozita*“ je hodnota specifické viskozity η_{SP} , extrapolovaná na nekonečné zředění.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{SP}}{c} \quad (19)$$

Kde: η - viskozita roztoku, η_0 - viskozita rozpouštědla

Limitní viskozitní číslo $[\eta]$, i když v jeho názvu se vyskytuje výraz „viskozita“, nejedná se o žádnou viskozitu jakou známe, určuje poměr objemu na jednotku hmoty zředění. Vztahuje se na koncentraci $g/100$ ml nebo na g/ml , dostáváme limitní číslo lišící se faktorem 100. Je kvalitativní mírou pro objem polymerních molekul v roztoku. [13]

Závisí na teplotě a také zda roztok se nachází ve špatném nebo dobrém rozpouštědle. Ve špatném rozpouštědle se makromolekuly nerozbalují (silně sbaleny), ale působením teploty mají tendenci pouštět rozpouštědlo do klubka – bobtná, tím se zvyšuje $[\eta]$. Při dalším zvýšení teploty se zmenšuje otáčivost kolem jednoduchých vazeb a tím limitní viskozitní číslo klesá.

Vztah mezi limitním viskozitním číslem a molekulovou hmotností navrhli Mark a Houwink, *Mark – Houwinkova rovnice*:

$$[\eta] = K \cdot M^{-a} \quad (20)$$

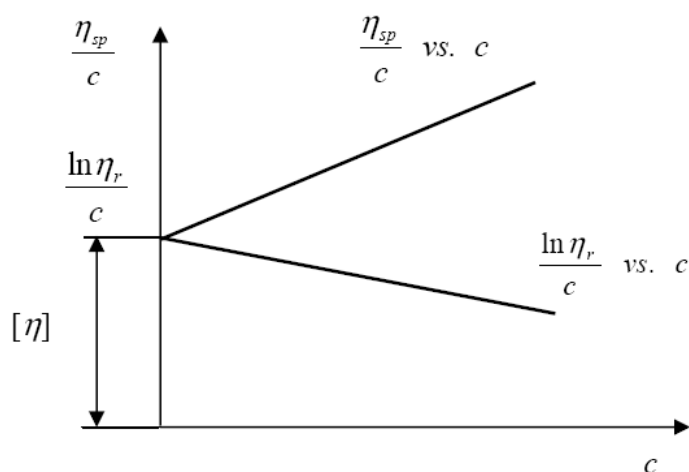
Kde K , a jsou empirické konstanty, které je nutno určit!

U molekulových hmotností, jenž jsou nižší (asi 10^4) je $[\eta]$ větší a u rozvětvených makromolekul je menší, než u nerozvětvených.

K stanovení limitního viskozitního čísla polymeru, jenž byl rozpuštěn v daném rozpouštědle, je zapotřebí změřit průtokové časy čistého rozpouštědla i samotných roztoků s odlišnými koncentracemi. Z aritmetických časů průtoku vypočteme specifickou viskozitu a z toho pak redukovanou ($\frac{\eta_{SP}}{c}$), dále stanovíme logaritmické viskozitní číslo.

Při různých koncentracích roztoků se mění jejich velikost interakce typu polymer – polymer, polymer – rozpouštědlo.

K získání limitního viskozitního čísla $[\eta]$ postačí grafické zpracování viz. obr. 13.



Obr. 13. Stanovení limitního viskozitního čísla. [36]

Jestliže závislost ($\frac{\eta_{SP}}{c}$) není přímo lineární, je možnost určit limitní viskozitní číslo z přímkou $\frac{\ln \eta_{rel}}{c}$ ukazující na obr.13.

Hugginsova konstanta k_H se počítá ze směrnice přímky S_H z grafického vyjádření viskozit, vztahem: [36]

$$S_H = k_H \cdot [\eta]^2 \quad (21)$$

4.6 Měřené metody UV – VIS a FT - IR

Měření *UV – VIS* se uskutečnilo na spektrometru poskytnutém firmou Thermo Scientific, spektrometr typu *ThermoSpectronic – Heliosa (Alpha)*. Přístroj je dvouapaprskový skenovací spektrofotometer. Měří v rozmezí vlnových délek 190 až 1100 nm a sestává se z displeje, disketové jednotky, ovládacím panelem. Ukázka spetrometru viz *obr.14*.

V teoretické části byl zmíněn princip *UV – VIS* metody. Vlastní měření spočívá v průchodu dvouapaprskového světla přes referenční vzorek, což bývá čisté rozpouštědlo a přes měřený vzorek.

Před vlastním měřením musely být vzorky ještě upraveny. Byly použity filmy vzniklé odpařením rozpouštědla, které byly ořezány na proužky s přibližnými rozměry kyvety. Film byl umístěn do kyvety v rovnovážné poloze. Jako standart byl vzduch. Na spektrometru byly nastaveny požadované parametry pro měření, kde vlnová délka činila 200 – 400 nm.



Obr. 14. Spektrometr ThermoSpectronic – Heliosa [41]

Použité kyvety byly křemíkové od společnosti ChromSpec s.r.o., typu 1, s optickou délkou 10 mm. (www.chromspec.cz).

FT – IR metoda

Byl využit přístroj od firmy SHIMADZU: FTIR – 8201 PC + AIM -8000R Infrared Microscope. Rozsah vlnočtů má 7800 – 350 cm^{-1} . Přístroj sestával z měřící jednotky, počítače s disketovou jednotkou a s požadovaným programem.

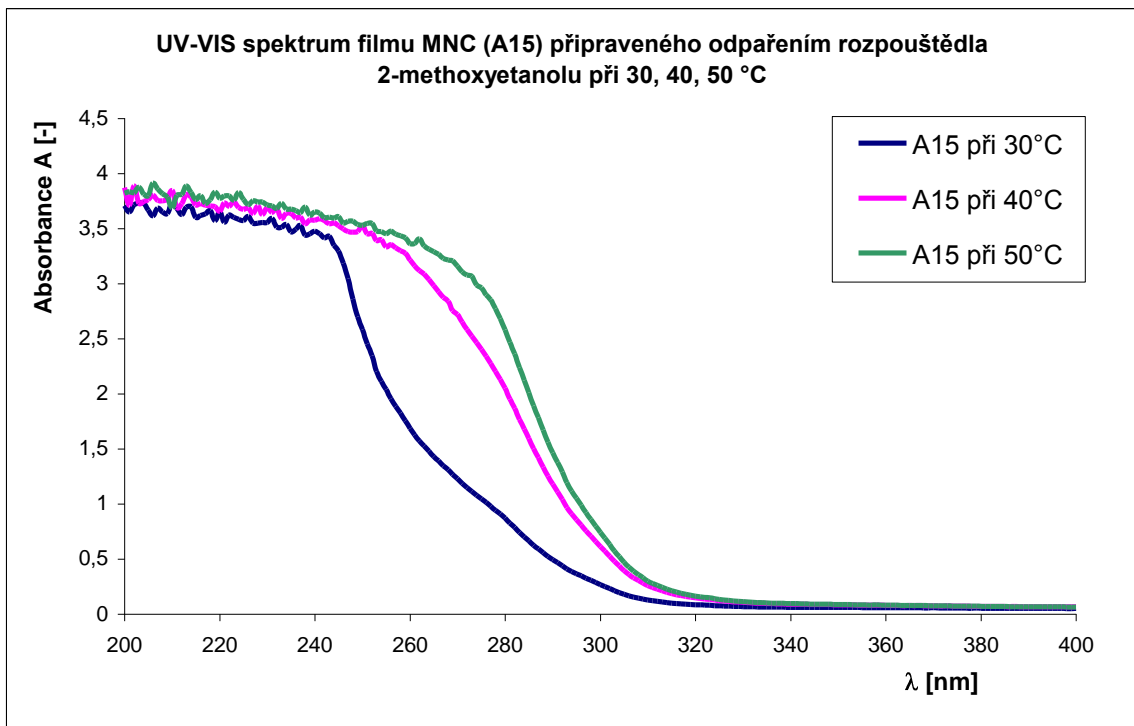
Přímo pro toto měření byly odpařeny vybrané vzorky MNC (A33) a DNC (E27), o větším poloměru Petriho misky (požadavkem přístroje).

Byla vybrána ATR technika na krystalu ZnSe. Nutností bylo docílit maximálního dotyku vzorku a krystalu, jenž má přítlačné zařízení (optimální dotyk).

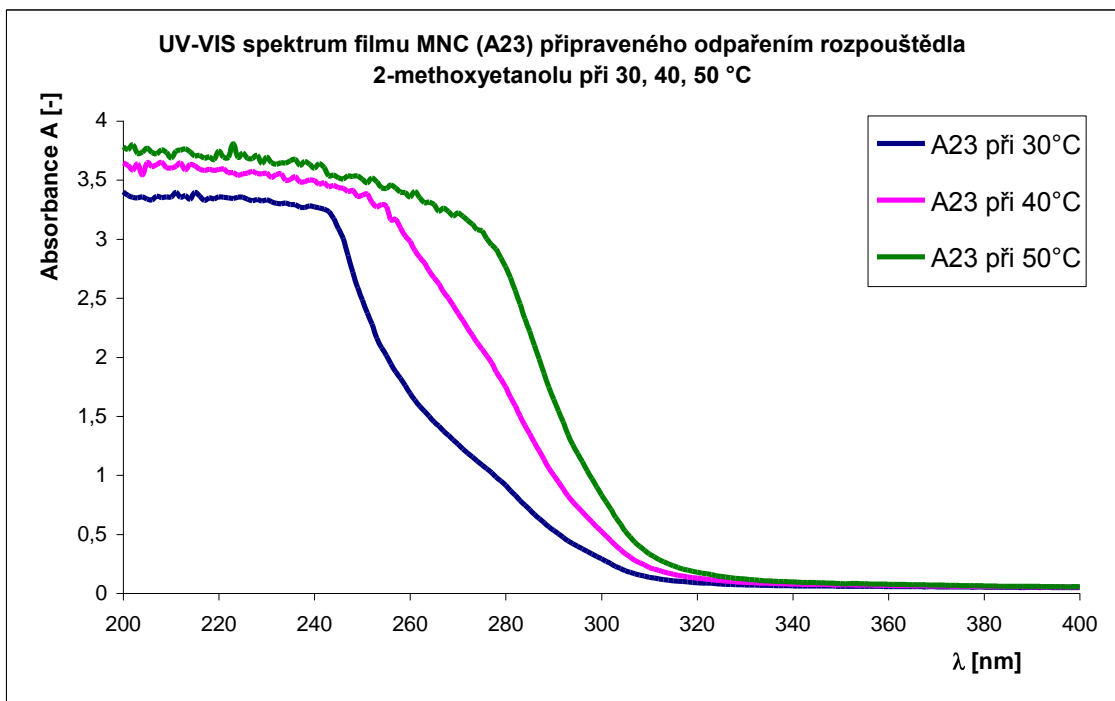
Z metody FT – IR vznikají spektra, které ukazují přítomnost funkčních skupin v látce (př. H, O, $-\text{NH}_2$, $>\text{C}=\text{O}$ apod.) Známé skupiny jsou uvedeny v příslušných tabulkách o velikosti vlnočtu.

