

# **Vliv mikro a makrostrukturních změn na tokové vlastnosti roztoků polysacharidů.**

Jakub Matůšů

---

Bakalářská práce  
2011



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav fyziky a mater. inženýrství

akademický rok: 2010/2011

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jakub MATUŠŮ**

Osobní číslo: **T080181**

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

Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**

Téma práce: **Vliv mikro a makrostrukturních změn na tokové vlastnosti roztoků polysacharidů.**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracovat literární rešerši na téma mikro a makrostrukturní změny v biopolymerních roztocích vyvolané smykovým namáháním, tokové křivky kapalin, tixotropní chování.
2. Připravit podmínky pro provedení viskozitních měření s roztoky hydroxyethyl celulózy (příprava roztoků, jejich stabilita, atd.).
3. Provést základní experimenty s měřením teplotní závislosti viskozity připravených roztoků hydroxyethyl celulózy. Zkoumat vliv teploty rozpouštění, šířky distribuce molekulových hmotností a molekulových hmotností samotných.
4. Vyhodnotit vliv výše zmíněných parametrů na chování roztoků celulózy za toku.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. Shaw D. J.: Introduction to colloid and surface chemistry. Butterworth-Heinemann, Oxford 1992.
2. Raab M.: Materiály a člověk. Encyklopedický dům, Praha 1999.
3. Painter P.C., Coleman M.M.: Fundamentals of polymer science. Technomic Publishing Company, Lancaster PE 1997.
4. Barnes H.A., Hutton J.F., Walters K.: An introduction to rheology. Elsevier Science, Amsterdam 1993.
5. Shaw T., MacKnight W.J.: Introduction to polymer viscoelasticity. John Wiley and Sons, Hoboken NJ 2005.
6. Macosco W.: Rheology ? principles, measurements and applications. Wiley-VCH, Chichester 1994.
7. Hon D.N., Shiraishi N.: Wood and cellulosic chemistry. Marcel Dekker, Basel 2001.
8. Fyzika polymerů, UFMI, projekt OPVK, dostupné z ufmi.ft.utb.cz.
9. Strobl G.: The physics of polymers. Springer-Verlag, Berlin 2007.
10. Chanda M., Roy S.K.: Plastics ? fundamentals, properties and testing. CRC Press, Boca Raton 2009.

Vedoucí bakalářské práce:

**Ing. Petr Smolka, Ph.D.**

Ústav fyziky a mater. inženýrství

Datum zadání bakalářské práce:

**14. února 2011**

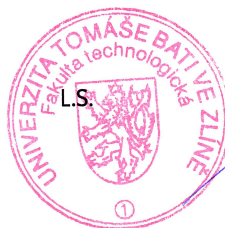
Termín odevzdání bakalářské práce:

**30. května 2011**

Ve Zlíně dne 14. února 2011



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.  
*děkan*



Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

Příjmení a jméno: Matušů Jakub

Obor: Chemie a technologie materiálů

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně 26.5.2011



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

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

(2) *Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k 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.*

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

(3) *Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, 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 vzdělávacímu zařízení (školní dílo).*

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

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

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

(3) *Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku 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 přihledne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.*

## **ABSTRAKT**

Byl studován vliv molekulové hmotnosti a tepelné historie přípravy vodných roztoků 2-hydroxyethyl celulózy na tokové vlastnosti systému. Byl zjištěn výrazný vliv tepelné historie na hodnotu dynamické viskozity vodného roztoku 2-HEC a značné odlišnosti v chování systémů s rozdílnou molekulovou hmotností.

Klíčová slova:

Hydroxyethyl celulóza, tokové vlastnosti, viskozita, tepelná historie

## **ABSTRACT**

The effect of molecular weight and thermal history of 2-HEC aqueous solutions preparation on the rheological properties of the liquid system was studied. Profound effect of thermal history of the solution on the dynamic viscosity value was discovered. Also significant difference in the behaviour of systems with different molecular weight was observed.

Keywords:

Hydroxyethyl cellulose, rheological properties, viscosity, thermal history

Rád bych poděkoval zejména svému vedoucímu bakalářské práce Ing. Petru Smolkovi Ph.D. za vedení, podporu a mnoho cenných rad a za čas, který obětoval ve prospěch této práce. V neposlední řadě bych také rád poděkoval své rodině, přátelům a známým za morální i finanční podporu při studiu.

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>11</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>12</b>
<b>1 BIOPOLYMERY</b> .....	<b>13</b>
1.1 MONOSACHARIDY.....	13
1.2 POLYSACHARIDY .....	13
1.2.1 Celulóza.....	14
1.2.1.1 Estery celulózy .....	14
1.2.1.2 Étery celulózy.....	15
<b>2 CHOVÁNÍ MAKROMOLEKUL V ROZTOKU</b> .....	<b>16</b>
2.1 MAKROMOLEKULY .....	16
2.2 MOLÁRNÍ HMOTNOST.....	17
2.3 DISTRIBUČNÍ FUNKCE.....	18
2.4 CHEMICKÉ VAZBY.....	18
2.4.1 Primární vazby.....	18
2.4.2 Mezmolekulární síly a kohezní energie .....	18
2.5 TVAR MOLEKUL .....	19
2.6 STRUKTURA POLYMERŮ .....	19
2.6.1 Molekulární struktura polymerů .....	19
2.6.1.1 Konfigurace řetězce.....	19
2.6.1.2 Stérická izomerie.....	20
2.6.1.3 Konformace amorfních polymerů .....	20
2.6.1.4 Konformace v krystalickém stavu .....	21
2.6.2 Nadmolekulární struktura - morfologie .....	21
2.6.2.1 Stav amorfní .....	21
2.6.2.2 Stav krystalický .....	22
2.6.3 Tepelné chování polymerů.....	23
2.6.3.1 Amorfní polymery .....	23
2.6.3.2 Krystalické polymery.....	24
2.7 ROZTOKY POLYMERŮ.....	25
2.7.1 Směšovací Gibbsova energie v polymerních roztocích .....	25
2.7.2 Flory-Hugginsův interakční parametr $\chi$ .....	26
2.7.3 Rozdělení rozpouštědel.....	26
2.7.3.1 Rozpouštědla dobrá.....	26
2.7.3.2 Rozpouštědla špatná.....	26
2.7.3.3 Ideální neboli „theta“ ( $\theta$ ) rozpouštědla.....	27
<b>3 CHOVÁNÍ MAKROMOLEKUL NA FÁZOVÉM ROZHRANÍ</b> .....	<b>28</b>
3.1 FÁZOVÁ ROZHRANÍ.....	28
3.2 FÁZOVÁ ROZHRANÍ Z MOLEKULÁRNÍHO HLEDISKA .....	28
3.2.1 Mezimolekulární interakce .....	29
3.2.2 Molekula ve fázovém rozhraní .....	29



3.2.3	Pohyb molekul ve fázovém rozhraní .....	29
<b>4</b>	<b>VISKOZITA.....</b>	<b>30</b>
4.1	VISKOZITA OBECNĚ.....	30
4.1.1	Rozdělení kapalin .....	31
4.1.2	Elastické chování .....	31
4.1.3	Viskózní chování .....	32
4.1.4	Viskoelastické chování .....	34
4.2	TOKOVÉ VLASTNOSTI POLYMERŮ.....	34
4.3	REOLOGICKÉ MODEL Y .....	35
4.3.1	Kelvinův model .....	36
4.3.2	Maxwellův model .....	36
4.3.3	Tuckettův model .....	37
4.4	VISKOZITA ROZTOKŮ POLYMERŮ .....	38
4.5	VISKOZITA VODNÝCH ROZTOKŮ POLYMERŮ.....	40
4.6	FAKTORY MAJÍCÍ VLIV NA VELIKOST VISKOZITY .....	41
4.6.1	Teplotní závislost viskozity .....	41
4.6.2	Závislost viskozity na molekulové hmotnosti .....	41
4.6.3	Vliv tlaku .....	42
4.6.4	Závislost viskozity na koncentraci.....	42
4.6.5	Závislost viskozity na čase .....	43
4.7	TIXOTROPIE .....	43
4.8	VISKOZIMETRE.....	44
4.8.1	Měření viskozity v kapilárních viskozimetrech.....	44
4.8.2	Měření v rotačních viskozimetrech .....	46
4.8.3	Měření rychlosti pádu kuličky .....	47
<b>II</b>	<b>PRAKTICKÁ ČÁST .....</b>	<b>48</b>
<b>5</b>	<b>MĚŘENÍ.....</b>	<b>49</b>
5.1	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE.....	49
5.2	PŘÍPRAVA ROZTOKŮ .....	49
5.2.1	Příprava skla .....	49
5.2.2	Příprava roztoků .....	49
5.3	METODA MĚŘENÍ .....	50
5.3.1	Měřicí zařízení .....	50
5.3.2	Způsob měření .....	50
5.4	ZPŮSOB VÝPOČTU .....	50
5.5	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	51
	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>64</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>	<b>65</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....</b>	<b>68</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ.....</b>	<b>72</b>

<b>SEZNAM TABULEK .....</b>	<b>74</b>
-----------------------------	-----------

## ÚVOD

Systémy založené na vodných roztocích polysacharidů nacházejí široké uplatnění v různých odvětvích lidské činnosti, např. v průmyslu barev a laků, při tvorbě dočasných ochranných filmů, v medicínských aplikacích, v potravinářském průmyslu a dalších. Jedná se o systémy vykazující poměrně komplexní chování. Při konkrétní aplikaci je nutno brát v potaz vlastnosti samotného systému, tedy chemické složení, konfiguraci a konformaci polymerních řetězců, střední molekulovou hmotnost, distribuci molekulových hmotností, tepelnou historii přípravy systémů atd. Neméně důležité je také chování daného systému při zpracování – reologické vlastnosti, jejich teplotní závislost, odolnost proti mikrobiálnímu napadení ...

Cílem této práce je prostudovat vliv struktury derivátu celulózy, konkrétně 2-hydroxyethyl celulózy, na reologické vlastnosti vodného roztoku této látky. Budou sledovány polymery s různou molekulovou hmotností a také systémy připravené rozpouštěním polymeru ve vodném prostředí za různých teplot. Tokové vlastnosti budou posuzovány pomocí viskozitních měření na Ubbelohdeho viskozimetru.

Výstupy z této práce by měly pomoci při tvorbě systému schopných samoorganizace na fázových rozhraních a usnadnit tak pochopení jevů studovaných dříve [1, 2, 3]

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 BIOPOLYMERY

Jsou tvořeny živými organismy, což je nepodstatnější odlišnost od klasických polymerů, přičemž polymery i biopolymery jsou složeny ze základních opakujících se jednotek tzv. monomerů, jenž vznikají kondenzací a spojením kovalentní vazbou. Podle struktury se biopolymery dělí na pravidelné, v jejichž řetězci se pravidelně opakují jeden či dva monomery a nepravidelné, v nichž je velký počet různých monomerů uspořádán v řetězci náhodně, nepravidelně. Mezi biopolymery, jejichž monomery jsou pravidelně uspořádány, patří sacharidy a mezi nepravidelné polypeptidy, jenž jsou složeny z dvaceti různých aminokyselin a nukleové kyseliny, která je složena ze čtyř různých nukleotidů. Biopolymery mají mnohem jednodušší a většinou nahodilou strukturu.

### 1.1 Monosacharidy

Monosacharidy patří mezi sacharidy, pro které je charakteristické, že se nedají štěpit na jednodušší celky a jsou monomerním složitejších sacharidů, oligosacharidů a polysacharidů. Z hlediska chemického jsou monosacharidy polyhydroxyderiváty karbonylových sloučenin a to aldehydů nebo ketonů. Monosacharidy dělíme na aldózy, ketózy, triózy, tetrózy, pentózy, hexózy a heptózy v závislosti na počtu uhlíků. Základním monosacharidem je glukóza, vznikající při fotosyntéze.

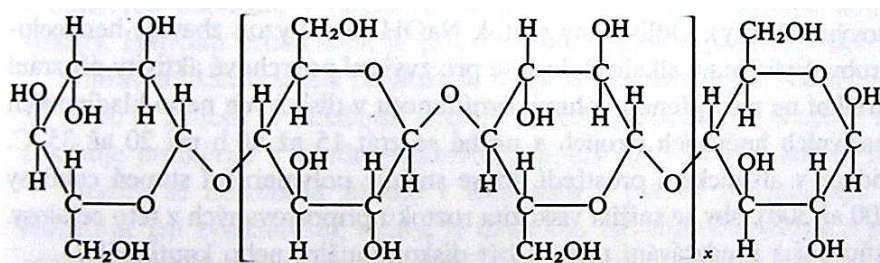
### 1.2 Polysacharidy

Jejich základními stavebními jednotkami jsou monosacharidy, které jsou vzájemně propojeny glykosidickou vazbou, čímž vzniká řetězec monosacharidových jednotek. Podle počtu monosacharidových jednotek rozeznáváme oligosacharidy s dvěma až deseti jednotkami a polysacharidy, mající více než deset základních jednotek. Monosacharidové jednotky tvořící řetězec polysacharidu jednoho druhu nazýváme homopolysacharidem. Heteropolysacharid jej nazýváme, je-li řetězec tvořen odlišnými sacharidovými jednotkami. Dále je ještě dělíme na lineární a větvené, přičemž nejdůležitějším lineárním polysacharidem je celulóza, větvený polysacharid je např. glykogen. Mezi polysacharidy rostlinného původu můžeme zařadit celulózu, škrob, inulin, pektiny a kyselinu alginovou. Polysacharidy živočišného původu jsou např. glykogen, chitin, kyselina hyaluronová, heparin a bakteriální polysacha-

ridy. Polysacharidy jsou obecně amorfni, málo reaktivní a ve vodě jsou téměř nerozpustné. [8, 22]

### 1.2.1 Celulóza

Nejrozšířenější vysokomolekulární látka, tvořící zhruba třetinu rostlinstva. Je to polysacharid, lineární biopolymer, nacházející se v buněčných stěnách rostlin, přičemž jeho makromolekuly jsou složeny z  $\beta$ -glukózových základních stavebních jednotek. V její struktuře se opakují tzv. celobiózové jednotky, které se skládají z  $\beta$ -D-glukózy a z D-glukózy.



Obrázek 1 – Stechiometrický vzorec celulózy [5]

Jen čistá celulóza je složena pouze z celobiózových článků, protože reálně celulóza obsahuje relativně veliké množství jiných sloučenin, ať již příměsí nebo prvky vázané přímo v molekule. Celulóza je tvořena asi pětiset nerozvětvenými řetězci D-glukosy, přičemž nevětvené řetězce celulózy vytváří v buněčných stěnách rostlin tzv. mikrofibrily, velmi pevná vlákna poskládaná z velkého množství molekul celulózy pospojovaných vodíkovými můstky. [5]

#### 1.2.1.1 Estery celulózy

Vznikají reakcí organických nebo anorganických kyselin s celulórou za přítomnosti silné minerální kyseliny. Nejpoužívanější a nejvýznamnější deriváty celulózy z hlediska využití v oblasti plastických hmot, a proto jich je také největší množství. Mezi nejvýznamnější a nejnámější patří nitrát celulózy (CN), acetát celulózy (CA) a acetobutyrát celulózy (CAB).

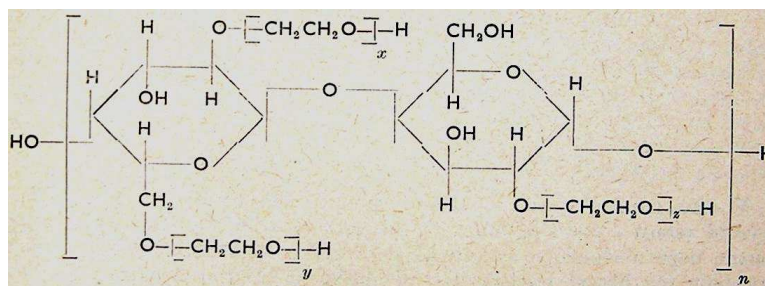
### 1.2.1.2 Étery celulózy

Všeobecně jsou étery celulózy stářejší než estery, protože nedochází k naprostému rozštěpení řetězce makromolekuly, díky pevné éterové vazbě, která nehydrolyzuje ani v relativně velmi kyselém prostředí. Vznikají reakcí alkaliceleulózy s alkylačním činidlem (např. alkylhalogenid). Pouze etylcelulóza nebo benzylcelulóza se zpracovává na tvárné, plastické hmoty. Jsou rozpustné v polárních i nepolárních rozpouštědlech podle stupně substituce a druhu substituentu. Étery celulózy dělíme na ty, které můžeme zpracovávat na plastické hmoty a na vodorozpustné, mezi které patří metylcelulóza, karboxymethylcelulóza a hydroxyetylcelulóza (HEC). [6, 22]



Obrázek 2 – Reakce vedoucí ke vzniku karboxymethylcelulózy [6]

HEC je vodorozpustný polymer, jehož chemický název je 2-hydroxyetyl éter etylcelulóza. Výsledná tzv. alkaliceleulóza vzniká účinkem etylenoxidu popřípadě etylenchloridu a narozdíl od ostatních vodorozpustných étherů, se při výrobě HEC vytváří polyetylenoxidové řetězce díky reagujícímu etylenoxidu, který se aduje jak na volné hydroxyly celulózy, tak i na hydroxyly ostatních substituentů.



Obrázek 3 – Stechiometrický vzorec hydroxyetyl celulózy [6]

Proměnné  $x$  a  $y$  ve vzorci jsou polymerační stupně etylenoxidu, který nabývá hodnot od jedné do čtyř a  $n$  udává polymerační stupeň celé HEC. [6, 7, 22]

## 2 CHOVÁNÍ MAKROMOLEKUL V ROZTOKU

Makromolekuly, vzájemné interakce a jejich uspořádání v řetězcích s různými konformacemi ovlivňují chování a vlastnosti polymerů či roztoků při namáhání.

### 2.1 Makromolekuly

Extrémně velké molekuly, které jsou základními stavebními jednotkami polymerů, obsahují velké množství atomů, přičemž daný systém obsahuje mnoho opakujících se částí, merů, které se jsou ve velkém počtu spojeny v makromolekulu, přičemž mer je zbytek z výchozí molekuly, která se spojuje v monomer. Látka spojená malým množstvím merů se nazývá oligomer a látka vytvořená s mnoha spojených merů je polymer. Makromolekuly lze vytvořit také synteticky chemickými reakcemi (polyadice, polykondenzace) látek především z ropy, kdy vznikají plasty (polyolefiny, polyamidy, polyvinylchlorid, polystyren, atd.). Relativní molekulová hmotnost jedné makromolekuly je obvykle větší než  $10^4$ . Polymerační stupeň  $\bar{P}$  poté udává počet merů, tedy základních stavebních jednotek v jednotlivém řetězci, který podléhá statistickému rozdělení vlivem nerovnoměrnému složení řetězce a uvádí jeho střední hodnota.

$$\bar{M} = \bar{P} \cdot M_0 \quad (1)$$

$\bar{M}$  je průměrná střední hodnota molekulové hmotnosti a  $M_0$  je molární hmotnost monomeru.

Pravidelně opakující se mery vytváří chemickou perioditu, avšak tyto základní stavební jednotky mohou být též vůči sobě různě pootočený, a proto rozeznáváme perioditu identity, která ukazuje, jak se z geometrického hlediska opakuje daný mer. Polymery, které mají tuto schopnost se mohou skládat pravidelně v prostoru vedle sebe a tak vytvářet nadmolekulární strukturu. Makromolekuly zaujímají různé polohy (konformaci) v prostoru a tím vzniká řetězová struktura, ve které jsou základní strukturní jednotky spojeny chemickými vazbami – iontovými, kovalentními, koordinačními popřípadě kovovými. Tyto řetězce mohou být lineární, rozvětvené či zesíťované, přičemž na prostorovém uspořádání makromolekul v řetězci jsou značně závislé vlastnosti makromolekulárních látek.



Pokud se v polymeru nachází dva druhy jednotek (monomerů, - A - a - B -) hovoříme v tomto případě o kopolymerech, které mohou nabývat třech různých uspořádání: statistický, alternující a sledový.

Pokud polymer obsahuje trojfunkční jednotku (jednotku, která je schopna se vázat třemi vazbami) vzniká kopolymer roubovaný. [11, 12, 18, 24]

## 2.2 Molární hmotnost

Fyzikální veličina, udávající hmotnost jednoho molu látky, neboli hmotnost látkového množství látky. Stejně jako prostorové uspořádání strukturních jednotek v řetězci, tak i molární hmotnost značně ovlivňuje mechanické vlastnosti daného polymeru. Je to střední hodnota, protože molární hmotnost stejně jako polymerační stupeň podléhá statistickému rozdělení, díky různosti jednotlivých řetězců a jejich délce v polymeru. Průměrná střední molární hmotnost se značí  $\overline{M}$  a díky metodě určení (projevu polydisperzity) hovoříme o molární hmotnosti  $M$  [kg/mol] a relativní molekulové hmotnosti  $M_r$ , vyjadřující násobek  $1/12$   $^{12}\text{C}$  a je bezrozměrná, popřípadě se uvádí v Daltonech. Pokud zvolenou měřicí metodou sledujeme vliv počet řetězců na měřenou veličinu v dané látce měříme číselný průměr molární hmotnosti  $\overline{M}_n$ .

Pokud je metoda založena na sledování vlivu hmotnosti řetězců na měřenou veličinu v látce, jedná se o hmotnostní průměr molární hmotnosti  $\overline{M}_w$ .

Vlivem různosti jednotlivých řetězců v polymeru hovoříme také o polydisperzitě, tedy systému, který obsahuje částice o různých nebo stejných velikostech.

$$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (2)$$

Polydisperzita se rovná jedné, pokud jsou částice v polymeru přibližně stejné velikosti a takový systém se nazývá monodisperzním. Jsou-li částice různé velikosti, systém je tzv. polydisperzní. Pro polydisperzní systém platí  $\overline{M}_z \geq \overline{M}_w \geq \overline{M}_\eta \geq \overline{M}_n$ . [11, 12, 18, 24]

## 2.3 Distribuční funkce

Podrobnější vypovídající hodnotu o charakteru polymeru dostaneme po změření rozdělovací funkce, popisující zastoupení frakcí, neboli polydisperzitu, kdy zjišťujeme podíly jednotlivých frakcí v celém vzorku. Diferenciální rozdělovací funkce  $F(r)$  vyjadřuje jednotlivé podíly frakcí na molární hmotnosti a integrální rozdělovací funkci  $I(r)$ , kterou získáme postupným sčítáním všech frakcí vzorku, a tyto jednotlivé součty poté vynásíme v závislosti na jejich molární hmotnosti. Dále ještě můžeme určit integrální rozdělovací funkci hmotnosti částic  $I_W(r)$  a počtu částic  $I_N(r)$ , taktéž diferenciální rozdělovací funkci můžeme rozdělit na diferenciální rozdělovací funkci hmotnosti částic  $F_W(r)$  a diferenciální rozdělovací funkci počtu částic  $F_N(r)$ . Doplnková integrální rozdělovací funkce  $Q_W(r)$ , popřípadě  $Q_N(r)$  je opakem integrální rozdělovací funkce. Grafickým zobrazením diferenciální a integrální rozdělovací funkce jsou distribuční křivky, které jsou odlišné pro monodisperzní a polydisperzní systém. [9]

## 2.4 Chemické vazby

Vyskytují se mezi atomy a jsou základními vnitřními silami, jež ovlivňují strukturu a vlastnosti látky.

### 2.4.1 Primární vazby

Jsou vysítelné a vznikají působením valenčních elektronů. Primární vazby mají délku od 0,1 nm do 0,154 nm, což je délka vazby dvou uhlíků. Valenční úhly, které svírají tyto vazby se pohybují od  $105^\circ$  do  $113^\circ$  a energie je v rozmezí od 115 do 900 kJ/mol. Způsobem vzniku rozeznáváme čtyři chemické vazby: *iontové* a *kovalentní*, ty se nacházejí v polymezech, *koordinační*, které se vyskytují u polyelektrolytů a *kovové*, která se vyskytují pouze u kovů. [4, 11, 12, 18, 23]

### 2.4.2 Mezimolekulární síly a kohezní energie

Sekundární vazby, působící navzájem mezi jednotlivými řetězci, na rozdíl od primárních vazeb, působí řádově nižší energií, okolo 30 kJ/mol a jsou nevysítelné. Přičemž jejich působení je také dáno vzájemnou vzdáleností řetězců, mezi kterými tyto síly působí, přičemž jejich působením se převádí mechanické napětí z jednoho řetězce na druhý a tyto síly se po délce řetězce sčítají. Všechny mezimolekulární síly jsou označovány jako van der

Waalsovy a díky rozličném způsobu vzniku je dělíme na: disperzní, dipólové, indukční a vodíkové můstky a kohezní energie, soudržná energie mezi molekulami.

## 2.5 Tvar molekul

Tvar molekul je závislý na otáčení řetězce kolem jednoduchých vazeb, které je ovlivněno energetickými bariérami. Makromolekuly zaujímají tzv. statistické klubko, jenž má tvar protaženého elipsoidu.