4.6.1 UV – VIS a FTIR spektra

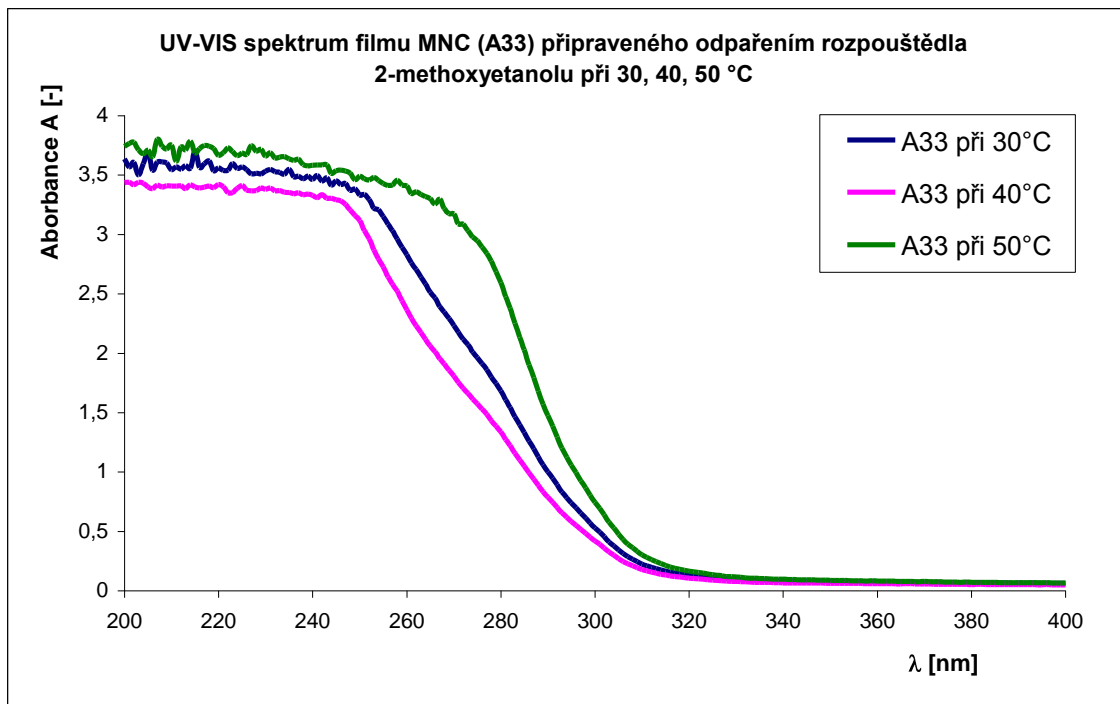
K identifikaci použitých NC možno využít přiložené UV - VIS a FT - IR spektra. Z naměřených *UV spekter* snímaných z filmů připravených odpařováním při teplotách 30, 40, 50°C MNC (*Obr. 15, 16, 17*), je zřejmé že v případě všech vzorků rychlé solidifikace se dosáhne, až při teplotách 50°C. V důsledku čehož vzroste optická hustota jako následek těsnějšího uspořádání řetězců v plošném filmu. Spojitý absorpční pás a kvality použitého přístroje neumožňují aplikaci metody rozpoznávání vzorů a tím i identifikaci příspěvků jednotlivých fromoforů.



Obr. 15. Závislost absorbance A na vlnové délce λ UV – VIS spektra MNC (A15) při teplotách 30 - 50 °C.

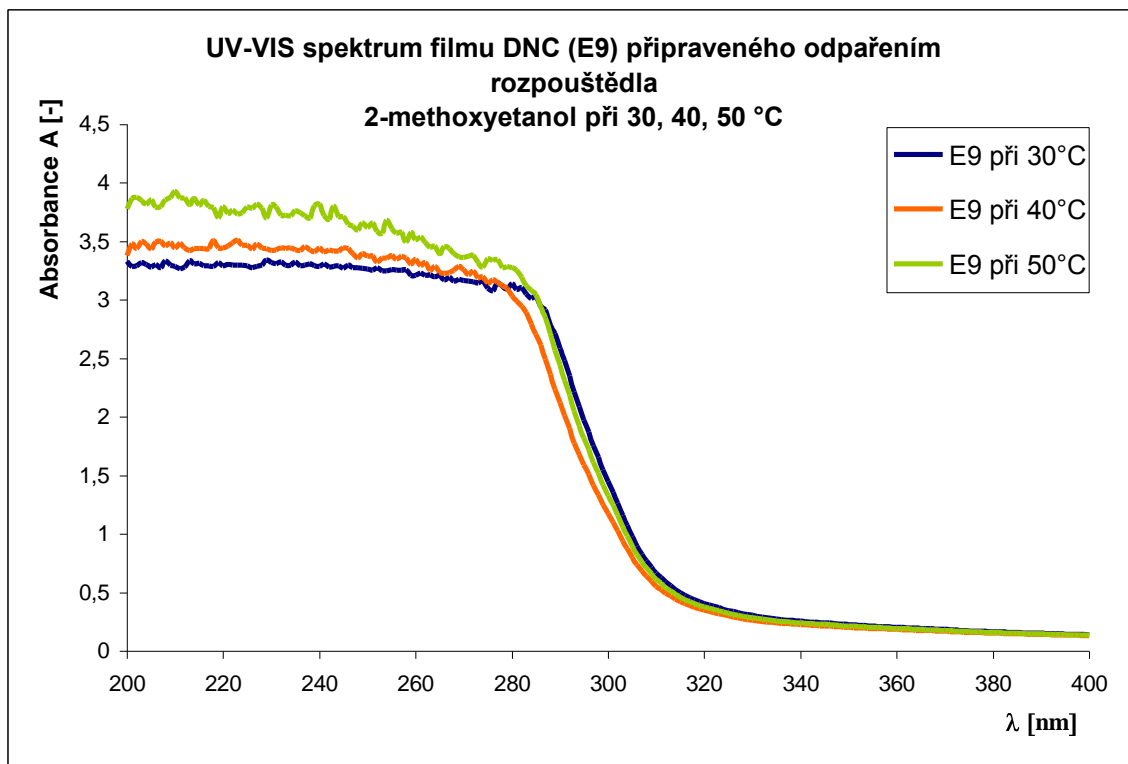


Obr. 16. Závislost absorbance A na vlnové délce λ UV – VIS spektra MNC (A23) při teplotách 30 - 50 °C.

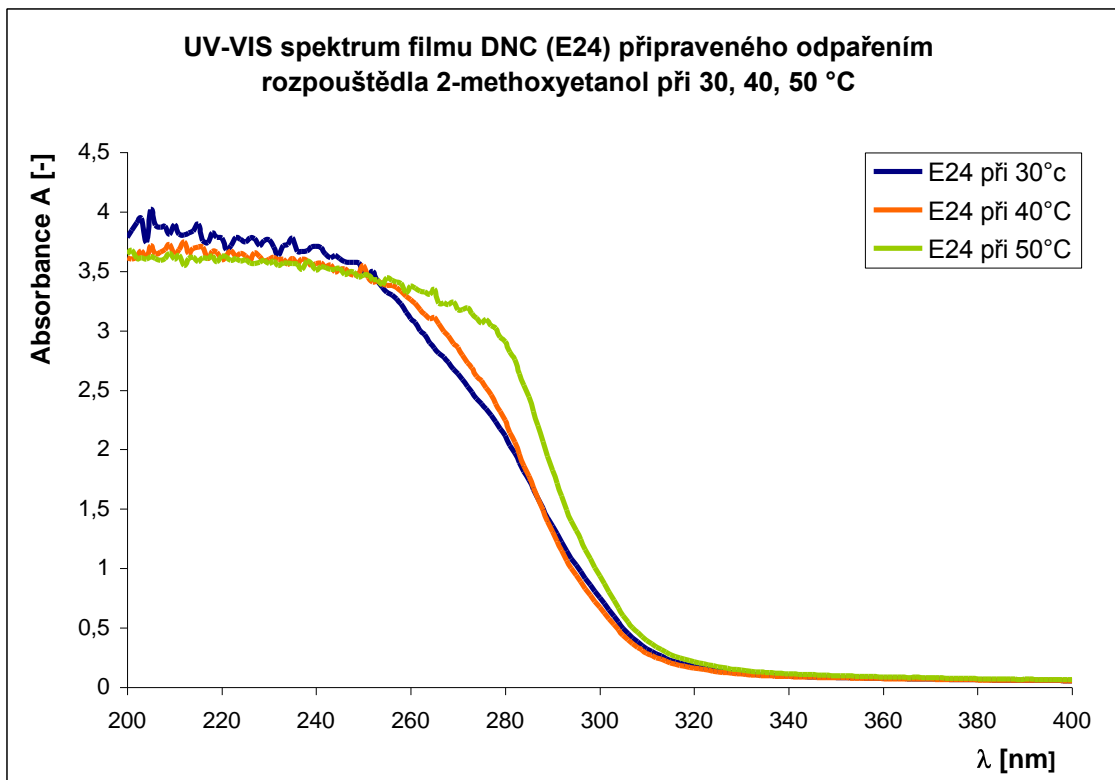


Obr. 17. Závislost absorbance A na vlnové délce λ UV – VIS spektra MNC (A33) při teplotách 30 - 50 °C

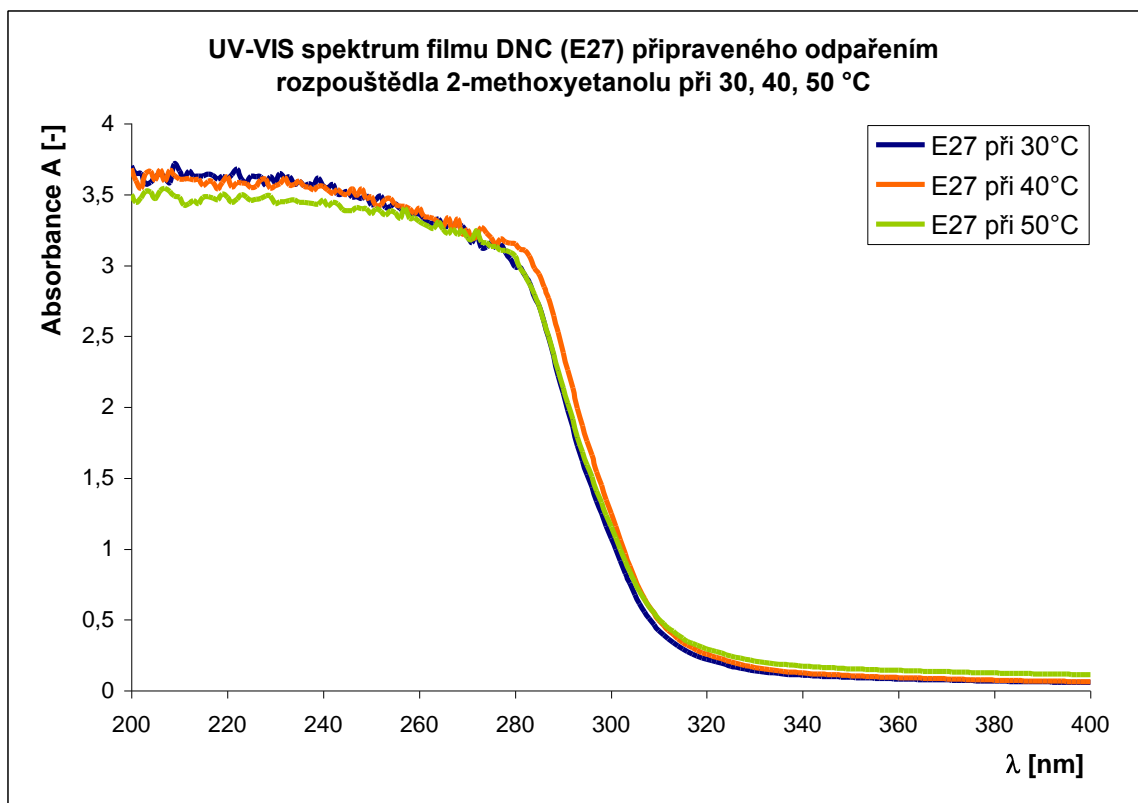
V případě DNC Obr. 18, 19, 20, 21, je spektrum méně citlivé na teplotu odpařování při přípravě filmů, což vyplývá z rozdílné polarity MNC a DNC.



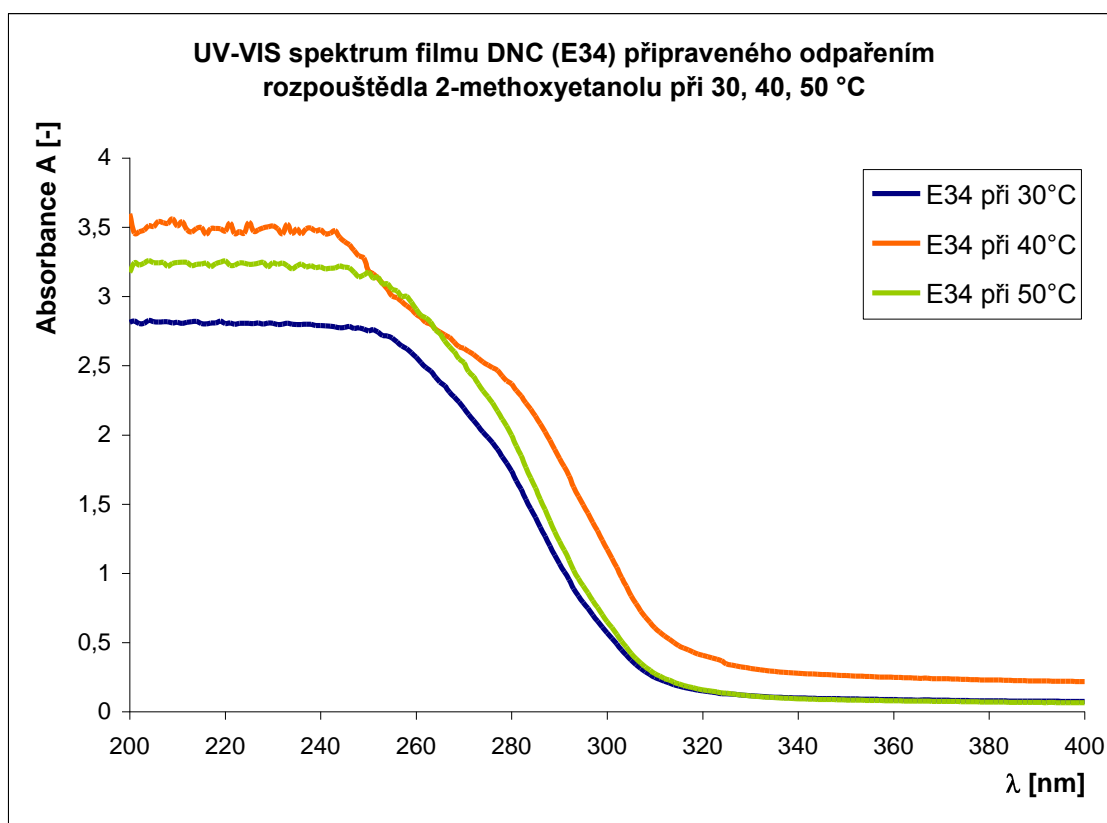
Obr. 18. Závislost absorbance A na vlnové délce λ UV – VIS spektra DNC (E9) při teplotách 30 - 50 °C.



Obr. 19. Závislost absorbance A na vlnové délce λ UV – VIS spektra DNC (E24) při teplotách 30 - 50 °C.



Obr. 20. Závislost absorbance A na vlnové délce λ UV – VIS spektra DNC (E27) při teplotách 30 - 50 °C



*Obr. 21. Závislost absorbance A na vlnové délce λ UV – VIS spektra DNC (E34)
při teplotách 30 - 50 °C*

UV – VIS spektra pro směsi s 2 – methoxyethanolem (DME, eter) a etanolem jsou uvedené v příloze **PI** pro MNC (A33) a DNC (E24) při 40°C.

Tato směs rozpouštědel byla namíchána a nazvaná:

B1 – 5,3 % tzn. 7,5 ml DME do 150 ml etanolu,

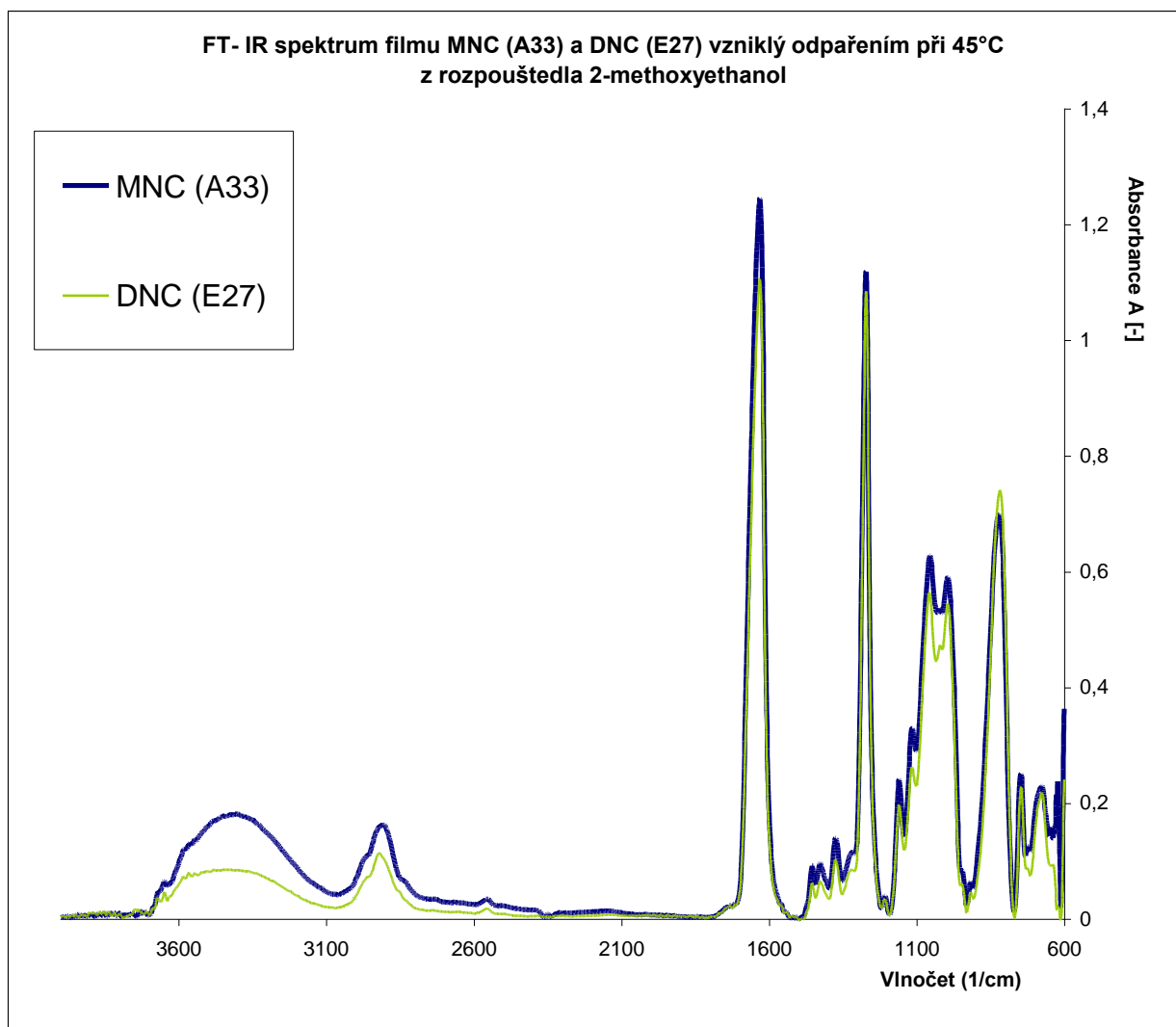
B2 – 17,3 % tzn. 22 ml DME do 150 ml etanolu,

B3 - 30,4 % tzn. 35 ml DME do 150 ml etanolu.

Připravená rozpouštědla byla smíchána s polymery s koncentrací NC.č 2 a NC č.5.

FT - IR spektra MNC a DNC (*Obr. 22*), vykazují pásy charakteristické pro symetrické valenční kmity volných OH skupin v oblasti $3090 - 3600 \text{ cm}^{-1}$, dále pro deformační kmity OH vázaných v karboxylových skupinách v oblasti $2500 - 3000 \text{ cm}^{-1}$. Charakteristické antisymetrické valenční kmity $-N=O$ v nitroesterových skupinách jsou výrazné v oblasti

1650 cm^{-1} a v oblastech 1280 cm^{-1} , které obvykle slouží pro kvantitativní stanovení přírůstku nitrátových skupin v NC derivátů.



Obr. 22. FT – IR spektrum filmu MNC (A23) a DNC (E27), závislost absorbance na vlnočtu.

5 VÝSLEDKY A DISKUSE

Viskozimetrické stanovení molekulové hmotnosti polymerních látek patří mezi nejpoužívanější metodu a taktéž nejlépe propracovanou. Metodika určení viskozity je velmi jednoduchá, dostatečně přesná a navíc nevyžaduje komplikované zařízení.

Viskozita η je mírou vnitřního tření v tekutinách. Kapaliny kladou při pohybu různý odpor vzhledem poloze k ose symetrie. Rozdílný odpor závisí od rychlosti proudění a jeho druhu – laminární viskózní tok, turbulentní viskózní tok.

Viskozita je definovaná I. Newtonovou rovnicí:

$$\tau = \eta \cdot (dy/dv),$$

ve které τ je tečné napětí a výraz v závorce gradient rychlosti proudící kapaliny, η konstanta úměrnosti nazývaná dynamická viskozita. Jednotkou dynamické viskozity je **(Pa.s)**.

Kinematická viskozita je poměr dynamické viskozity a hustoty tekutiny. Jednotkou je **m.s⁻¹**.

Viskozita je důležitá materiálová konstanta, neboť úzce souvisí se složením látek a čistotou chemických individuí. [37]

Stanovovanou veličinou při viskozimetrických měřeních polymeru je limitní viskozitní číslo $[\eta]$ definované, jako limitní hodnota poměru specifické viskozity a koncentrace při nekonečném zředění:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/c)$$

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 = (\eta / \eta_0) / \eta_0$$

kde η_{rel} je viskozita roztoku, η_0 viskozita rozpouštědla.

Ve velmi zředěných roztocích součin $[\eta] \cdot c$ vyjadřuje relativní příspěvek izolovaných vzájemně neinteragujících molekul polymeru k celkové viskozitě roztoku. Hodnoty limitních viskozitních čísel se získají extrapolací závislosti: [38]

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k_H \cdot [\eta]^2 \cdot c + \dots$$

(podle M. Hugginse)

$$(\ln \eta_{\text{rel}})/c = [\eta] - k_K [\eta]^2 * c + \dots$$

(podle E. O. Kraemera)

$$\eta_{\text{sp}}/c = [\eta] + k_{\text{SB}} * [\eta] * \eta_{\text{sp}}$$

(podle G.V. Schulze a F. Blashkeho)

Jako je zřejmé z *tabulek 2 a 3* měřené a vypočítané hodnoty viskozity splňují relace uvedené výše. Je pozoruhodné, že hodnoty limitních viskozitních čísel pro mononitráty celulózy a dinitráty celulózy se v případě vysokomolekulárních vzorku *E9* a *A23* podstatě liší. Z toho vyplývá, že výchozí surovina v obou případech nebyla totožná, protože při hlubší nitraci systému vždy dochází k nepatrné změně molekulové hmotnosti v důsledku oxidačně - degradačních reakcí a parciální hydrolyze v místě glykosidické vazby.