Na chemické struktuře závisí ohebnost řetězců, přičemž velké a objemné substituenty, nepohyblivé útvary či zvýšená polarita snižují tuto řetězovou ohebnost. Pohyblivost řetězců závisí na molekulové struktuře, neboli na prostorovém uspořádání atomů v monomeru, ale i v celém řetězci. Dále na velikosti a charakteru mezimolekulárních sil, velikostech statistických segmentů či tvaru molekuly.

## 2.6 Struktura polymerů

Jedná se o určité rozložení hmoty v prostoru v souladu s pravidly či nějakými zákonitostmi, kdy jednotlivé atomy jsou v molekule vkládány podle chemických zákonitostí, které podle druhu atomu určují způsob vzájemného uspořádání substituentů, merů či koncových skupin. V souvislosti se strukturou hovoříme o konstituci, konfiguraci a konformaci. Konstituce vyjadřuje molekulovou strukturu a lze jí vystihnout základními chemickými vzorci. Uspořádání jednotlivých atomů v meru je zahrnut pod pojmem konfigurace a konformace označuje prostorové uspořádání řetězce jako celku, přičemž jednotlivé části mohou vlivem tepelného pohybu rotovat kolem vazeb primárních, což způsobuje měnící se konformaci daného řetězce polymeru a to je vše je obecně zahrnováno pod molekulární strukturu. O nadmolekulární struktuře se hovoří, pokud jednotlivé řetězce mají schopnost pravidelně se ukládat vedle sebe. [11, 12, 18, 23]

### 2.6.1 Molekulární struktura polymerů

#### 2.6.1.1 Konfigurace řetězce

Odlíšným sestavením atomů při shodném stechiometrickém složení mohou vznikat rozdílné izomery i různé polymery vlivem změny konfigurace řetězce. K tomuto stavu dochází,

pokud sloučeniny se stejným sumárním vzorcem mají jiné strukturní uspořádání. Pokud tedy změním konfiguraci řetězce, můžeme dosáhnout vzniku zcela jiných izomerů.

### **2.6.1.2 Stérická izomerie**

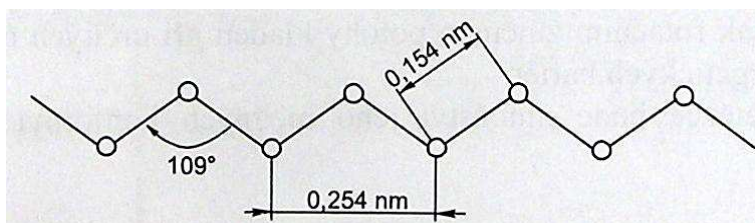
Schopnost meru se rozdílně prostorově uspořádat podél určitého řetězce. Atomy nebo skupiny atomů jsou schopny zaujmout odlišnou polohu vzhledem k ose řetězce, neboli tzv. střed stérické izomerie (centrum) základní strukturní jednotky (stereocentrum) při shodném složení a shodné konfiguraci. Např. dvojná vazba může být stereocentrem a poté hovoříme o cis- nebo trans- stérické izomerii.

Pokud je atomu uhlíku se dvěma rozdílnými substituenty určitým způsobem v meru rozmístěn, kdy jeden substituent je umístěn podle určitého pravidla, hovoříme o takticitě. V případě ukládání jednoho ze substituentů vždy jen na jedné straně roviny, hovoříme o izotaktické stérické uspořádání. Pravidelné pokládání substituentu střídavě kolem roviny jsou syndiotaktické uspořádání a ataktický polymer vzniká při nahodilém ukládání substituentů. Stereospecifické se poté nazývají polymerační reakce, kterými dochází k takticitě a takto vzniklé polymery se označují jako stereoregulární, přičemž se v praxi nejvíce vyrábí izotaktické polymery, syndiotaktických výrazně méně. Izotaktické a syndiotaktické polymery jsou tzv. monotaktické, ale existují ještě diisotaktické a tritaktické polymery. Diisotaktické polymery jsou rozdílné v tom, že se vkládají do řetězce dva různé typy substituentů a ty se ještě mohou vkládat dvojím rozdílným způsobem. V prvním případě jsou oba substituenty na jedné straně roviny, ty se nazývají threodiisotaktické a druhá možnost je ta, že se oba substituenty ukládají pouze po jedné straně roviny izomerie. V tom případě se vžilo označení erythrodiisotaktické. [11, 12, 18, 23]

### **2.6.1.3 Konformace amorfních polymerů**

Amorfní polymer může mít při své konfiguraci řetězce různě prostorově rozložené vlivem otáčení části řetězce kolem jednoduché vazby a řetězce mohou zaujímat různé konformace. Reálně je rotaci kladen odpor díky energetickým bariérám, které musí řetězec překonávat. Zaujímat rozličné konformace závisí na velikosti energetických bariér a velikosti mezimolekulárních sil (hustota kohezní energie), které je potřeba překonat. Ohebnost řetězce plyne z rotace a tak roste možnost zaujímání velkého počtu konformací. Nejméně energeticky ná-

ročné je rozložení trans a tedy i nejpravděpodobnější, může ovšem nastat i to, že řetězec je téměř zcela napřímený.



Obrázek 4 – Parametry zcela napřímeného řetězce [11]

#### 2.6.1.4 Konformace v krystalickém stavu

Konformace, díky kterým se řetězce mohou ukládat pravidelně vedle sebe, vedou k tvorbě krystalické struktury, přičemž taková konformace musí mít minimální vnitřní energii. Konfigurace neboli tvar řetězce zajišťuje těsnost uspořádání, otáčivost okolo vazeb zaručující změnu konformace a hustota kohezní energie, určující stabilitu sbaleného řetězce. To vše rozhoduje o tom, zda se krystalická struktura vytvoří. Dosažení minima energie, ke kterému dochází při těsném uspořádání a využití maxim mezimolekulárních sil, rozhoduje o způsobu uložení v průřezu. [11, 12, 18, 23]

#### 2.6.2 Nadmolekulární struktura - morfologie

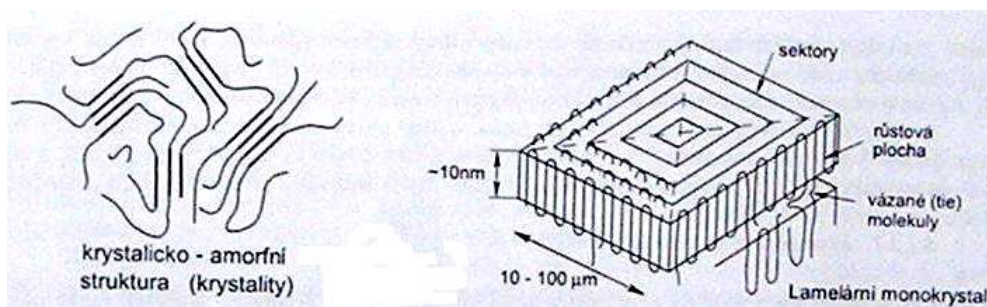
Je to struktura, ve které jsou řetězce schopny se pravidelně ukládat vedle sebe. Pokud polymerní řetězce jsou zcela nahodile uspořádány, v náhodných konformacích a netvoří nijak pravidelnou strukturu, hovoříme o amorfním stavu. V krystalickém stavu dochází k pravidelné vypříměné konformaci, uspořádání.

##### 2.6.2.1 Stav amorfní

Je charakterizován náhodnými konformacemi řetězců, svinutými do objemného statistického klubka, jehož velikost nabývá různých rozměrů hlavně vlivem teploty a namáhání. Klubka se rozvíjí až do vypříměných řetězců, působením napětí a teploty při toku taveniny. V klidovém stavu jsou klubka do sebe navzájem zapleteny, prostupují do sebe a toto prostupování roste s rostoucí molekulovou hmotností daného polymeru.

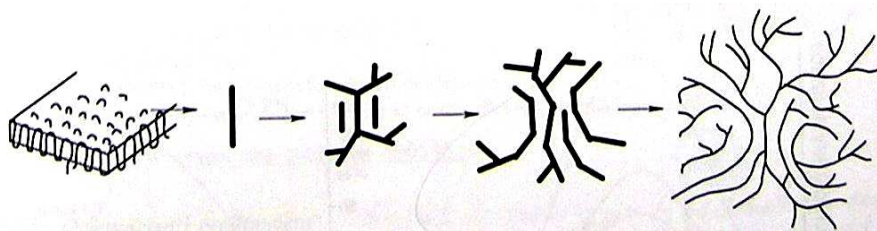
### 2.6.2.2 Stav krystalický

V krystalickém polymeru se řetězce pravidelně uspořádávají, čímž vzniká pravidelná struktura, konformace. V reálném systému je přítomna krystalická i amorfní fáze a mluvíme o semikrystalickém stavu. V případě monokrystalu nabývá amorfní podíl 10-30%, to znamená, že krystalická fáze sta procent nemůže nikdy dosáhnout. Jeden řetězec se může skládat do více různých lamel nad sebou, čímž prochází neuspořádanou, amorfní fází, mezilamelárním prostorem a tak spojuje dohromady několik lamel.



Obrázek 5 – Struktura semikrystalických polymerů a lamela [12]

Shromažďování lamel vede ke vzniku tzv. axialit, krystaly tvořeny mnoha vrstvami. Dalšími útvary jsou tzv. hedrity tvořící určitý mezičlánek mezi monokrystalem a sférolity, které jsou poslední formou útvarů anizotropního typu, jejichž rozměry se pohybují v  $\mu\text{m}$ . [11, 12, 18, 23]



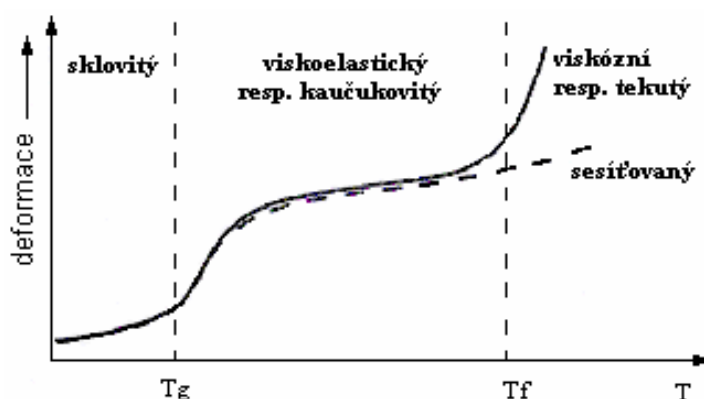
Obrázek 6 – Struktura krystalických polymerů [12]

### 2.6.3 Tepelné chování polymerů

Uložení jednotlivých řetězců, které je navzájem rozdílné u obou sledovaných struktur způsobuje různé velikosti působení mezimolekulárních sil, což zákonitě vede k rozdílným vlastnostem polymerů, především tepelným.

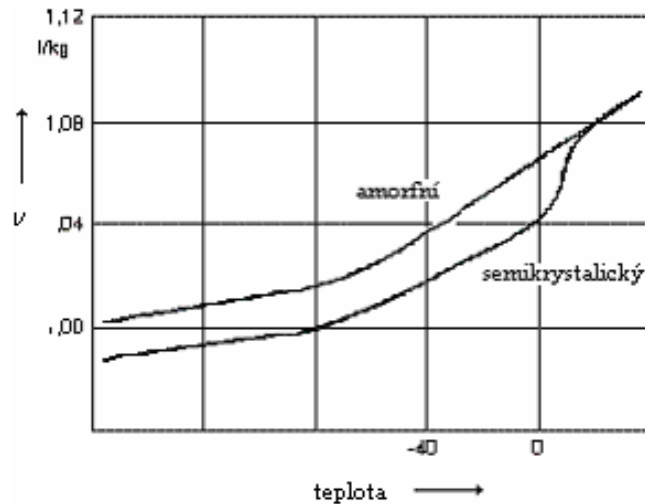
#### 2.6.3.1 Amorfní polymery

Mezimolekulární síly se snadněji se stoupající teplotou překonávají, vlivem nahodilého uspořádání řetězců a většími vzdálenostmi mezi jednotlivými řetězci. Plynulé překonávání interakcí mezi molekulami ukazuje tzv. termomechanická křivka, kdy se stoupající teplotou stoupá i deformace.



Obrázek 7 – Termodynamická křivka amorfních polymerů [9]

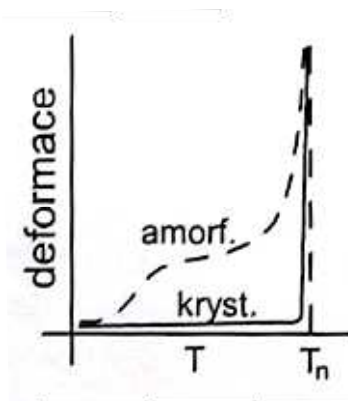
Teplota charakterizující amorfní polymery je teplota zesíťování ( $T_g$ ) a teplota tečení ( $T_f$ ), jež oddělují od sebe tři stavy, pro které má daný polymer charakteristické chování. Sklovitý stav je pod  $T_g$ , při němž se části řetězců (segmenty) nepohybují a polymer se chová jako sklo, je křehký. Viskoelastický stav se nachází mezi teplotami  $T_g$  a  $T_f$ , kdy se pohybují již celé segmenty a polymer se chová pružně a houževnatě. K viskóznímu stavu dojde dalším zahříváním. Ten se nachází nad teplotou  $T_f$ , kdy se překonávají se mezimolekulární síly, polymer teče. Teplota tečení je nejdůležitější hodnotou, protože se skokově mění hodně fyzikálních vlastností, například modul pružnosti. Pod touto teplotou se shodují vlastnosti amorfního a krystalického polymeru, avšak struktura je neuspořádaná, hovoříme o tzv. podchlazené kapalině.



Obrázek 8 – Vliv ohřevu amorfních a semikrystalických polymerů na měrný objem polymerů [25]

### 2.6.3.2 Krystalické polymery

V tomto stavu mají mezimolekulární síly velký vliv, díky pravidelnému uspořádání řetězců a vzdálenost řetězců v krystalickém stavu je menší, než u amorfních polymerů. Pravidelná struktura se rozpadá nad teplotou tání ( $T_n$ ), kdy vzniká tavenina, což je zapříčiněno pohybem velkých segmentů, které již vlivem stoupající teploty nejsou blokovány. V porovnání s kovy je  $T_n$  nízká vlivem nižší entalpie systému, jenž udává velikost mezimolekulárních sil. Způsobilst zaujímání rozdílných konformací je u polymerů velká, ta je dána velikostí entropie, neurčitosti daného systému. [11, 12, 18, 23]



Obrázek 9 – Vliv amorfních a krystalických polymerů na deformaci [12]



## 2.7 Roztoky polymerů

Jedná se o systém, který je složen z polymeru a rozpouštědla, tedy dvousložkový systém, kdy ke vzájemnému mezimolekulárnímu působení mezi řetězci ( $\lambda_{22}$ ) musíme počítat i s interakcemi mezi jednotlivými řetězci a molekulami daného rozpouštědla ( $\lambda_{12}$ ) i vzájemné působení mezi jednotlivými molekulami rozpouštědla ( $\lambda_{11}$ ). Vlivem těchto sil dochází k oddalování řetězců polymeru, které jsou na povrchu solvatovány, obaleny právě molekulami rozpouštědla, čímž dochází k oddálení jednotlivých řetězců a tím se interakce mezi nimi výrazně zmenšují.

### 2.7.1 Směšovací Gibbsova energie v polymerních roztocích

Způsoby vznik roztoku se řídí termodynamickými zákony a to obdobně jako je tomu v případě nízkomolekulárních roztoků, přičemž ke spontánnímu rozpouštění polymeru v rozpouštědle dochází, pokud Gibbsova energie  $\Delta G$  je záporná.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3)$$

Kde  $\Delta H$  je rozpouštěcí entalpie (teplo) a  $\Delta S$  entropie rozpouštění, neurčitost systému. Teorii rozpouštění polymerů vypracovali v roce 1942 pánové Flory a Huggins a podle ní je změna entropie směšování dána následujícím vztahem.

$$\Delta S = -R(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2) \quad (4)$$

Entropie rozpouštění je na rozdíl od nízkomolekulárních látek vyšší, což je dáno výrazně větší otáčivostí makromolekul a ty jsou schopny zaujímat v roztoku různé konformace, ať jde o sbalené nebo zcela napřímené řetězce. Změna entalpie je dána následujícím vztahem.

$$\Delta H = RT \cdot \chi \cdot n \cdot \varphi_1 \varphi_2 \quad (5)$$

U polymerních roztoků má však největší význam tzv. Flory-Hugginsova rovnice.

$$\Delta G = RT(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2 + \chi \cdot n \varphi_1 \varphi_2) \quad (6)$$

Kde  $\chi$  je tzv. interakční parametr, jehož znaménko nám vypovídá o rozpustnosti a  $\varphi_{1,2}$  jsou objemové zlomky rozpouštědla a polymeru a  $n_{1,2}$  je látkové množství rozpouštědla a polymeru. Z předešlé rovnice je patrné, že proces rozpouštění je značně závislý na typu polymeru a rozpouštědla, jejich vzájemném poměru a také na teplotě. [5, 11, 12,13, 18]

### 2.7.2 Flory-Hugginsovův interakční parametr $\chi$

Interakční parametr  $\chi$  nám charakterizuje a přibližuje velikost interakce mezi molekulami rozpouštědla a polymeru. Pokud  $\chi < 0,5$ , mluvíme o neomezené mísitelnosti polymeru s rozpouštědlem a je-li  $\chi > 0,5$ , dochází k omezené mísitelnosti. Interakční parametr se rovná 0,5, pokud se reálný polymerní roztok chová ideálně.

### 2.7.3 Rozdělení rozpouštědel

Podle afinity rozpouštědla k vysokomolekulárním látkám a podle toho jak jsou řetězce polymerů schopny se v rozpouštědle uspořádat, rozeznáváme tři typy rozpouštědel.

#### 2.7.3.1 *Rozpouštědla dobrá*

Pokud se molekuly polymeru dostanou do styku s dobrým rozpouštědlem, snaží se jeho vystavit co největšímu působení, čímž se snižuje Gibbsova energie. Do objemu klubka se dostává rozpouštědlo a začne botnat, čímž je expanzní faktor  $\alpha > 1$  a klubko se může téměř rozvinout. Vzájemné působení mezi molekulami polymeru a rozpouštědlem je oproti interakcím mezi molekulami polymeru větší, což je hybná síla procesu rozpouštění, protože molekuly rozpouštědla přestanou vnikat do polymerního klubka po vyrovnání těchto interakcí. Interakční parametr  $\chi < 0,5$  a druhý viriální koeficient je větší jak 0.

#### 2.7.3.2 *Rozpouštědla špatná*

Opačný průběh, kdy vzájemná afinita molekul polymeru je menší než polymeru a rozpouštědla a interakce makromolekuly polymeru s rozpouštědlem způsobuje zvyšování Gibbsovy energie. Rozpouštědlo je vytlačeno z objemu klubka a to nebotná, nýbrž se

energie. Rozpouštědlo je vytlačeno z objemu klubka a to nebotná, nýbrž se začíná smršťovat a rozpouštění se zastavuje. Expanzní faktor je menší než jedna,  $\chi > 0$  a druhý viriální koeficient je menší než 0.

### 2.7.3.3 Ideální neboli „theta“ ( $\theta$ ) rozpouštědla

Proces rozpouštění, který je bez vzájemných interakcí, čili vzájemné působení polymerních molekul mezi sebou navzájem jsou vyrovnány s interakcemi molekul polymeru a rozpouštědla a to vede k tomu, že klubko nemění svůj objem. Gibbsova energie zůstává konstantní, nemění se, expanzní faktor se rovná jedné,  $\chi = 1/2$  a  $B = 0$ . Zde hovoříme o tzv. „theta“  $\theta$  teplotě, což je teplota, při které nastávají „theta“, ideální podmínky pro vznik roztoku. „Theta“ neboli ideální podmínky můžeme docílit i tzv. „theta“ rozpouštědlem, které většinou bývá smíchané ze dvou či více rozpouštědel. O rozpustnosti rozhoduje i hustota kohezní energie obou látek ( $e$ ).

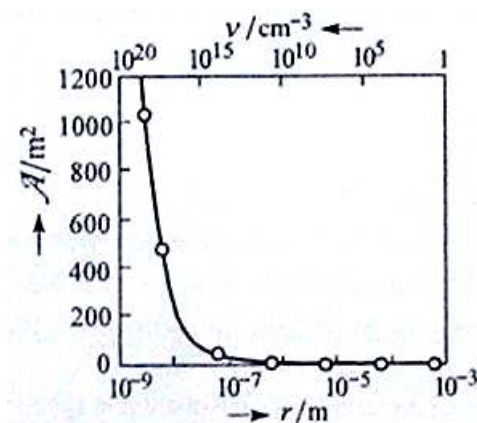
$$e = \frac{L_i - R \cdot T}{V} \quad (7)$$

Zde je  $L_i$  výparné teplo a součin  $R \cdot T$  je korekce na objemovou práci. Potom  $\sqrt{e} = \delta$ , kde  $\delta$  je parametr rozpustnosti, který je tabelován pro rozpouštědla i polymery. Pokud je rozdíl parametrů rozpustnosti obou látek vyšší jak 2,5, nedochází k tvorbě roztoku, přičemž rozpustnostní parametr polymeru a rozpouštědla se porovná a pokud se blíží, polymer se v rozpouštědle rozpouští. [11, 12, 13, 18]

### 3 CHOVÁNÍ MAKROMOLEKUL NA FÁZOVÉM ROZHRAŇÍ

#### 3.1 Fázová rozhraní

Fáze je část objemu systému, mající konstantní vlastnosti, popřípadě se mění spojitě v prostoru a jednotlivé fáze jsou fázovým rozhraním odděleny. Je to oblast, ve které se jedna či více vlastností systému skokově mění z makroskopického pohledu a z mikroskopického má fázové rozhraní určitý objem, který je dán tloušťkou, která představuje minimálně průměr molekuly. Fáze, které se stýkají, mají určité vlastnosti a ty ovlivňují vlastnosti celého fázového rozhraní. Rozlišujeme fázová rozhraní kapalina/plyn ( $l/g$ ) a kapalina/kapalina ( $l/l$ ), pevná látka/plyn ( $s/g$ ) společně s fázovým rozhraním ( $l/g$ ) jsou chápány jako povrchy. Dalšími fázovými rozhraními jsou rozhraní pevná látka/kapalina ( $s/l$ ) a pevná látka/pevná látka ( $s/s$ ). Pokud je ve fázovém rozhraní podíl molekul s množstvím molekul v celém objemu velmi malý, vliv fázového rozhraní ani neuvažujeme. Významný podíl molekul na rozhraní je u systémů s fázovým rozhraním, které zaujímá velkou plochu. Se zmenšující se velikostí částic na rozhraní se zvyšuje plocha rozhraní i podíl účastnících se molekul. [9, 17]



Obrázek 10 – Vliv zmenšující se velikosti částice na fázovém [9]

#### 3.2 Fázová rozhraní z molekulárního hlediska

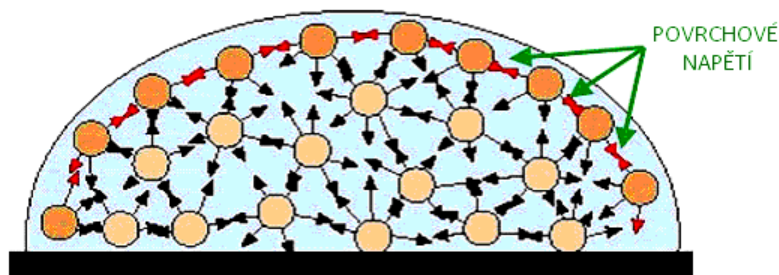
Energie molekul ve fázovém rozhraní je odlišná od energie molekul v roztoku, což je způsobeno rozdílnou energií molekul vyplývající z mezimolekulárních, meziatomových interakcí, které mají vliv na vlastnosti a chování látek.

### 3.2.1 Mezimolekulární interakce

U nenabitých částic se jedná o námi zmiňované 3 typy interakcí: interakce mezi dvěma permanentními dipóly, interakce mezi indukovaným a permanentním dipólem, který osvět-  
lil Debye a disperzní interakce mezi dvěma indukovanými dipóly, tzv. Londonovy interak-  
ce.

### 3.2.2 Molekula ve fázovém rozhraní

Vzájemné působení molekul na fázovém rozhraní se liší od interakcí v roztoku, kde molekula u povrchu má pouze určitou část nejbližších sousedů, kdežto molekula umístěná v objemu je ze všech stran obklopena molekulami. Tento jev lze nejzřetelněji zpozorovat u rozhraní kapalina/pára. [9, 17]



Obrázek 11 – Molekula v objemu a v povrchové fázi [27]

Energie molekuly umístěné v povrchu je vyšší než energie molekuly nacházející se v objemové fázi, z čehož vyplývá, že pokud se molekula přemístí z objemu na povrch, zvýší se její energie a je patrné, že musíme vykonat určitou práci, abychom vytvořili nový povrch. Tato práce je označována jako mezifázová, povrchová energie, která je úměrná počtu molekul přemístěných z objemové fáze do rozhraní.