Podle dostupných informací v případě MNC řady *A*, byla použita buničina domácí provenience ČR, získaná delignifikací listnaté dřevní hmoty. Celulózy z jehličnanů bývají dlouhovláknité, o několikanásobně vyšší molekulové hmotnosti. Vzhledem k tomu co bylo uvedeno výše, při přečištění výchozích nitrátů došlo taktéž k odstranění hemicelulozových zbytků respektive dalších minoritních složek celulóz. V důsledku toho změna viskozitních vlastností nemůže být vysvětlena v obou případech koagulací vyvolanou oxycelulóзовými produkty primární nitrační reakce. Jak je uvedeno v pracích J. Schurze a spolupracovníků, relativní viskozita se exponenciálně mění se smykovým napětím a polymeračním stupněm. [39]

Tab. 2. Naměřené hodnoty pro stanovení viskozity *MNC* v 2-methoxyethanolu

Označení vzorku	c [g/dl]	ρ [g/cm ³]	η_{sp} [-]	η_{sp}/c [dl/g]	η_{rel} [-]	$\ln(\eta_{rel})/c$ [dl/g]	$[\eta]$ [dl/g]	k_H
1.1. A15	10,0512	1,0125	-	-	-	-		
1.2. A15	8,1740	1,0105	99,78	12,21	100,78	0,5643		
1.3. A15	6,0248	1,0085	43,93	7,29	44,93	0,6316	0,820	0,0365
1.4. A15	5,0084	1,0001	28,28	5,65	29,28	0,6742		
1.5. A15	4,1220	0,9984	16,22	3,93	17,22	0,6904		
2.1. A23	10,0052	1,0119	27,71	2,77	28,71	0,3356		
2.2. A23	7,8984	1,0489	16,53	2,09	17,53	0,3626		
2.3. A23	6,0340	0,9961	8,86	1,47	9,86	0,3726	0,466	0,0608
2.4. A23	5,0256	0,9916	6,45	1,28	7,45	0,3995		
2.5. A23	4,3460	0,9896	5,03	1,16	6,03	0,4134		
3.1. A33	10,076	1,0009	13,10	1,30	14,10	0,2627		
3.1. A33	8,3972	0,9970	9,57	1,14	10,57	0,2808		
3.1. A33	6,0996	0,9961	5,24	0,86	6,24	0,3002	0,355	0,0716
3.1. A33	5,0264	0,9892	3,70	0,74	4,70	0,3079		
3.1. A33	4,0120	0,9851	2,59	0,65	3,59	0,3189		

Tab. 3. Naměřené hodnoty pro stanovení viskozity *DNC* v 2-methoxyethanolu

Označení vzorku	c [g/dl]	ρ [g/cm ³]	η_{sp} [-]	η_{sp}/c [dl/g]	η_{rel} [-]	$\ln(\eta_{rel})/c$ [dl/g]	$[\eta]$ [dl/g]	k_H
1.1. E9	-	-	-	-	-	-		
1.2. E9	8,4756	1,0028	346,00	40,82	347,00	0,6901		
1.3. E9	6,2548	0,9937	183,53	29,34	184,53	0,8342	1,300	0,0347
1.4. E9	4,9348	0,9907	111,40	22,57	112,40	0,9569		
1.5. E9	3,9940	0,9825	50,53	12,65	51,53	0,9870		
2.1. E24	10,004	1,0111	34,18	3,42	35,18	0,3559		
2.2. E24	8,0424	1,0016	22,76	2,83	23,76	0,3939		
2.3. E24	6,0032	0,9941	11,21	1,87	12,21	0,4168	0,544	0,0653
2.4. E24	5,0152	0,9949	7,75	1,55	8,75	0,4326		
2.5. E24	4,0724	0,9874	5,66	1,39	6,66	0,4656		
3.1. E27	10,0152	1,0077	27,56	2,75	28,56	0,3347		
3.2. E27	8,1068	1,0005	17,38	2,14	18,38	0,3591		
3.3. E27	6,0336	0,9999	9,25	1,53	10,25	0,3857	0,481	0,0643
3.4. E27	4,9972	0,9896	6,85	1,53	7,85	0,4122		
3.5. E27	4,08	0,9869	4,56	1,37	5,56	0,4206		
4.1. E34	10,0172	1,0146	11,31	1,12	12,31	0,2506		
4.1. E34	8,1776	1,0068	7,57	0,93	8,57	0,2627		
4.1. E34	6,0516	0,9989	4,35	0,72	5,35	0,2770	0,333	0,0776
4.1. E34	5,006	1,0033	3,03	0,61	4,03	0,2785		
4.1. E34	4,142	0,9879	2,62	0,63	3,62	0,3104		

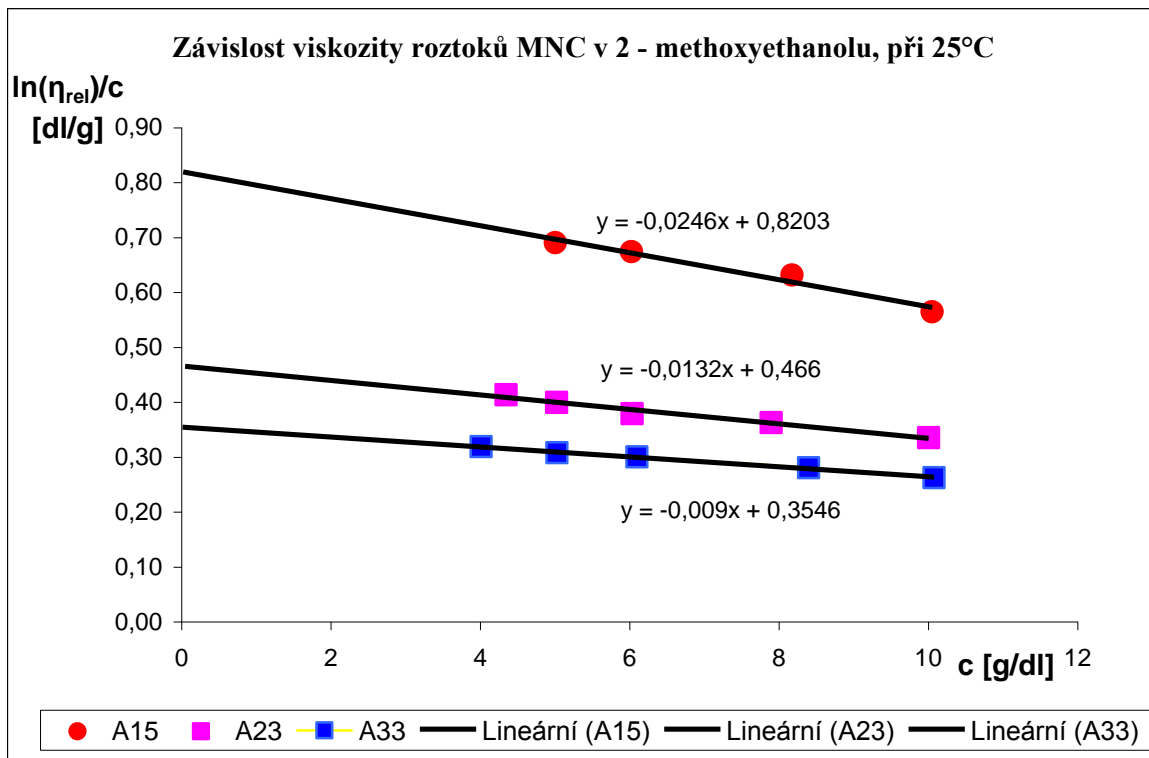
V literatuře nebyly nalezeny žádné údaje týkající se závislosti viskozity celulózo- vých nitrátů MNC a DNC na koncentraci pro roztoky v 2 - methoxyethanolu. Stejně tak nebyly nalezeny žádné údaje o termodynamickém chování NC v tomto rozpouštědle. Číselné hodnoty konstant (limitní viskozitní číslo, Hugginsova konstanta), uvedené v *tabulkách 2 a 3*, se řádově shodují s těmi uváděnými J. Schurzem a H. Pippanem pro NC v acetoně a buthylacetátě, respektive v jejich směsích.

Vzhledem k tomu, že kalibrační měření středních molekulových hmotností jak pro první i druhý moment distribuční funkce (M_n , M_w) nebyli prozatím dokončeny nemožno posoudit, platnost Mark – Houwinkovy rovnice pro závislost limitního viskozitního čísla na molekulové hmotnosti s rostoucím stupněm substituce na molekulovém řetězci celulo- zy, tj. s rostoucím stupněm nitrace.

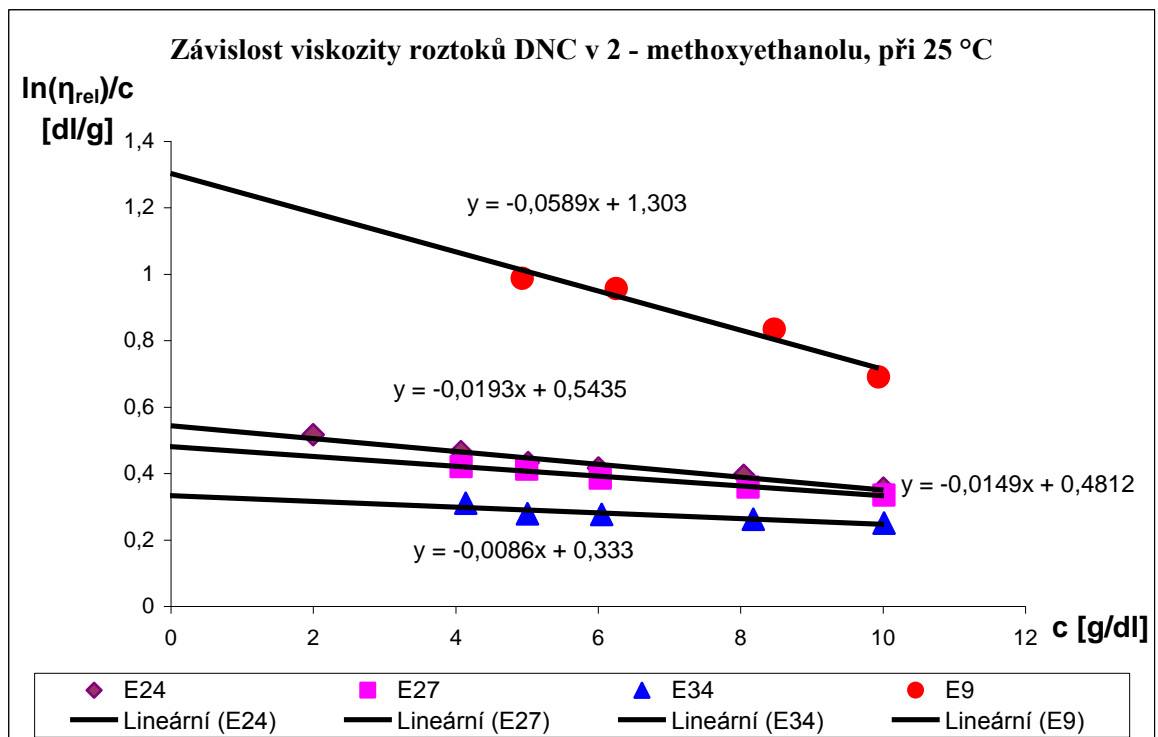
Při přibližně stejné koncentraci se relativní viskozita 2-methoxyethanolových roztoků zdánlivě zvyšuje, třeba však mít na zřeteli, že to neplatí pro systémy o stejném limitním viskozitním čísle. Z toho tedy vyplývá, že s rostoucí nitrací klesá hydrofilita řetězce a vzrůstá vzájemné odpuzování segmentů uvnitř řetězců stejně jako mezi řetězci sousedními. V důsledku preferenční sorpce polárních molekul (např. H_2O) v okolí hydro- xylových skupin, proto dochází ke zvýšení efektivní hmotnosti molekul NC a začíná se uplatňovat představa o hadicovém efektu (schlauchmodel). [40]

Souběžně s tím vznikající dipólová struktura vede k opačnému efektu - oddálení řetězců klubka v důsledku coulombické repulze a tedy i k větší pravděpodobnosti vzniku dostatečně velkého volného objemu. Tento objemový efekt není však dominantní, o čemž svědčí malý rozdíl v hustotách roztoků o stejné koncentraci při stejné molekulové hmot- nosti jak v řadě MNC tak DNC.

Jak je zřejmé z *Obr. 23 a 24*, extrapoláční procedura vede k limitním viskozitním číslům $[\eta]$ a k hodnotám Hugginsových konstant k_H s přiměřenou přesností vyjádřenou střední kvadratickou odchylkou (byla aplikována metoda nejmenších čtverců) $\pm 3 \%$.



Obr. 23. Závislost viskozity na koncentraci roztoku MNC v 2- methoxyethanolu

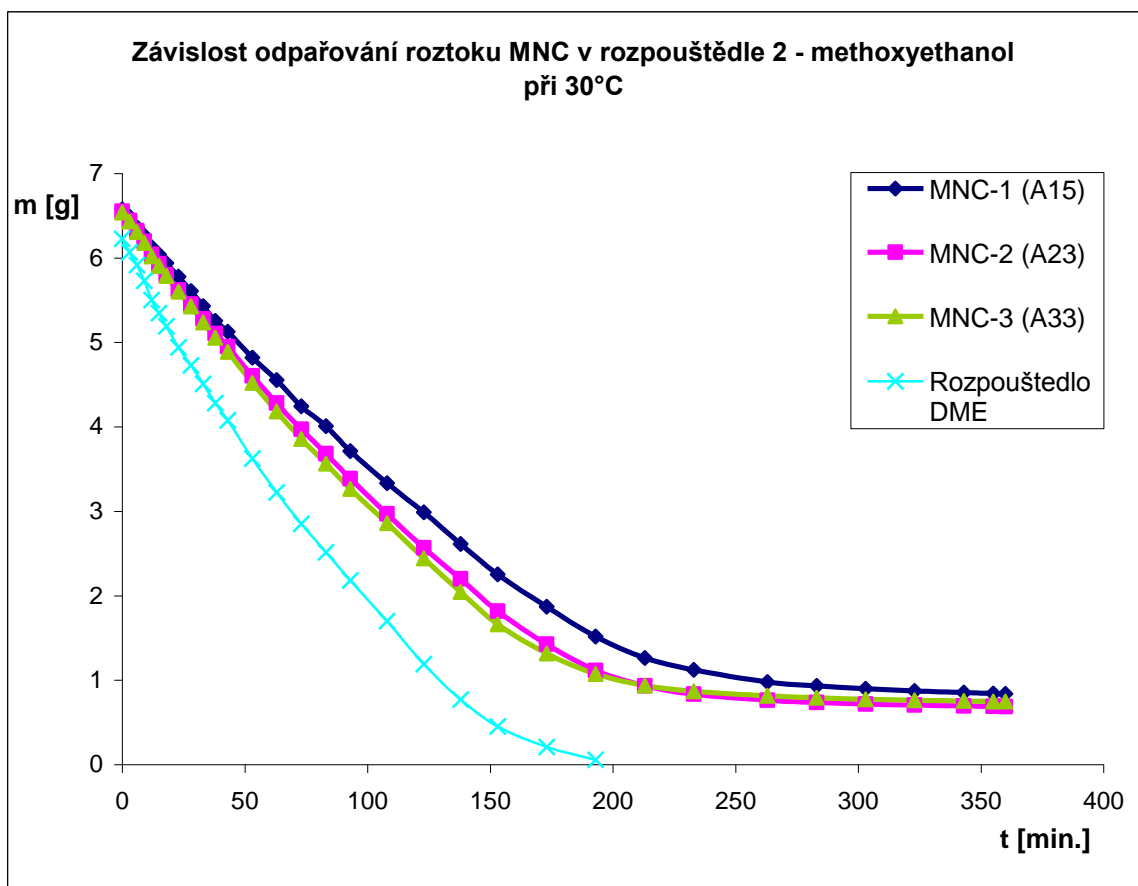


Obr. 24. Závislost viskozity na koncentraci roztoku DNC v 2- methoxyethanolu

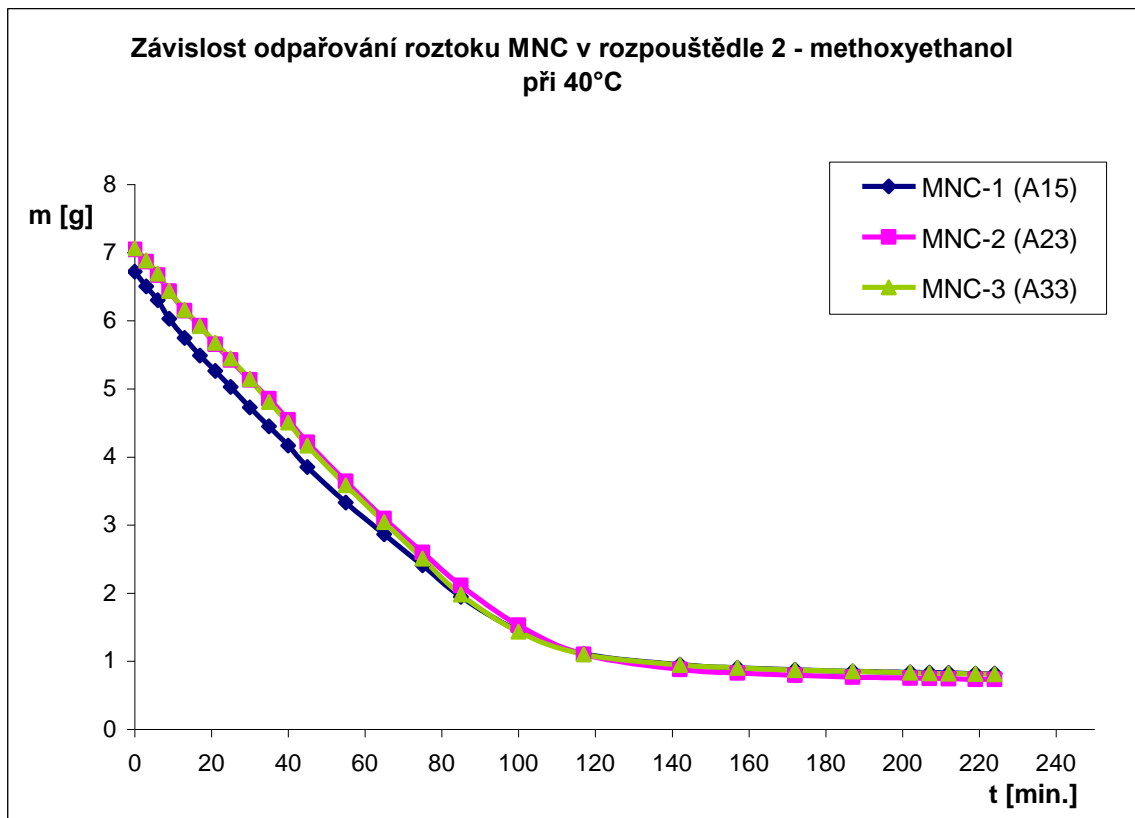
Aplikace NC ve formě tenkých vrstev deponovaných na povrchu chráněných objektů (dřevní hmota, kovy, keramika, ...) vyžaduje přiměřenou rychlost zasychání, to je rychlost odpaření rozpouštědla aplikované disperze.

Proto byla studována rychlost odpaření 2 – methoxyethanolu a jeho směsi s ethanolem při teplotách 30, 40 a 50°C.

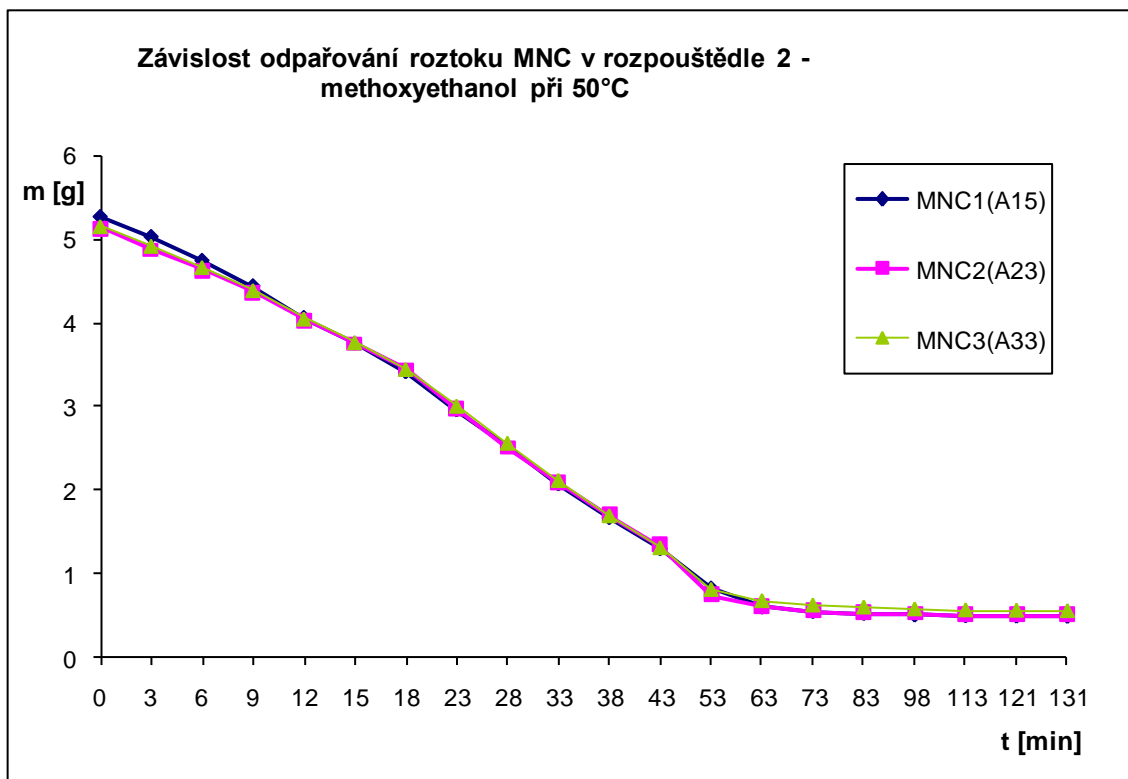
Získané výsledky jsou uvedeny na *Obr. 25, 26, 27*, pro MNC.



Obr. 25. Závislost hmotnostního úbytku (m) na čase (t) MNC při 30°C



Obr. 26. Závislost hmotnostního úbytku (m) na čase (t) MNC při 40°C



Obr. 27. Závislost hmotnostního úbytku (m) na čase (t) MNC při 50°C

Předpokládá se, že proces odpařování lze popsat exponenciální funkcí vyhovující Clausius – Clapeyrirově rovnici s koncentračně závislým výparným teplem.

Při aplikaci uvedené rovnice je potřebné nahradit hodnotu parciálního tlaku rozpouštědla rozdílem hmotnosti roztoku na počátku a vdaném časovém okamžiku, při současné aplikaci Raoultova zákona a zákona Daltonova.

Na uvedených křivkách je zřejmá časová prodleva potřebná k silidifikaci vrstvy, která se pohybuje v rozmezí přibližně od 60 do 200 minut pro MNC a od 50 do 200 minut pro DNC. S rostoucí teplotou odpařovaného roztoku ve všech případech vzrůstá rychlost odpařování, na kterou má podstatný vliv hodnota limitního viskozitního čísla polymeru.

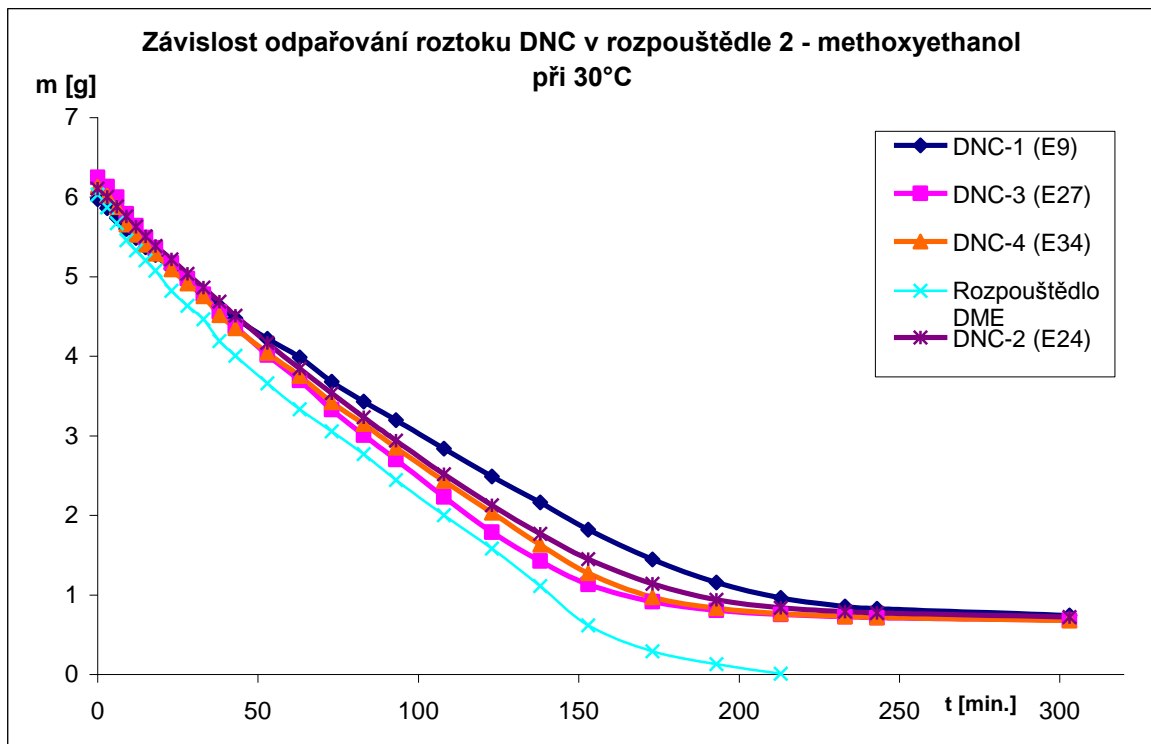
S rostoucím $[\eta]$, tj. s rostoucí molekulovou hmotností vzrůstá sorpční schopnost MNC a tím i vazebné energie rozpouštědla na polymerním řetězci. Navíc i vzájemné zapletení řetězců ve smyslu Kauschovy teorie roste exponenciálně s rostoucí délkou řetězců.