### 3.2.3 Pohyb molekul ve fázovém rozhraní

Molekuly jak v objemových fázích, tak ve fázovém rozhraní vykonávají neustálý pohyb. Fázové rozhraní je velmi tenkou oblastí, kde molekuly vířivě proudí a v obou prostředích většinou dochází k rychlé výměně molekul. V určitých případech se molekuly pohybují po povrchu, a to například u povrchových filmů či naabsorbovaných vrstev. [9, 17]

## 4 VISKOZITA

### 4.1 Viskozita obecně

Pojem viskozita vyjadřuje míru odporu tekutiny vůči tečení, udává vnitřní tření kapaliny. Vnitřní odpor tekutiny je míra tření neboli schopnost tekutiny odolávat tečení. Viskozita závisí na velikosti mezimolekulárních přitažlivých sil mezi jednotlivými částicemi, teplotě, molární hmotnosti daného polymeru, přičemž tlak můžeme zanedbat. Viskozita neboli vazkost, je fyzikální veličina, která podle Newtonova zákona udává poměr mezi tečným napětím a změnou rychlosti v závislosti na vzdálenosti mezi přilehlými vrstvami při proudění kapaliny. Podíl napětí a rychlosti mezi vrstvami udává tzv. Newtonova rovnice.

$$\tau_{xy} = -\eta \frac{du_x}{dy} \quad (8)$$

Tečné napětí  $\tau_{xy}$  můžeme vyjádřit také jako podíl síly v ose x a plochy, jehož jednotkou je N/m<sup>2</sup>, přičemž napětí je orientováno ve směru osy x, kde  $u_x$  je rychlost toku ve směru osy x a  $du_x/dy$  je gradient rychlosti. Rozlišujeme dynamickou  $\eta$  a kinematickou viskozitu  $\nu$ , přičemž dynamická viskozita je dána podílem smykového napětí v tekutině  $\sigma$  a gradientu rychlosti  $\dot{\gamma}$ . Jednotkou dynamické viskozity je Pa·s.

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (9)$$

Kinematická viskozita je rovna podílu dynamické viskozity a hustoty s rozměrem m<sup>2</sup>/s.

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (10)$$

V souvislosti s viskozitou ještě hovoříme o tzv. fluiditě  $\phi$ , což je tekutost systému. Tedy reciproká, převrácená dynamická viskozita, disipace  $\phi$  charakterizuje přeměnu energie v jinou. Jsou to tzv. viskozitní funkce neneutonských kapalin, které nám ukazují závislost jednotlivých proměnných na smykové rychlosti. [10, 14, 15]

$$\phi = \frac{\dot{\gamma}}{\sigma} \quad (11)$$

$$\phi = \sigma \cdot \dot{\gamma} \quad (12)$$

#### 4.1.1 Rozdělení kapalin

S viskozitou souvisí také reologie, studující tok a deformaci hmoty působením vnější mechanických sil, přičemž se snažíme nalézt vztahy mezi napětím, deformací a rychlostí deformace těchto látek. Zde rozeznáváme dva typy hraničního chování: elastické a viskózní.

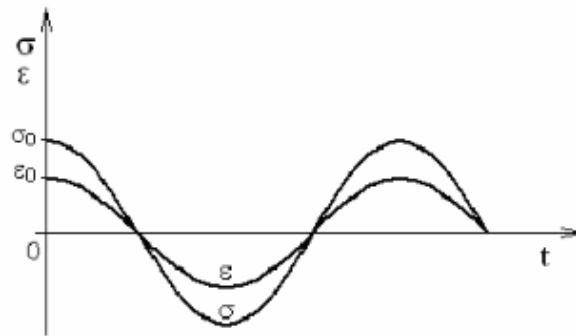
#### 4.1.2 Elastické chování

Elastické chování se projevuje u tuhých látek tak, že po odstranění vnějšího působení, způsobená deformace vratně vymizí, přičemž deformační energie vynaložená vnějšími silami se ukládá a následně se relaxací této látky uvolní. Takové látky označujeme jako Hookovské látky, protože podléhají Hookeovu zákonu.



Obrázek 12 – Symbol pro Hookovské systémy [17]

U ideálně elastického materiálu nedochází k disipaci vložené mechanické energie při vyrovnaném namáhání, přičemž nedochází mezi napětím a poměrnou deformací k fázovému posunu.



Obrázek 13 – Časová závislost napětí a poměrné deformace při harmonickém namáhání u ideálně elastických materiálů [31]

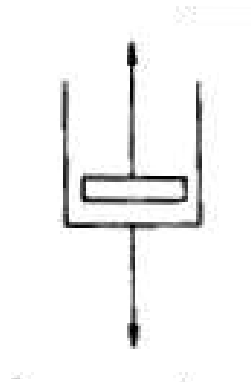
Při smyku je úměra mezi napětím a deformací dána následujícím vztahem dle Hookeova zákona, který popisuje pružnou deformaci materiálu, přičemž deformace po odlehčení působící síly vymizí. [10, 14, 15, 20, 31]

$$\tau = G \cdot \gamma \quad (13)$$

#### 4.1.3 Viskózní chování

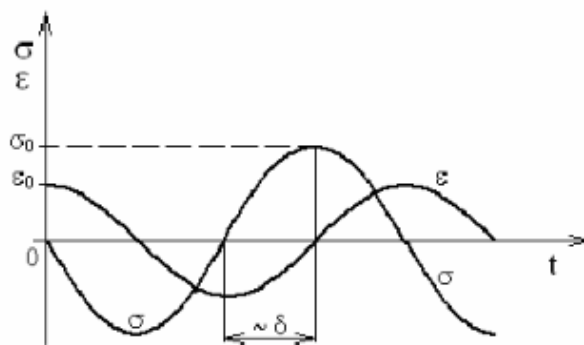
U tekutin hovoříme o viskózním chování, pokud vlivem namáhání tekutina teče, přičemž pokud má daná tekutina větší vnitřní tření, teče pomaleji. Po odstranění vnějšího působení přestává téct. Deformační energie u tekutin je disipována, dochází k přeměně kinetické energie jednotlivých částic kapaliny v tepelnou energii. V případě nulového odporu vůči tečnému napětí, hovoříme o ideální tekutině. Pokud má tekutina nenulovou viskozitu, označujeme ji jako viskózní, vazkou tekutinu. Tekutina s větším vnitřním třením teče pomaleji.





Obrázek 14 – Symbol pro Newtonské systémlátky [19]

V případě ideálně viskózního materiálu dochází při harmonickém namáhání k disipaci veškeré vložené mechanické energie, přičemž napětí předhání poměrnou deformaci a fázový posun je  $\delta = \pi/2$ .



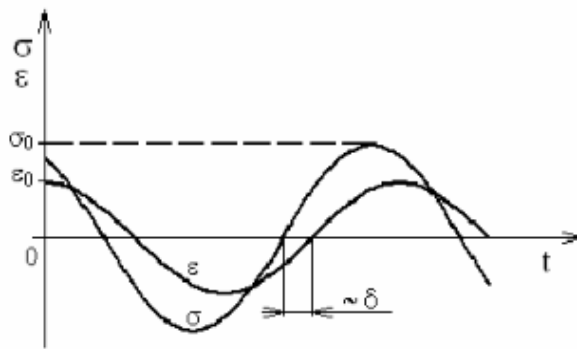
Obrázek 15 – Časová závislost napětí a poměrné deformace při harmonickém namáhání u ideálně viskózních materiálů [31]

Viskózní látky se řídí Newtonovým zákonem viskozity, který říká, že při ustáleném toku je dynamická viskozita  $\eta$  konstantou úměrnosti, přičemž smyková rychlost  $\dot{\gamma}$  je úměrná smykovému napětí  $\sigma$ .

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (14)$$

#### 4.1.4 Viskoelastické chování

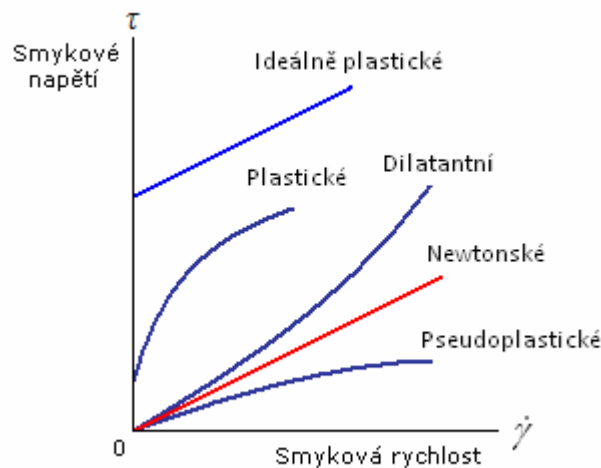
Viskoelastické chování závisí na čase, po kterou působí vnější síly a podle toho se také soustava zachová. Nejprve se chová jako pružný materiál, ale při překročení určité meze začnou téct. Mezi napětím a poměrnou deformací je závislost nelineární a proto u viskoelastických látek neplatí Hookeův zákon. V případě viskoelastického materiálu, jenž se nachází vlastnostmi mezi elastickým a viskózním materiálem, se část vložené mechanické energie při harmonickém namáhání použije na odlehčení zatěžovaného materiálu a zbytek se přemění, disipuje. Fázový posun mezi těmito dvěma veličinami leží v intervalu  $\delta = (0, \pi/2)$ , protože napětí předbíhá poměrnou deformaci. [10, 14, 15, 19, 31]



Obrázek 16 – Časová závislost napětí a poměrné deformace při harmonickém namáhání u viskoelastických materiálů [31]

## 4.2 Tokové vlastnosti polymerů

Podle tokových schopností dané kapaliny, rozeznáváme tzv. newtonské, prosté kapaliny, řídící se Newtonovým zákonem a neneutonské, v jejichž chování jsou odchylky od reálných, klasických kapalin. Newtonské kapaliny se řídí Newtonovým zákonem viskozity, který říká, že smyková rychlost je přímo úměrná tečnému napětí, přičemž tento vztah jsme si již odvodili jako tzv. Newtonovu rovnici (9). Neneutonské kapaliny se tímto Newtonovým zákonem neřídí a tak tečné napětí není úměrné smykové rychlosti, kdy deformace způsobená vnějším zatížením vratně mizí a zde hovoříme také o nelineárně viskózní kapalině. Podle rozdílné závislosti tečného napětí na rychlostním gradientu rozlišujeme různé typy neneutonských kapalin. Ideálně plastické, pseudoplastické, plastické a dilatantní.



Obrázek 17 – Nenevtonské chování [33]

Kde  $\sigma_y$  je mez toku kapaliny,  $\eta_0$  limitní viskozita a  $\eta_\infty$  je asymptotická viskozita, mezní poloha tečny. Mezi nejběžnější nenevtonské kapaliny patří pseudoplastické, u nichž nejprve s rostoucím napětím roste smyková rychlost, ale poté již viskozita s rostoucím napětím, respektive smykovou rychlostí klesá. Zde můžeme zařadit taveniny polymerů či roztoky. Dilatantní kapaliny vykazují růst viskozity s rychlostí deformace, avšak při malých napětí tečou jako newtonovy kapaliny. Mezi dilatantní kapaliny patří různé suspenze. Ideálně plastická neboli Binghamská kapalina vykazuje tečení až od určitého tečného napětí a typickým představitelem jsou olejové brvy, pasty. Plastická kapalina teče, ale po odstranění napětí se částečně vrací do původního stavu. [10, 11]

### 4.3 Reologické modely

V souvislosti s reologickými modely se musíme zmínit o reologii, což je nauka o toku materiálu, přičemž zkoumá při působení vnějších sil tvarové přeměny látek. Mezními případy jsou kapaliny řídící se Newtonovým tokem a Hookeovskou elasticitou. Polymery se mohou k obou extrémům přibližovat, ale reakce na vnější působení sil je obecně kombinace elastického a viskózního chování, jenž je souhrnně označováno, viskoelastickým. K pochopení složitých viskoelastických vlastností je potřeba nejprve zvážit kombinace elasticity a toku, přičemž takové kombinace se znázorňují pomocí reologických modelů. Ocelová pružina, která je symbolem hookeovské elasticity, řídící se Hookeovským zákonem a píst, jenž je

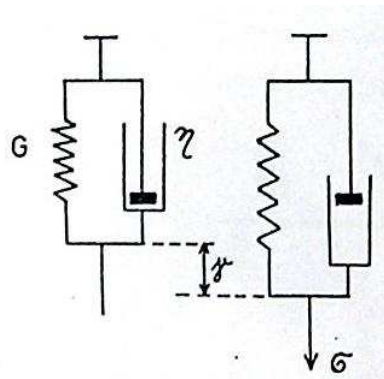
symbolem newtonského toku, jsou základními elementy reologických modelů. Spojením obou dvou paralelních prvků vzniká tzv. Kelvinův (Voigtův) model. Maxwellův je sériovým spojením obou prvků a tzv. Tuckettův model je sériovým spojením Kelvinova a Maxwellova modelu, přičemž model více vystihne chování daného systému, čím více prvků model obsahuje. [16, 19]

### 4.3.1 Kelvinův model

Kelvinův model je paralelním spojením pružiny a pístu, kdy změna z jednoho do druhého deformačního stavu je zpoždována prvkem viskozity dané látky. Deformace v případě Kelvinova modelu je vratná, ale k elasticitě nedochází okamžitě, protože je závislá na čase, elasticita je bržděná. Deformace obou prvků jsou stejné a společně přispívají k celkovému napětí, z čehož plyne diferenciální rovnice Kelvinova modelu.

$$\gamma_{pruž} = \gamma_{píst} = \gamma_{celk} \quad (15)$$

$$\sigma_{pruž} + \sigma_{píst} = \sigma_{celk} \quad (16)$$



Obrázek 18 – Kelvinův model [19]

Zobrazení *a* je nedeformovaná model a *b* je deformovaný vlivem vnějšího napětí.