Teplota má významný vliv na intenzitu segmentálního pohybu makromolekuly a proto s rostoucí teplotou dochází k vyrovnání rozkmitů polymerní fyzikální sítě a snížení intenzity vodíkových vazeb. Navíc v případě teploty 50 °C jsou identifikovatelné a křivce odpařování dva zdnalivě rozlišitelné mechanismy.

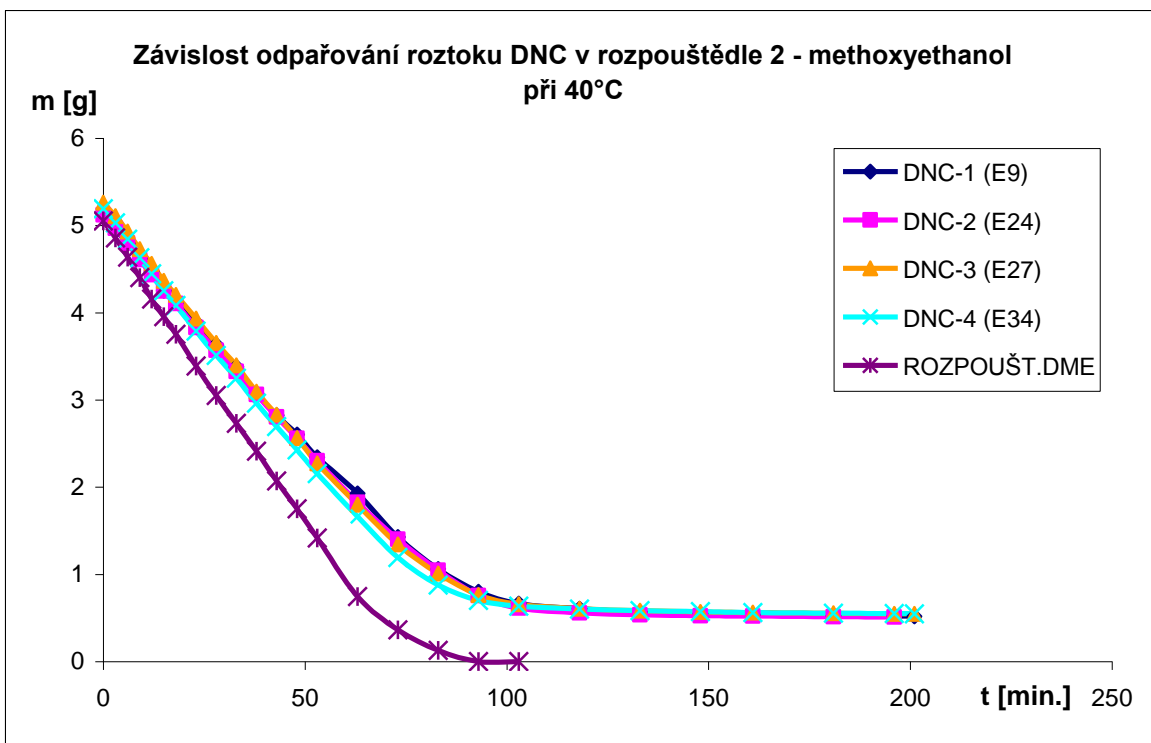
V počáteční časové oblasti možno předpokládat nerovnoměrné rozdělení koncentračního pole rozpouštědla v důsledku čehož odpařování probíhá totožným mechanismem s odpařování z volné hladiny kapaliny. Proto kinetická křivka má výrazný lineární charakter pro periody 0 až 18 minut, která pokračuje další lineární oblastí 18 až 53 minut, ve které v předstihu došlo k vyrovnání rychlosti difuze rozpouštědla z vnitřního objemu vrstvy s rychlostí odpařování z povrchu. Tomu nasvědčuje i charakter křivky se zřejmým rozlišným zdnalivě indukční periody mající charakter časového zpoždění stabilizace solidifikované polymerní vrstvy.

Stejně vysvětlení možno použít i pro roztoky DNC v 2 – methoxyethalu s tím rozdílem, že tomto případě schopnost vytvářet adukty rozpouštědla s nitro skupinami derivátu má prostorové a nábojové zábrany oproti hydroxylovým skupinám MNC.

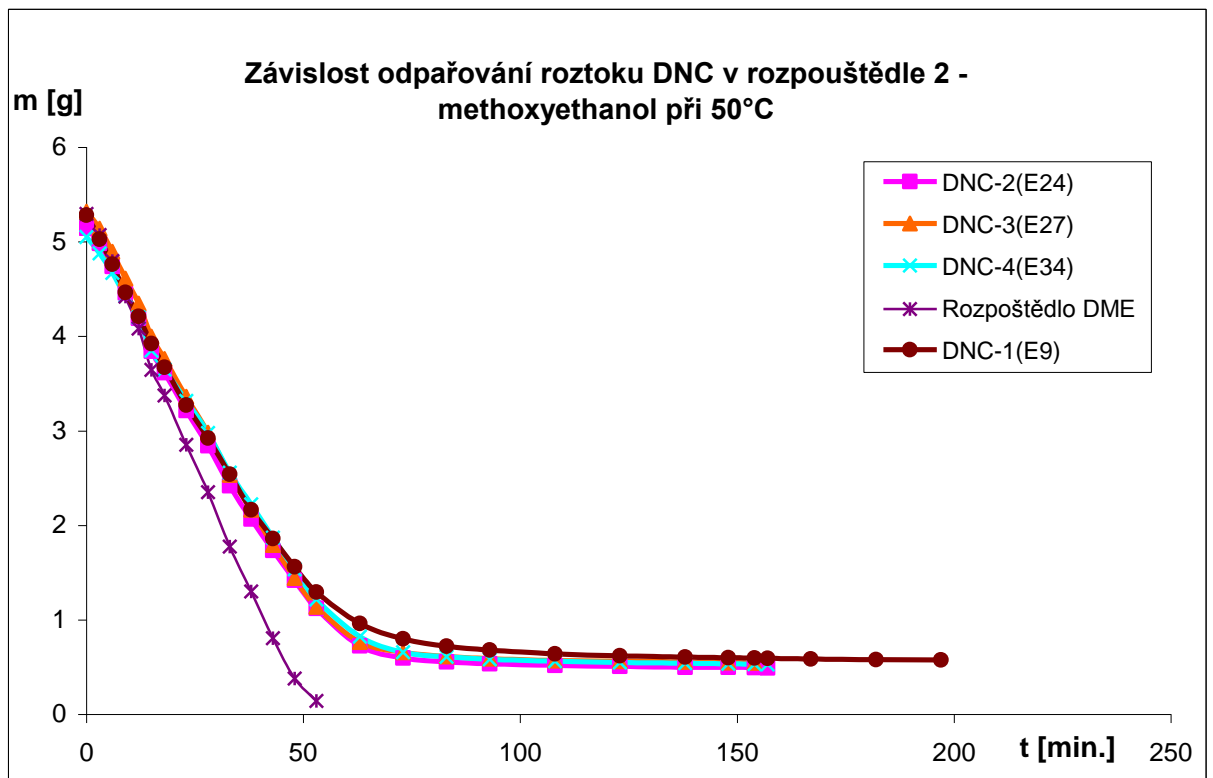
Závislosti DNC jsou uvedené v *Obr. 28, 29, 30*



Obr. 28. Závislost hmotnostního úbytku (m) na čase (t) DNC při 30°C



Obr. 29. Závislost hmotnostního úbytku (m) na čase (t) DNC při 40°C



Obr. 30. Závislost hmotnostního úbytku (m) na čase (t) DNC při 50°C

ZÁVĚR

Byla studována závislost *viskozity* MNC a DNC na koncentraci v roztocích 2 – methoxyethanolu na třech vzorcích MNC a čtyřech vzorcích DNC o rozdílné molekulové hmotnosti.

Zjistila se platnost extrapolační procedury poměru logaritmického výnosu relativní viskozity dělené koncentrací na základě, které se získaly hodnoty limitních viskozitních čísel a Hugginsových konstant. S rostoucí molekulovou hmotností polymerů jak v případě MNC a DNC vzrůstá i hodnota směrnice v uvedené závislosti pro MNC, zatímco v případě DNC je tendence opačná, tj. s rostoucím limitním viskozitním číslem hodnota Hugginsovy konstanty klesá. Tento efekt možno vysvětlit zvýšenou sorpcí molekul rozpouštědla na řetězce DNC a v důsledku toho i zvýšením pohyblivosti segmentálního pohybu.

Byla studována rychlost *odpařování rozpouštědla* z roztoků MNC a DNC v rozsahu teplot 30 až 50°C. Zjistilo se, že při rychlosti odpařování v daných systémech se mohou uplatnit v oblasti nižších teplot dva typy mechanismů procesu.

Při prvním typu v počáteční časové periodě po rychlém odpaření rozpouštědla z povrchové vrstvy kapaliny dochází k vyrovnání jeho difuzního toku z vnitřního objemu vzorku k povrchu s rychlostí odpaření do koexistujícího volného objemu (vzduchu). Celkově na kinetické křivky vyjadřující hmotnost odpařovaného roztoku jako funkcí času, možno pohlížet stejně jako na jiné procesy s časovým zpožděním solidifikace. Rychlost odpaření rozpouštědla pro MNC závisí také molekulové hmotnosti polymeru, s rostoucí molekulovou hmotností klesá intenzita segmentálního pohybu a tím i schopnost tvorby volného objemu potřebného pro uplatnění markantního mechanismu transportu uvnitř vrstvy. Se zvyšující se teplotou, v oblasti nad bodem zvratu druhého řádu se dosahuje výrazné linearitě a stejné rychlosti odpařování pro všechny zkoumané vzorky.

Použité polymery – mononitrát a dinitrát celulózy – jsou charakterizovány *UV a FT - IR spektry*, které vykazují v prvním případě UV, souvisle široké pásy odpovídající (n, π^*) a (π, π^*) přechodům příslušných chromoforických struktur. V *IC* spektrech jsou zvláště charakteristické vibrační pády pro symetrické valenční kmity OH skupin v oblasti 2500 – 3600 cm^{-1} a antisymetrické valenční kmity -N=O nitroesterových skupin v oblasti 1650 a 1280 cm^{-1} .