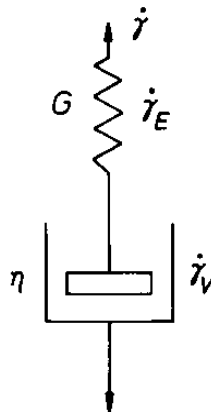
### 4.3.2 Maxwellův model

Tento model popisuje elasticitu látky, která odezní tokem. Charakterizuje, jak bržděn elasticitou. Na rozdíl od Kelvinovu modelu, se při tomto sériovém spojení prvků celková deformace rovná součtu deformací jednotlivých prvků, zatímco napětí je v obou prvcích

formace rovná součtu deformací jednotlivých prvků, zatímco napětí je v obou prvcích shodné a tak i v celém modelu. [16, 19]

$$\gamma_{pruž} + \gamma_{píst} = \gamma_{celk} \quad (17)$$

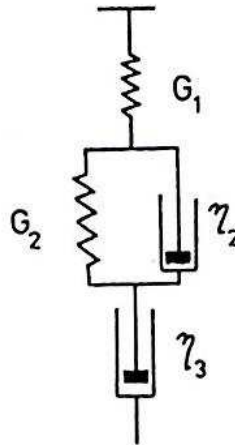
$$\sigma_{pruž} = \sigma_{píst} = \sigma_{celk} \quad (18)$$



Obrázek 19 – Maxwellův model [19]

### 4.3.3 Tuckettův model

Je sériovým spojením Kelvinova a Maxwellova modelu. Jedná se o sériové spojení pružiny s modulem  $G_1$  a tokového prvku s viskozitou  $\eta_3$  z Maxwellova modelem, s modulem pružiny  $G_2$  a viskozitou  $\eta_2$  z Kelvinova modelu. Tento model je předvídá viskoelastické chování polymeru. Pružina představuje ideálně elastickou deformaci mezimolekulových vzdáleností - vazeb a valenčních úhlů. Druhým mechanismem je Kelvinův model, představující opožděné elastické přetvoření polymerních klubek a posledním mechanismem je píst, jenž odpovídá nevratným přemístěním klubek vlivem toku. [16, 19]



Obrázek 20 – Tuckettův model [16]

#### 4.4 Viskozita roztoků polymerů

Zkoumáním viskozity roztoků polymerů jsme schopni zjistit informace o tvaru a chování makromolekul v roztocích, přičemž se zvyšuje s růstem molekulové hmotnosti polymeru. V případě roztoků polymerů závisí tokové vlastnosti na viskozitě disperzního prostředí, koncentraci polymerních částic v disperzním prostředí a vzájemné působení navzájem mezi částicemi polymeru a disperzním prostředím, rozpouštědlem. U koncentrovaných roztoků hrají polymerní částice významnou roli v tom, jaké úrovně viskozity bude dosahovat daný roztok. Částice zaujímají určitý objem v disperzním prostředí a tak zmenšují prostor, což vede ke zvyšování středního rychlostního gradientu.

Rozeznáváme tzv. relativní viskozitu neboli viskozitní poměr  $\eta_{rel}$ , což je poměr viskozity částic polymeru  $\eta$  a disperzního prostředí  $\eta_0$ , přičemž  $\eta_{rel}$  je vždy vyšší jak 1.

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (19)$$

Měrná, specifická viskozita neboli inkrement relativní viskozity  $\eta_{sp}$ , udává, jak viskozita disperzního prostředí poroste následkem existence disperzního podílu. Nabývá hodnot vyšších jak 0. [9, 14]

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 \quad (20)$$

Redukovaná viskozita či viskozitní číslo  $\eta_{red}$  udává různost viskozity disperzního systému a viskozity disperzního prostředí. Hmotnostní koncentrace částic polymeru je dána  $w_2$ .

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{w_2} \quad (21)$$

Logaritmické viskozitní číslo neboli inherentní viskozita  $\eta_{inh}$  je dána podílem přirozeného logaritmu relativní viskozity a hmotnostní koncentrace disperzního podílu.

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{w_2} \quad (22)$$

Výsledné limitní viskozitní číslo či jinak vnitřní viskozita  $[\eta]$  je poté společná limita redukované a specifické (inherentní) viskozity pro nekonečné zředění  $\lim_{w \rightarrow 0}$ .

$$[\eta] = \lim_{w_2 \rightarrow 0} \eta_{red} = \lim_{w_2 \rightarrow 0} \eta_{inh} \quad (23)$$

Limitní viskozitní číslo není viskozitou, její jednotkou je objem na jednotku hmoty -  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Pro výpočet molární hmotnosti  $M$  jednotlivých frakcí daného polymeru se používá tzv. Mark – Houwinkova rovnice, kde  $K$  a  $a$  jsou konstanty, které jsou charakteristické pro daný systém polymer – rozpouštědlo, které lze určit na základě molárních hmotností stanovených např. metodou rozptylu světla. [9, 14]

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad (24)$$

## 4.5 Viskozita vodných roztoků polymerů

Viskozita zředěných roztoků závisí na prostorovém uspořádání a s objemem makromolekulárního klubka roste viskozita těchto roztoků. Zředěné disperzní systémy vykazují koncentrační závislost, kdy tuhé částice, jsou bez elektrického náboje a v porovnání s částicemi disperzního prostředí jsou velké, ale malé ve srovnání s prostorem, ve kterém se pohybují. Z toho Einstein roku 1906 odvodil jednoduchou rovnici, kde  $\eta_0$  je viskozita čistého disperzního prostředí a  $\varphi$  je objemový zlomek disperzních částic neboli podílu.

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\varphi) \quad (25)$$

Einsteinovu rovnici dále lze upravit do následujícího tvaru.

$$\eta_{rel} = 1 + 2,5\varphi \quad (26)$$

Einsteinova rovnice je přímou funkcí objemového zlomku disperzního podílu, přičemž viskozita zředěných disperzních systémů s částicemi disperzního podílu nezávisí na stupni disperzity. Objemový zlomek můžeme také vyjádřit poměrem hmotnostní koncentrace  $w_2$  a hustoty disperzního podílu  $\rho_2$ .

$$\varphi = \frac{V_i}{V_0} = \frac{w_2}{\rho_2} \quad (27)$$

Redukovaná viskozita je po dosazení Einsteinovy rovnice rovna následující rovnici.

$$\eta_{red} = \frac{2,5}{\rho_2} \quad (28)$$

Experimentálně bylo prokázáno, že Einsteinovy rovnice platí jen v případě, že objemové zlomky nabývají maximální hodnoty přibližující se 0,01. [9, 14]



## 4.6 Faktory mající vliv na velikost viskozity

### 4.6.1 Teplotní závislost viskozity

Viskozita je závislá na teplotě, což můžeme objasnit jak teoretickými, tak empirickými modely. Experimentální určení závislosti viskozity amorfních polymerních tavenin na teplotě v intervalu teplot ( $T_g$ ,  $T_g + 100$  K) velmi dobře popisuje tzv. WLF rovnice, kterou sestavili pánové Williams, Landel a Ferry roku 1953.

$$\log \eta(T) = \log \eta(T_g) - \frac{c_1(T - T_g)}{c_2 + T - T_g} \quad (29)$$

Kde  $c_1$  a  $c_2$  jsou univerzálními konstantami ( $c_1 = 17.44$ ;  $c_2 = 51.6$ ).

Pro širší spektrum polymerních tavenin byla odvozena tzv. Arrheinova rovnice, jenž udává závislost teploty na viskozitě. Teplota při níž měříme viskozitu by měla být vyšší o 100 K než  $T_g$ .

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{\left(\frac{E}{RT}\right)} \quad (30)$$

Zde je  $\eta_0$  limitní, newtonská viskozita a  $E$  je aktivační energií viskózního toku, jenž je nutná k překonání určité meze. Vztah vychází z tzv. energetické teorie, jenž hovoří o tom, že molekula musí překonat určitou energetickou mez, energetickou bariéru a člen  $e^{\left(\frac{E}{RT}\right)}$  udává, s jakou pravděpodobností tuto energii získá. [11, 30]

### 4.6.2 Závislost viskozity na molekulové hmotnosti

V klidovém stavu jsou polymerní řetězce vzájemně spletené a hodně svinuté, ale vlivem napětí působící na látku se řetězce začnou rozplétat a narovnávat. Od tzv. kritické molekulové hmotnosti  $M_c$ , jenž představuje imaginární bod zlomu, viskozita přímo úměrně roste s molekulovou hmotností. Řetězce jsou dostatečně dlouhé na to, aby nabýval významnosti vliv zapletení.

$$\eta_0 = K \cdot M \quad (31)$$

Následující upravená rovnice je platná pro širokou paletu lineárních polymerů, kdy hodnota směrnice závislosti viskozity (newtonské) na molekulové hmotnosti se rovná 3,4.

$$\eta_0 = K \cdot M^{3,4} \quad (32)$$

#### 4.6.3 Vliv tlaku

Dosud málo prostudován a poměrně často zanedbáván je vliv tlaku na viskozitu, přičemž omezení pohyblivosti molekulárních řetězců polymerní taveniny a zvýšení viskozity je důsledkem zvýšení tlaku. Publikované výsledky nejsou jednotné a dodnes není sjednocené mínění na metodu měření tlakově závislé viskozity.

#### 4.6.4 Závislost viskozity na koncentraci

Vliv částic polymerů hraje při vyšší koncentraci významnou roli, jenž smíme napsat mocninovou řadou. Ukončením mocninového rozvoje druhým členem dostaneme rovnici, jež se používá pro zředěné polymerní roztoky.

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H [\eta]^2 c \quad (33)$$

Je to tzv. Hugginsova rovnice a  $K_H$  je Hugginsova konstanta, jenž je charakteristická pro určitý systém polymer - rozpouštědlo a podle Hugginse nabývá hodnoty 0,38. Další měření ovšem ukázala, že Hugginsova konstanta nabývá hodnoty 0,38 jen pro polymerní roztoky s velkou molekulovou hmotností.