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] BLAŽEJ, A; KOŠÍK, M, *Phytomass as a chemical raw material*, Ellis – Harwood, London, 1990.
- [2] MANABU, S. *Polymery pro lékařské využití*. Moskva: Medicína, 1981
- [3] GVI [online].[cit. 2010-02-15]. Přírodní polymery. Dostupné z WWW: <http://www.gvi.cz/files/chemie/mml.pdf>
- [4] *Encyklopedie Cojeco* [online].[cit. 2010-02-15]. Biopolymery. Dostupné z WWW: http://www.cojeco.cz/index.php?detail=1&id_desc=9904&s_lang=2&title=biopolymery
- [5] *Okro* [online].[cit. 2010-02-22]. Biopolymery. Dostupné z WWW: <http://www.orko.cz/Biologie%202010/Biopolymery09.ppt>
- [6] GVI [online].[cit. 2010-02-15]. Sacharidy. Dostupné z WWW: <http://www.gvi.cz/files/chemie/mml.pdf>
- [7] KÜRSCHNER, K. *Chemie dřeva*. Bratislava: Práca, 1952
- [8] totožné s citací [1]
- [9] LAPČÍK, L; MACHÁČKOVÁ a spol., A. *Celulóza. Její modifikace a její aplikační možnosti*. Literární studie ÚFMI FT, Synthesii a.s.Semtím. UTB Zlín 2001. 1-60 s
- [10] *Chemické listy* [online]. 2005 [cit. 2010-02-22]. Polysacharidy. Dostupné z WWW: <<http://www.orko.cz/Biologie%202010/Biopolymery09.ppt>>.
- [11] PIRKL, S. *Reologie a reometrie kapalin*. SKRIPTA UNIVERZITY PARDUBICE, Dostupné z WWW: <http://kf.upce.cz/st_literatura.html>.
- [12] *ČVUT Fakulta stavební* [online]. [cit. 2010-03-07]. Reologie. Dostupné z WWW: <http://departments.fsv.cvut.cz/k135/data/wp-upload/2008/05/reologie.pdf>
- [13] JARUŠEK, J. *Metody zkoumání polymerů*. Pardubice: VŠ chemicko - technická, 1984.
- [14] SCHÄTZ, M; VONDRÁČEK, P. *Zkoušení polymerů*. Praha: SNTL, 1979.
- [15] VIMMR, J. *Katedra mechaniky Plzeň* [online]. [cit. 2010-03-22]. Proudění. Dostupné z WWW: <<http://www.kme.zcu.cz/download/predmety/164-umm-10-vimmr.pdf>>
- [16] HALAGAČKA, L. *Fyzikální stránka* [online]. [cit. 2010-03-22]. Mechanika proudění. Dostupné z WWW: http://kolasinovydeti.euweb.cz/dwl/sem_halag.pdf
- [17] [online]. [cit. 2010-03-22]. Turbulentní proudění. Dostupné z

- WWW: <<http://www.techmania.cz>>.
- [18] MEISSNER, B; ZILVAR, V. *Fyzika polymerů: struktura a vlastnosti polymerů materiálu*. Praha: STNL/Alfa, 1987
- [19] *UFMI.FT.UTB : texty fyzika polymerů* [online]. [cit. 2010-03-22]. Tokové chování tavenin. Dostupné z WWW: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP_02.pdf
- [20] *Katedra mechaniky Plzeň* [online]. [cit. 2010-03-22]. Nenewtonské kapaliny. Dostupné z WWW: <http://www.kme.zcu.cz/granty/biofrvs/pdf/4-01FRVS-03.pdf>
- [21] *PŘÍRODNÍ FAKULTA : Uni. Karlova* [online]. [cit. 2010-03-23]. Optické metody. Dostupné z WWW: <http://web.natur.cuni.cz/~opekar/analchem/anchem14a.doc>
- [22] *VŠCHT* [online]. [cit. 2010-03-26]. Moderní analytické metody. Dostupné z WWW: http://www.vscht.cz/ktk/www_324/lab/texty/ana/A01.pdf
- [23] HLAVACOVA, L. *VŠB-TU* [online]. [cit. 2010-04-1]. Záření el., Dostupné z WWW: <http://if.vsb.cz/Kontakt/Hlavacova/elmg_zareni.doc>.
- [24] LAPČÍKOVÁ B., *Instrumentální metody strukturní analýzy*; studijní materiály UTB FT, Zlín
- [25] *Jiráskovo gymnázium* [online]. [cit. 2010-04-03]. Instrumentální analytické metody. Dostupné z WWW: <25. <http://chemie.gymnachod.cz/sm4/anchem6.doc>
- [26] OTYEPKA, M. *FCH USPOL* [online]. [cit. 2010-03-22]. UV-VIS. Dostupné z WWW: <http://fch.upol.cz/vyzkum/srozum/pocitacovach.pdf>
- [27] *SheffieldHallamUniversity* [online]. 2008 [cit. 2010-04-03]. UV-VIS Absorption. Dostupné z WWW: <http://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/molspec/uvvisab1.htm>
- [28] KLOUDA, P. *Moderní analytické metody*. Ostrava: 2003. ISBN 80-86369-07-2
- [29] MÍKA, KOHOUT, NERUŠIL. *Vurv* [online]. [cit. 2010-03-23]. Spektroskopie v blízké infračervené oblasti. Dostupné z WWW: <<http://www.vurv.cz/files/Publications/ISBN978-80-87011-53-9.pdf>>. ISBN 978-80-87011-53-9
- [30] ČAJKA, T. *VŠCHT* [online]. [cit. 2010-04-04]. Spektrometrické metody. Dostupné z WWW: http://web.vscht.cz/cajkat/doc/tutorials/ANP_seminar_06.pdf
- [31] *VŠCHT* [online]. [cit. 2010-04-04]. Spektrometrické analýza. Dostupné z WWW:<www.vscht.cz/lam/new/SpAnal-2.pdf>
- [32] VIKOVÁ, M. *FT -TU Liberec* [online]. 2008 [cit. 2010-04-02]. Záření. Dostupné z WWW:

- http://www.ft.tul.cz/depart/ktc/sylaby/Textilni_Fyzika/2.%20Z%C3%A1%C5%99en%C3%AD%20II.pdf
- [33] KLUČÁKOVÁ, M. *FCH - VUT Brno* [online]. 2008 [cit. 2010-05-01]. FT-IR SPEKTROSKOPIE. Dostupné z WWW:
<<http://www.fch.vutbr.cz/HOME/KLUCAKOVA/NAVODIC.DOC>>
- [34] *Lach-ner* [online]. [cit. 2010-04-12]. Methylglykol. Dostupné z WWW:
<http://www.lach-ner.com/methylglykol-c-1000-ml/d-71766/>
- [35] *Chromatografické fórum HPLC* [online]. 2008 [cit. 2010-04-12]. Vlastnosti rozpouštědel. Dostupné z WWW: http://www.hplc.cz/Tabs/1_solvents.htm
- [36] ŠIMEK, L; HRNČIŘÍK, J. *Fyzikální chemie II*. UTB Zlín: VŠ FT, učební texty, 2004
- [37] BÍNA, J.a spol. *Malá encyklopedie chemie*. český překlad. Praha: SNTL, 1976. 644 – 645s
- [38] SCHULZ. J, *Viskositätsmessungen an Hochpolymeren*, Verlag W. Kohlhamer GmbH, Stuttgart, 1972.
- [39] SCHULZ J, PIPLÁN H., *Monatshefte fur Chemie*: 1963. 94, 859, s
- [40] MARK J,NGAI K.,GRAESSLEY W.,MANDELKERN L., SAMULSKI E., KLENIV J., WIDNALL G.: *Physical Properties of polymers*, Cambridg Univ.Press, Cambridg 2004, kap. 1-5
- [41] Fotografie pořízená (mnou) v laboratořích koloidní chemie.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

τ	tečné (smykové) napětí
γ	smykové deformace
η	dynamická viskozita
A	konstanta v Arrheniova rovnici
R	univerzální plynová konstanta
T	absolutní teplota
E_a	aktivační energie toku
D	rychlostní gradient
$\dot{\gamma}_{xy}$	smyková rychlost
V	objem kapaliny
t	čas
Δp	úbytkem tlaku
L	délka trubice
R	poloměr
η_z	zdánlivá viskozita
UV	ultrafialová oblast
VIS	viditelná oblast
FT – IR	infračervená spektroskopie
c	rychlost ve vakuu,
E	energie fotonu
h	Plankova konstanta
ν	frekvence elektromagnetického záření
$\tilde{\nu}$	vlnčet

λ	vlnová délka
$\epsilon_{\max}, \epsilon$	molární absorpční koeficient
λ_{\max}	vlnová délka v maximu
σ, π, n	molekulové orbitaly
T	transmitace
A	absorbance
α	absorptance
Φ_0	dopadající (vstupující) zářivý tok
Φ	prošlý zářivý tok
Φ_{ABS}	absorbovaný zářivý tok
l	tloušťka absorbující vrstvy
MNC	mononitrocelulóza
DNC	dinitrocelulóza
NC	nitrocelulóza
M	molární hmotnost
m_0	počáteční hmotnost
t_0	počáteční čas
η_{rel}	relativní viskozita
η_0	viskozita rozpouštědla
η_{SP}	specifická viskozita
η_{RED}	redukovaná viskozita
$[\eta]$	limitní viskozitní číslo
K, a	konstanty Mark – Houwinkovy rovnice
k_H	Hugginsova konstanta

S_H	směrnice přímky
k_K	Krameriova konstanta
k_{SB}	konstanta podle Schulze – Blashkeho

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1. Strukturní vzorec celulózy [8].....</i>	16
<i>Obr. 2. uspořádání celulóзовých makromolekul v mikrofibrilách [8].....</i>	17
<i>Obr. 3. Laminární proudění reálné tekutiny [16].....</i>	21
<i>Obr. 4. Turbulentní proudění reálné tekutiny [17].....</i>	21
<i>Obr. 5. Model reologického chování během smykového namáhání. [19].....</i>	24
<i>Obr. 6. Viskozita v závislosti na smykovém napětí a čase [19].....</i>	24
<i>Obr. 7. Tokové křivky (reogramy) kapalných látek [20].....</i>	26
<i>Obr. 8. Skleněné kapilární viskozimetry [13].....</i>	29
<i>Obr. 9. Elektromagnetické spektrum [25].....</i>	32
<i>Obr. 10. Příklad emisního čárového spektra atomu vodíku „H^c. [26].....</i>	34
<i>Obr. 11. Energetické přechody elektronů. [27].....</i>	35
<i>Obr. 12. Průchod světla přes kyvetu se vzorkem. [30].....</i>	39
<i>Obr. 13. Stanovení limitního viskozitního čísla. [36].....</i>	49
<i>Obr. 14. Spektrometr ThermoSpetronic – Heliosa [41].....</i>	50
<i>Obr. 15. Závislost absorpance A na vlnové délce λ UV – VIS spektra MNC (A15) při teplotách 30 - 50 °C.....</i>	52
<i>Obr. 16. Závislost absorpance A na vlnové délce λ UV – VIS spektra MNC (A23) při teplotách 30 - 50 °C.....</i>	52
<i>Obr. 17. Závislost absorpance A na vlnové délce λ UV – VIS spektra MNC (A33) při teplotách 30 - 50 °C.....</i>	53
<i>Obr. 18. Závislost absorpance A na vlnové délce λ UV – VIS spektra DNC (E9) při teplotách 30 - 50 °C.....</i>	54
<i>Obr. 19. Závislost absorpance A na vlnové délce λ UV – VIS spektra DNC (E24) při teplotách 30 - 50 °C.....</i>	55
<i>Obr. 20. Závislost absorpance A na vlnové délce λ UV – VIS spektra DNC (E27) při teplotách 30 - 50 °C.....</i>	55
<i>Obr. 21. Závislost absorpance A na vlnové délce λ UV – VIS spektra DNC (E34) při teplotách 30 - 50 °C.....</i>	56
<i>Obr. 22. FT – IR spektrum filmu MNC (A23) a DNC (E27), závislost absorpance na vlnočtu.....</i>	57
<i>Obr. 23. Závislost viskozity na koncentraci roztoku MNC v 2- methoxyethanolu.....</i>	62

<i>Obr. 24. Závislost viskozity na koncentraci roztoku DNC v 2- methoxyethanolu</i>	<i>62</i>
<i>Obr. 25. Závislost hmotnostního úbytku (m) na čase (t) MNC při 30°C</i>	<i>63</i>
<i>Obr. 26. Závislost hmotnostního úbytku (m) na čase (t) MNC při 40°C</i>	<i>64</i>
<i>Obr. 27. Závislost hmotnostního úbytku (m) na čase (t) MNC při 50°C</i>	<i>64</i>
<i>Obr. 28. Závislost hmotnostního úbytku (m) na čase (t) DNC při 30°C</i>	<i>66</i>
<i>Obr. 29. Závislost hmotnostního úbytku (m) na čase (t) DNC při 40°C</i>	<i>66</i>
<i>Obr. 30. Závislost hmotnostního úbytku (m) na čase (t) DNC při 50°C</i>	<i>67</i>