Souvislost viskozity zředěných polymerních roztoků s koncentrací udává i jiný vztah. [13]

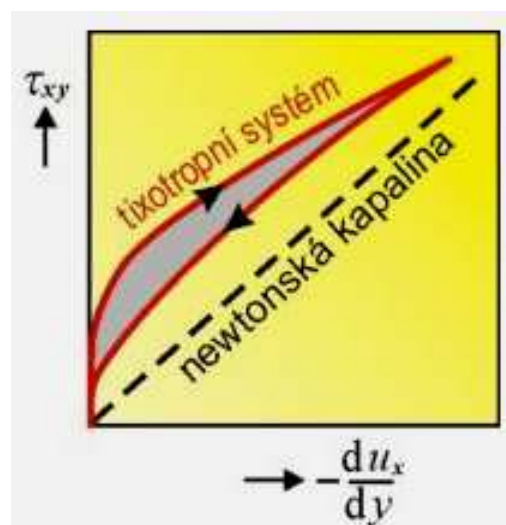
$$\frac{\ln \eta_{rel}}{c} = [\eta] - K'_H [\eta]^2 c \quad (34)$$

#### 4.6.5 Závislost viskozity na čase

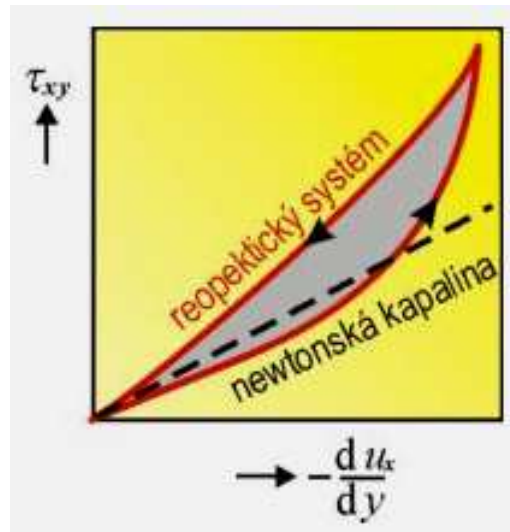
Viskozita se u řady materiálů mění v průběhu času, ačkoli je rychlost smykové deformace ponechána na stále stejné hodnotě. Důvodem závislosti viskozity na čase jsou strukturní. Změny vyvolané během smykového namáhání nemají žádnou souvislost s elasticitou polymerních tavenin, přičemž tyto strukturní změny jsou vratné. V této souvislosti se hovoří o tzv. tixotropii, popřípadě reopexii. [11, 30]

#### 4.7 Tixotropie

Tixotropie je schopnost materiálu si určitým způsobem pamatovat předchozí historii vzorku, vlivem zafixování určité struktury po krátkou dobu. Je charakterizována poklesem viskozity v čase při rostoucím smykovém napětí. Po určitém čase po odlehčení smykového napětí se následně struktura obnoví, kdy viskozita mírně naroste. Systémy, které jsou podrobeny smykovému namáhání, jeví nejprve velikou zdánlivou viskozitu, která se s časem postupně snižuje. Je-li systém ponechán v klidu, výchozí struktura se časem znovu obnoví a viskozita je rovna původní hodnotě. K tixotropii dochází, mění-li se konzistence vzorku, která musí probíhat za shodné teploty a dochází-li po odlehčení vnějšího namáhání k vratným změnám. Pokud smykové napětí u pozorované kapaliny s časem klesá, jedná se o tzv. tixotropní kapaliny. U reopektických kapalin naopak smykové napětí s časem stoupá. V případě tixotropie je hysterezní smyčka orientována ve směru hodinových ručiček, na rozdíl od reopektického systému. [9, 10]



Obrázek 21 – Průběh tokové křivky pro tixotropní kapalinu [28]



Obrázek 22 – Průběh tokové křivky pro reopetickou kapalinu [29]

## 4.8 Viskozimetre

Viskozimetrie podává informace o chování makromolekuly v nízkomolekulárních rozpouštědlech, tedy o vzájemném působení soustav polymer – polymer a polymer – rozpouštědlo. Tato metoda je výjimečná pro svou jednoduchost, rychlost a relativní přesnost provedení, při které jsme schopni získat určité poznatky o daném systému. Viskozimetrickými metodami zjišťujeme, jak molekuly přispívají ke zvýšení viskozity, čímž získáme relativní viskozitu daného systému. Viskozimetrické metody jsou založeny na určení molekulové hmotnosti polymerů, protože se vzrůstající molekulovou hmotností roste i viskozita. Měření viskozity roztoků se provádí metodami založenými na proudění kapaliny kapilárou, tokem mezi dvěma otáčejícími se soustředěnými válci a na určení doby pádu kuličky v kapalině.

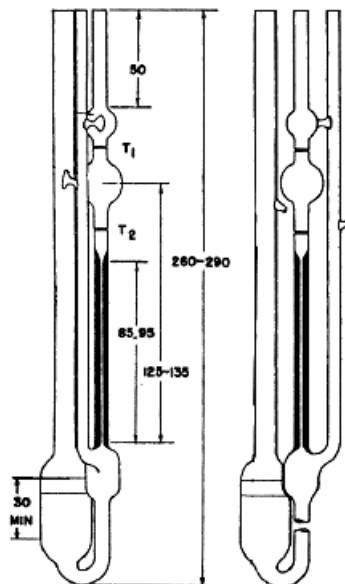
### 4.8.1 Měření viskozity v kapilárních viskozimetrech

Jedná se o jednu z nejčastěji používaných metod díky své přesnosti a nenáročnosti. Viskozita se měří v kapilárních viskozimetrech, kdy tekutina proudí v kapiláře a poté lze viskozitu spočítat podle tzv. Poiseuillova vztahu.

$$\eta = \frac{h \cdot g \cdot \rho \cdot r^4 \cdot t \cdot \pi}{8 \cdot l \cdot V} - \frac{m \cdot \rho \cdot v}{8 \cdot l \cdot \pi \cdot t} \quad (35)$$

Kde  $h$  je výška hladiny kapaliny ve viskozimetru,  $g$  je gravitační zrychlení,  $\rho$  je hustota kapaliny,  $r$  je poloměr kapiláry,  $l$  je délka kapiláry,  $t$  je doba průtoku kapaliny,  $V$  je objem kapaliny,  $v$  je rychlost proudění kapaliny a  $m$  je konstanta přibližující se jedné.

Volba viskozimetru je závislá na druhém členu této rovnice, což je tzv. Hagenbachova korekce a cílem je, aby tato korekce byla co možná nejnižší. Ubbelohdeho viskozimetr je při měření viskozity roztoků polymerů nejlepší variantou. [9, 11, 13, 21]



Obrázek 23 – Ubbelohdův viskozimetr [21]

Tyto viskozimetry mají výhodu, že Hagenbachova korekce je pro různé typy kapilár Ubbelohdeho viskozimetrů tabelována jako konstanta  $A$ , která je odlišná pro různé kapiláry. Když známe tabelovanou konstantu  $A$ , stačí pro výpočet kinematické viskozity znát jen čas průtoku kapaliny tímto viskozimetrem, jenž získáme experimentálním měřením.

$$\nu = A \cdot t \quad (36)$$

Musíme též uvažovat vliv rychlostního gradientu, zvláště pokud měříme roztoky polymerů s velkými molekulovými hmotami. Lze jej vypočítat dle rozměrů daného viskozimetru pomocí daného vzorce.

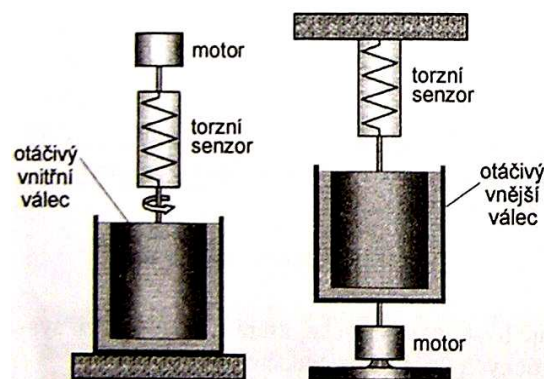
$$\dot{\gamma} = \frac{8 \cdot V}{4 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot t} \quad (37)$$

Kde  $V$  je objem baničky, ze které roztok vytéká,  $r$  poloměr kapiláry a  $t$  je průtoková doba roztoku. Velmi důležitá je čistota viskozimetru i zkoumaného roztoku a rozpouštědla, přičemž daná teplota by neměla překročit  $\pm 0,05^\circ\text{C}$ . Kapilára viskozimetru by měla být svisle, a abychom dostali co nejmenší chybu měření, průtokové doby by měli být vyšší jak 120 s.

#### 4.8.2 Měření v rotačních viskozimetrech

Rotační viskozimetry jsou další variantou, jak změřit viskozitu roztoku. Obsahují dva koncentrické (soustředěné) válce o rozdílných poloměrech  $r_1$  a  $r_2$ , přičemž jeden z nich působí vlivem kapaliny na druhý válec úhlovým momentem  $\vec{M}$ , který se otáčí za konstantní úhlové rychlosti  $\omega$ . Tento moment je úměrný viskozitě tekutiny. [9, 11, 13, 21]

$$\vec{M} = \eta \cdot 4 \cdot \pi \cdot \omega \cdot \frac{r_1^2 \cdot r_2^2}{r_1^2 - r_2^2} \quad (38)$$



Obrázek 24 – Couettův typ – dva válce [9]

### 4.8.3 Měření rychlosti pádu kuličky

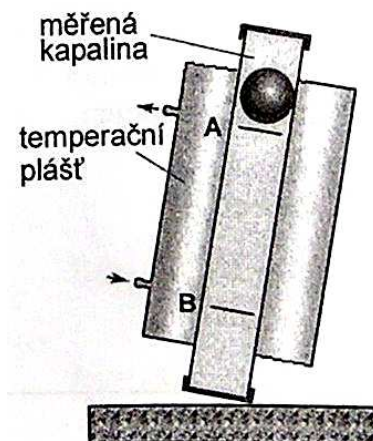
Zde nachází uplatnění tzv. Stokesův zákon, kdy se viskozita roztoku o určité hustotě  $\rho$  určí podle rychlosti pádu  $u$  tuhé kuličky o poloměru  $r$  v a hustotě  $\rho_K$ .

$$\eta = \frac{2 \cdot g \cdot r^2 \cdot (\rho_K - \rho)}{9 \cdot u} \quad (39)$$

Při této metodě měření viskozity je potřeba dlouhý a úzký sloupec kapaliny, ve kterém daná pevná kulička prostupuje kapalinou. Rychlost měření a nenáročnost zařízení je hlavní výhodou této metody. Odlišnou, ale částečně podobnou metodou je měření viskozity pomocí tzv. Höpplerova viskozimetru. Ten se skládá z uzavřené vychýlené válcové trubice, která je naplněna studovanou kapalinou, v níž se valí kovová či skleněná kulička.

$$\eta = \frac{A(\rho_K - \rho)}{u} \quad (40)$$

Zde je  $A$  konstanta daného přístroje. Skýtá velké množství výhod. Mezi hlavní patří to, že jím lze měřit těkavé kapaliny, které měříme nad teplotou varu, přičemž nedochází k vypařování a v neposlední řadě také široké rozpětí viskozit měřených roztoků. [9, 11, 13, 21]



Obrázek 25 – Kuličkový viskozimetr [9]

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**



## 5 MĚŘENÍ

Záměrem experimentu bylo prozkoumání chování roztoků 2-HEC se zaměřením na vnitřní tření tohoto roztoku způsobené strukturou, přičemž jsme se zaměřili obzvláště na závislost viskozity roztoku HEC na teplotě, molární hmotnosti a její distribuci.

### 5.1 Použité chemikálie

Studovanou látkou byl roztok 2-hydroxyetylcelulózy (2-HEC), přičemž se bral ohled na rozdílnou relativní molekulovou hmotnost. Použili dva roztoky o  $M_w = 90\,000$ , který měl vyšší hmotnostní koncentraci, a to 1 % - ní , druhý roztok o  $M_w = 1\,300\,000$  byl o hmotnostní koncentraci 0,11%. Studijní vzorky 2-HEC byly vyrobeny společností Sigma Aldrich.

### 5.2 Příprava roztoků

#### 5.2.1 Příprava skla

Sklo, které bylo použito na experiment, muselo být ještě před přípravou roztoků vyčištěno, tzn. zbaveno biologického a chemického znečištění. Nejdříve se dané sklo muselo ponořit do chromsírové (pro zbavení organických nečistot) a poté do chlorovodíkové kyseliny, která se použila na zbavení anorganických nečistot. V každé lázni bylo sklo po dobu min. 15 minut v digestoři a poté následovalo opláchnutí de-ionizovanou vodou a ethanolem. Posledním krokem byla sterilizace skla v sušárně při 120°C po dobu 20 minut.

#### 5.2.2 Příprava roztoků

Požadované roztoky o daných molárních hmotnostech se nejprve navážili tak, aby daný roztok byl 1 % - ní, avšak 0,11 % - ní roztok o  $M_w = 1\,300\,000$  jsme připravili dodatečným zředěním z již připraveného 1 % - ního roztoku. Poté se roztoky připravovaly ve vyhřívaných lázních za nepřetržitého míchání 3,5 hodiny. Samotné roztoky byly získány ze vzorků 2-HEC, rozpouštědlem byla v tomto případě de-ionizovaná voda, jenž byla připravena do čistých, sterilních nádob. Rozpouštění probíhalo při dvou různých teplotách, 30°C a 70°C. Po 3,5 hodinovém míchání se roztoky filtrovaly pomocí dvou frit, S1 a S2 (velikost pórů

frity S1: 100 -160  $\mu\text{m}$  a v případě S2: 40 – 100  $\mu\text{m}$ ). Takto připravené a přefiltrované roztoky byly ponechány v zásobních lahvích při teplotě 5°C.

### 5.3 Metoda měření

#### 5.3.1 Měřící zařízení

Měření viskozity daných roztoků o rozdílné molární hmotnosti, koncentracích a teplotě rozpouštění se provádělo na dvou Ubbelohdeho kapilárních viskozimetrech, přičemž oba měli kapiláru označenou symbolem I, ale díky ruční práci při výrobě těchto skleněných viskozimetrů, se konstanta drobně lišila. Konstanta prvního viskozimetru byla  $A_1 = 0,02896 \text{ [mm}^2 \cdot \text{s}^{-2}]$  a  $A_2 = 0,03020 \text{ [mm}^2 \cdot \text{s}^{-2}]$ , přičemž pro správnost výsledků se každý roztok měřil na obou viskozimetrech. Před samotným měřením se připravila temperanční lázeň, kterou tvořila dvouplášťová baňka, do které byla přiváděna voda z termostatu o požadované teplotě.