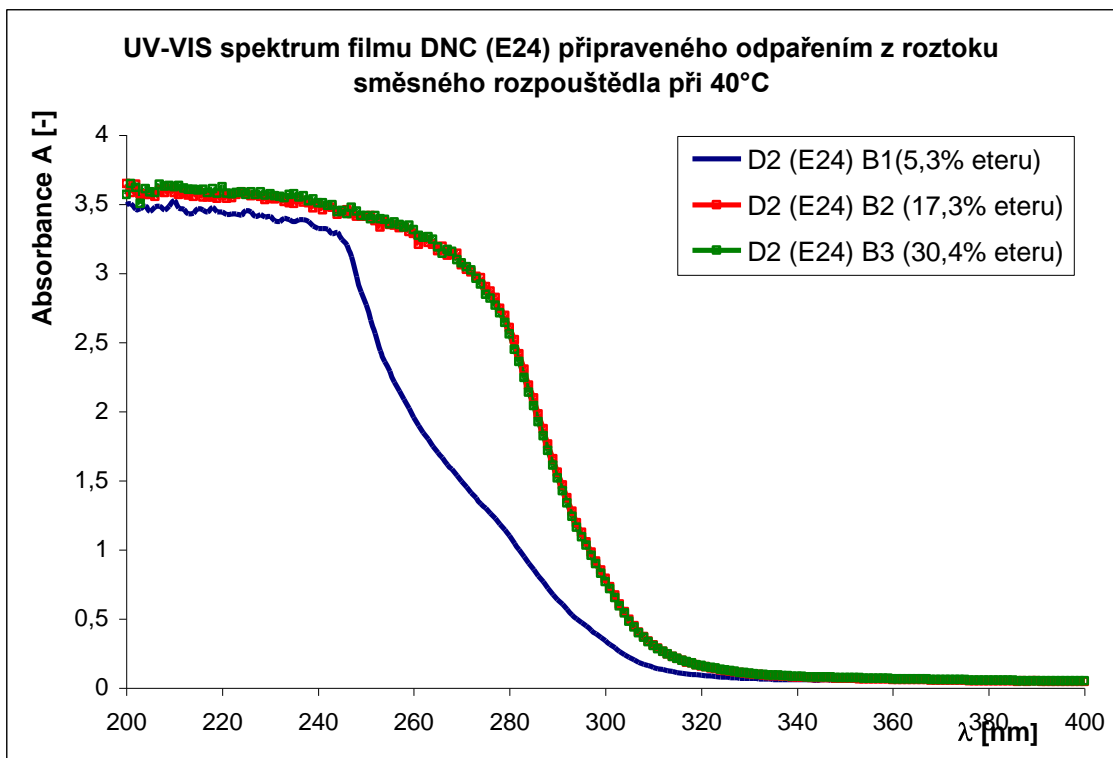
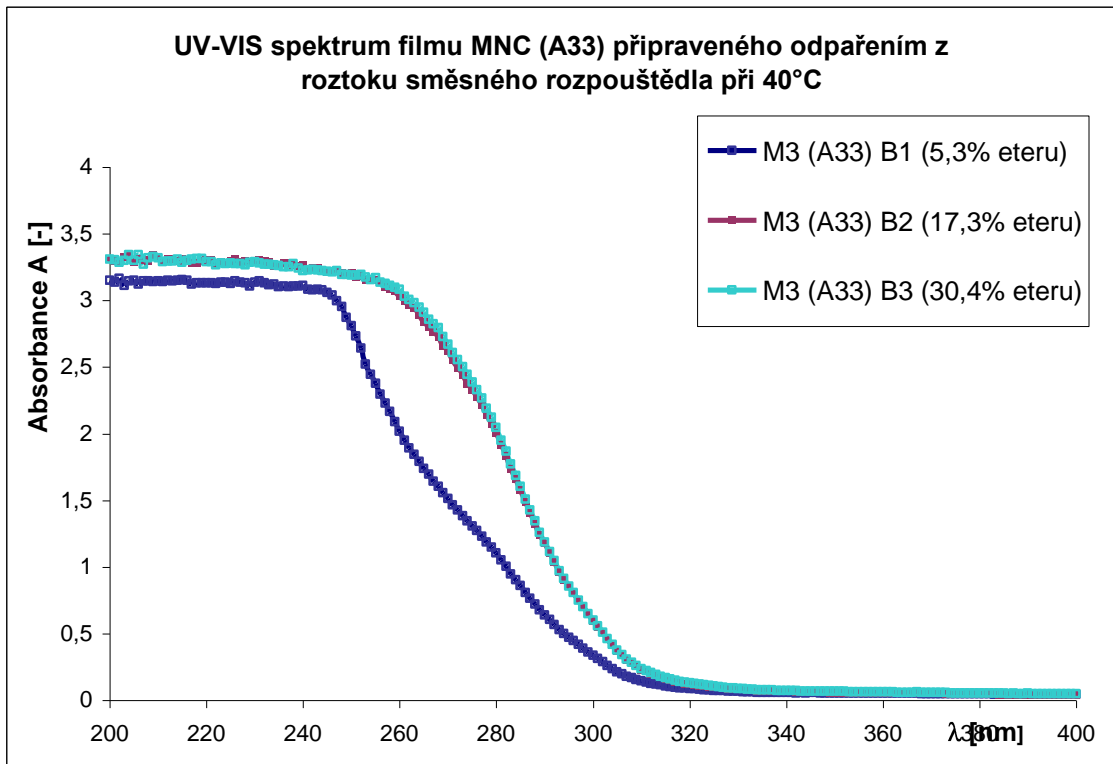
SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1. Schéma doplňkových barev [25].....</i>	<i>33</i>
<i>Tab. 2. Naměřené hodnoty pro stanovení viskozity MNC v 2-methoxyethanolu.....</i>	<i>60</i>
<i>Tab. 3. Naměřené hodnoty pro stanovení viskozity DNC v 2-methoxyethanolu</i>	<i>60</i>

SEZNAM PŘÍLOH

- PI** UV – VIS SPEKTRA FILMŮ VYBRANÝCH NC Z ROZTOKŮ SMĚSÍ
ROZPOUŠTĚDĚL 2 – METHOXYETHANOL S ETANOLEM
- PII** TLOUŠŤKY FILMŮ VZNIKLÝCH ODPAŘENÍM ROZPOUŠTĚDEL

**PŘÍLOHA P I: UV – VIS SPEKTRA FILMŮ VYBRANÝCH NC Z ROZTOKŮ
SMĚSÍ ROZPOUŠTĚDĚL 2 – METHOXYETHANOL S ETANOLEM**



Příloha P II: TLOUŠTKY FILMŮ VZNIKLYCH ODPAŘENÍM ROZPOUŠTĚDEL

Tab. I. Tloušťky filmů DNC vzniklých odpařením rozpouštědla 2 – methoxyethanolu při 30, 40, 50°C

č.m.	DNC – 1 (E9)			DNC – 2 (E24)			DNC – 3 (E27)			DNC – 4 (E34)		
	30°C	40°C	50°C	30°C	40°C	50°C	30°C	40°C	50°C	30°C	40°C	50°C
1.	0,287	0,229	0,246	0,250	0,114	0,153	0,211	0,138	0,289	0,088	0,193	0,300
2.	0,277	0,248	0,231	0,231	0,140	0,164	0,227	0,176	0,240	0,080	0,171	0,295
3.	0,272	0,228	0,250	0,192	0,128	0,157	0,227	0,190	0,285	0,186	0,179	0,295
4.	0,273	0,219	0,228	0,195	0,119	0,147	0,159	0,200	0,237	0,108	0,178	0,275
5.	0,269	0,170	0,251	0,197	0,122	0,136	0,140	0,173	0,148	0,077	0,204	0,237
6.	0,249	0,245	0,235	0,243	0,122	0,155	0,155	0,161	0,154	0,198	0,168	0,200
7.	0,249	0,239	0,227	0,190	0,121	0,162	0,158	0,165	0,155	0,200	0,171	0,266
8.	0,280	0,240	0,227	0,184	0,142	0,155	0,206	0,203	0,156	0,088	0,173	0,221
9.	0,282	0,234	0,251	0,184	0,126	0,155	0,207	0,191	0,140	0,076	0,159	0,135
10.	0,275	0,154	0,231	0,161	0,125	0,150	0,183	0,155	0,273	0,265	0,171	0,135
průměr	<i>0,271</i>	<i>0,221</i>	<i>0,238</i>	<i>0,203</i>	<i>0,126</i>	<i>0,153</i>	<i>0,187</i>	<i>0,175</i>	<i>0,208</i>	<i>0,137</i>	<i>0,177</i>	<i>0,236</i>
smodch	<i>0,013</i>	<i>0,032</i>	<i>0,011</i>	<i>0,029</i>	<i>0,009</i>	<i>0,008</i>	<i>0,032</i>	<i>0,021</i>	<i>0,063</i>	<i>0,069</i>	<i>0,013</i>	<i>0,063</i>

Tab. II. Tloušťky filmů MNC vzniklých odpařením rozpouštědla 2 – methoxyethanolu při 30, 40, 50°C

č.m.	MNC- 1 (A15)			MNC – 2 (A23)			MNC – 3 (A33)		
	30°C	40°C	50°C	30°C	40°C	50°C	30°C	40°C	50°C
1.	0,156	0,196	0,186	0,132	0,137	0,191	0,082	0,113	0,161
2.	0,154	0,197	0,191	0,103	0,166	0,189	0,109	0,081	0,121
3.	0,131	0,202	0,180	0,096	0,156	0,188	0,094	0,101	0,138
4.	0,185	0,268	0,183	0,104	0,138	0,187	0,090	0,143	0,157
5.	0,165	0,212	0,180	0,133	0,134	0,185	0,115	0,181	0,145
6.	0,117	0,209	0,177	0,100	0,096	0,193	0,146	0,188	0,147
7.	0,140	0,211	0,178	0,075	0,135	0,196	0,124	0,182	0,139
8.	0,100	0,189	0,174	0,092	0,136	0,191	0,121	0,218	0,141
9.	0,137	0,269	0,168	0,078	0,150	0,195	0,084	0,076	0,135
10.	0,154	0,202	0,182	0,078	0,151	0,186	0,079	0,116	0,140
průměr	<i>0,144</i>	<i>0,216</i>	<i>0,180</i>	<i>0,099</i>	<i>0,140</i>	<i>0,190</i>	<i>0,104</i>	<i>0,140</i>	<i>0,142</i>
smodch	<i>0,024</i>	<i>0,029</i>	<i>0,006</i>	<i>0,021</i>	<i>0,019</i>	<i>0,004</i>	<i>0,022</i>	<i>0,050</i>	<i>0,011</i>

Tab. III. Tloušťky filmů vybraných MNC a DNC vzniklých odpařením směsného rozpouštědla při 40 °C

č.m.	MNC- 3 (A33)				DNC – 2 (E24)		
	<i>B1</i>	<i>B2</i>	<i>B3</i>		<i>B1</i>	<i>B2</i>	<i>B3</i>
1.	0,069	0,160	0,103		0,084	0,158	0,148
2.	0,066	0,159	0,100		0,103	0,155	0,155
3.	0,069	0,117	0,091		0,129	0,132	0,171
4.	0,068	0,145	0,096		0,074	0,153	0,160
5.	0,079	0,164	0,083		0,064	0,150	0,147
6.	0,072	0,170	0,069		0,126	0,149	0,156
7.	0,069	0,121	0,110		0,125	0,203	0,150
8.	0,072	0,060	0,096		0,140	0,141	0,150
9.	0,063	0,055	0,097		0,100	0,234	0,146
10.	0,069	0,093	0,143		0,068	0,144	0,148
průměr	<i>0,070</i>	<i>0,124</i>	<i>0,099</i>		<i>0,101</i>	<i>0,162</i>	<i>0,153</i>
smodch	<i>0,004</i>	<i>0,043</i>	<i>0,019</i>		<i>0,028</i>	<i>0,032</i>	<i>0,008</i>