#### 5.3.2 Způsob měření

Měření bylo náročné kvůli nutné přesnosti úrovně teploty a kvůli počtu měření jednoho roztoku, které probíhalo za rozdílné teploty a to při 30, 40, 45, 50, 55, 60 a 70 při ohřevu. Při chlazení se udržovaly hodnoty teploty na stejných úrovních, avšak teplota měla samozřejmě sestupnou tendenci. Měřený roztok se vлил do vyčištěné kapiláry viskozimetru mezi 2 stanovené rysky a po ustálení teploty se počkalo 5 minut. Každé měření se pro každou teplotu provádělo 3x, pro větší přesnost údajů.

### 5.4 Způsob výpočtu

Výsledná hodnota měření byl čas průtoku roztoku 2-HEC v sekundách. Pro přesnost měření se provedla 3 měření na stejné teplotě i roztoku. Z těchto hodnot se vypočítala průměrná hodnota s odchylkou. Tento průměrný čas průtoku se přepočítal na kinematickou viskozitu  $\nu \text{ [m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$  pomocí rovnice (32). Kdy za  $A$  jsme dosadili danou konstantu v základních jednotkách  $\text{[mm}^2 \cdot \text{s}^{-2}]$  a za  $t$  jsme dosadili čas průtoku. Odchylka časové hodnoty se též vynásobila náležitou konstantou  $A$  pro výpočet odchylky kinematické viskozity. Poté již jsme mohli převést kinematickou viskozitu na dynamickou, a to tak, že jednotlivé hodnoty ki-

nematické viskozity jsme dle rovnice (11) vynásobili hustotou vody při dané teplotě, dle následující tabulky.

Tabulka 1 – Závislost hustoty vody na teplotě [32]

T [°C]	$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ [kg/m <sup>3</sup> ]
30	995,6502
40	992,2187
45	990,2162
50	988,0393
55	985,6982
60	983,2018
70	977,7726

Po vynásobení jsme získali dynamickou viskozitu  $\eta$  [Pa · s] pro daný roztok za určité teploty a stejným způsobem jsme dostali přes hustotu vody z odchylky kinematické viskozity i odchylku dynamické viskozity.

## 5.5 Výsledky a diskuze

V Tab. 2 – 9 jsou uvedeny výsledky měření teplotní závislosti viskozity vodných roztoků 2-HEC. Pro přehlednost jsou data znázorněna i formou grafů, v obrázcích 26 – 31. Kinematická viskozita byla přepočítána na dynamickou, použitím tabelovaných dat teplotní závislosti hustoty vody, viz Tab. 1. V Obr. 26 a 27 jsou znázorněny grafy teplotní závislosti viskozity pro roztoky 2-HEC  $M_w = 90\,000$ , rozpouštěné při 30 °C, resp. 70 °C. V Obr. 28 jsou uvedeny stejné závislosti pro porovnání v jednom grafu. Obdobně jsou znázorněny výsledky pro roztoky 2-HEC  $M_w = 1\,300\,000$  v Obr. 29 – 31.

Tabulka 2 – 2-HEC,  $M_w = 90\,000$ ,  $T_r = 30\text{ °C}$ , 1. měření, viskozimetr č. 1,  $A = 2,896 \cdot 10^{-8}$ 

	T [°C]	čas průtoku [s]	odchylka času průtoku [s]	$\nu$ [m <sup>2</sup> /s]	odchylka $\nu$ [m <sup>2</sup> /s]	$\eta$ [Pa*s]	odchylka $\eta$ [Pa*s]
ohřev	30	93,74	5,6E-02	2,715E-06	1,6E-09	2,703E-03	1,6E-06
	40	73,17	3,8E-02	2,119E-06	1,1E-09	2,103E-03	1,1E-06
	45	64,82	5,9E-02	1,877E-06	1,7E-09	1,859E-03	1,7E-06
	50	58,13	4,6E-02	1,683E-06	1,3E-09	1,663E-03	1,3E-06
	55	52,34	4,0E-02	1,516E-06	1,2E-09	1,494E-03	1,2E-06
	60	47,39	2,9E-02	1,372E-06	8,4E-10	1,349E-03	8,2E-07
	70	39,66	7,2E-02	1,148E-06	2,1E-09	1,123E-03	2,0E-06
chlazení	60	46,97	2,3E-02	1,360E-06	6,7E-10	1,337E-03	6,6E-07
	55	51,45	5,0E-02	1,490E-06	1,4E-09	1,469E-03	1,4E-06
	50	57,06	7,8E-02	1,653E-06	2,2E-09	1,633E-03	2,2E-06
	45	63,61	1,3E-01	1,842E-06	3,9E-09	1,824E-03	3,9E-06
	40	71,54	1,5E-01	2,072E-06	4,4E-09	2,056E-03	4,3E-06
	30	91,47	2,4E-01	2,649E-06	7,0E-09	2,638E-03	6,9E-06

Tabulka 3 – 2-HEC,  $M_w = 90\,000$ ,  $T_r = 70\text{ °C}$ , 2. měření, viskozimetr č. 1,  $A = 3,020 \cdot 10^{-8}$ 

	T [°C]	čas průtoku [s]	odchylka času průtoku [s]	$\nu$ [m <sup>2</sup> /s]	odchylka $\nu$ [m <sup>2</sup> /s]	$\eta$ [Pa*s]	odchylka $\eta$ [Pa*s]
ohřev	30	90,17	5,5E-02	2,723E-06	1,7E-09	2,711E-03	1,7E-06
	40	70,31	6,2E-02	2,123E-06	1,9E-09	2,107E-03	1,9E-06
	45	62,33	1,1E-01	1,882E-06	3,2E-09	1,864E-03	3,2E-06
	50	55,81	3,8E-02	1,686E-06	1,1E-09	1,665E-03	1,1E-06
	55	50,40	1,2E-01	1,522E-06	3,8E-09	1,500E-03	3,7E-06
	60	45,51	8,2E-02	1,374E-06	2,5E-09	1,351E-03	2,4E-06
	70	38,03	1,1E-01	1,149E-06	3,2E-09	1,123E-03	3,2E-06
chlazení	60	44,90	3,0E-02	1,356E-06	8,9E-10	1,333E-03	8,8E-07
	55	49,50	5,2E-02	1,495E-06	1,6E-09	1,474E-03	1,5E-06
	50	54,46	6,1E-02	1,645E-06	1,8E-09	1,625E-03	1,8E-06
	45	61,02	8,1E-02	1,843E-06	2,4E-09	1,825E-03	2,4E-06
	40	69,02	1,3E-01	2,084E-06	4,0E-09	2,068E-03	3,9E-06
	30	88,37	1,6E-01	2,669E-06	4,8E-09	2,657E-03	4,8E-06

Tabulka 4 – 2-HEC,  $M_w = 90\,000$ ,  $T_r = 70\text{ °C}$ , 1. měření, viskozimetr č. 1,  $A = 2,896 \cdot 10^{-8}$ 

	T [°C]	čas průtoku [s]	odchylka času průtoku [s]	$\nu$ [m <sup>2</sup> /s]	odchylka $\nu$ [m <sup>2</sup> /s]	$\eta$ [Pa*s]	odchylka $\eta$ [Pa*s]
ohřev	30	87,03	2,3E-01	2,520E-06	6,6E-09	2,509E-03	6,5E-06
	40	68,04	1,3E-01	1,970E-06	3,7E-09	1,955E-03	3,7E-06
	45	61,02	2,8E-01	1,767E-06	8,2E-09	1,750E-03	8,1E-06
	50	54,90	2,6E-01	1,590E-06	7,6E-09	1,571E-03	7,5E-06
	55	49,77	1,1E-01	1,441E-06	3,3E-09	1,421E-03	3,3E-06
	60	45,00	1,1E-01	1,303E-06	3,1E-09	1,281E-03	3,1E-06
	70	37,90	6,4E-02	1,098E-06	1,8E-09	1,073E-03	1,8E-06
chlazení	60	44,32	1,6E-01	1,284E-06	4,5E-09	1,262E-03	4,5E-06
	55	48,78	8,2E-02	1,413E-06	2,4E-09	1,392E-03	2,3E-06
	50	53,99	7,2E-02	1,564E-06	2,1E-09	1,545E-03	2,1E-06
	45	59,70	4,2E-02	1,729E-06	1,2E-09	1,712E-03	1,2E-06
	40	66,68	1,5E-01	1,931E-06	4,3E-09	1,916E-03	4,2E-06
	30	85,51	1,2E-01	2,476E-06	3,5E-09	2,466E-03	3,4E-06

Tabulka 5 – 2-HEC,  $M_w = 90\,000$ ,  $T_r = 70\text{ °C}$ , 2. měření, viskozimetr č. 1,  $A = 3,020 \cdot 10^{-8}$ 

	T [°C]	čas průtoku [s]	odchylka času průtoku [s]	$\nu$ [m <sup>2</sup> /s]	odchylka $\nu$ [m <sup>2</sup> /s]	$\eta$ [Pa*s]	odchylka $\eta$ [Pa*s]
ohřev	30	83,93	1,6E-01	2,535E-06	5,0E-09	2,524E-03	5,0E-06
	40	65,49	1,5E-01	1,978E-06	4,6E-09	1,962E-03	4,6E-06
	45	58,37	5,0E-02	1,763E-06	1,5E-09	1,746E-03	1,5E-06
	50	52,56	6,8E-02	1,587E-06	2,1E-09	1,568E-03	2,0E-06
	55	47,62	3,8E-02	1,438E-06	1,1E-09	1,418E-03	1,1E-06
	60	43,32	9,6E-02	1,308E-06	2,9E-09	1,286E-03	2,9E-06
	70	36,49	8,2E-02	1,102E-06	2,5E-09	1,078E-03	2,4E-06
chlazení	60	42,70	5,0E-02	1,290E-06	1,5E-09	1,268E-03	1,5E-06
	55	47,05	5,2E-02	1,421E-06	1,6E-09	1,400E-03	1,5E-06
	50	51,53	8,7E-02	1,556E-06	2,6E-09	1,538E-03	2,6E-06
	45	57,21	1,4E-01	1,728E-06	4,3E-09	1,711E-03	4,3E-06
	40	64,18	1,1E-01	1,938E-06	3,5E-09	1,923E-03	3,4E-06
	30	82,43	1,2E-01	2,489E-06	3,5E-09	2,479E-03	3,5E-06

Tabulka 6 – 2-HEC,  $M_w = 1\,300\,000$ ,  $T_r = 30\text{ }^\circ\text{C}$ , 1. měření, viskozimetr č. 1,  $A = 2,896 \cdot 10^{-8}$

	T [°C]	čas průtoku [s]	odchylka času průtoku [s]	$\nu$ [m <sup>2</sup> /s]	odchylka $\nu$ [m <sup>2</sup> /s]	$\eta$ [Pa*s]	odchylka $\eta$ [Pa*s]
ohřev	30	86,14	4,9E-02	2,495E-06	1,4E-09	2,484E-03	1,4E-06
	40	68,01	3,8E-02	1,969E-06	1,1E-09	1,954E-03	1,1E-06
	45	61,39	8,8E-02	1,778E-06	2,5E-09	1,761E-03	2,5E-06
	50	56,09	4,1E-02	1,624E-06	1,2E-09	1,605E-03	1,2E-06
	55	50,71	9,0E-02	1,468E-06	2,6E-09	1,447E-03	2,6E-06
	60	46,43	8,1E-02	1,345E-06	2,3E-09	1,322E-03	2,3E-06
	70	39,13	7,4E-02	1,133E-06	2,1E-09	1,108E-03	2,1E-06
chlazení	60	45,16	4,3E-02	1,308E-06	1,3E-09	1,286E-03	1,2E-06
	55	49,41	8,3E-02	1,431E-06	2,4E-09	1,411E-03	2,4E-06
	50	55,05	6,6E-02	1,594E-06	1,9E-09	1,575E-03	1,9E-06
	45	60,18	7,8E-02	1,743E-06	2,3E-09	1,726E-03	2,2E-06
	40	66,34	8,4E-02	1,921E-06	2,4E-09	1,906E-03	2,4E-06
	30	84,74	1,0E-01	2,454E-06	2,9E-09	2,443E-03	2,9E-06

Tabulka 7 – 2-HEC,  $M_w = 1\,300\,000$ ,  $T_r = 30\text{ }^\circ\text{C}$ , 2. měření, viskozimetr č. 1,  $A = 3,020 \cdot 10^{-8}$

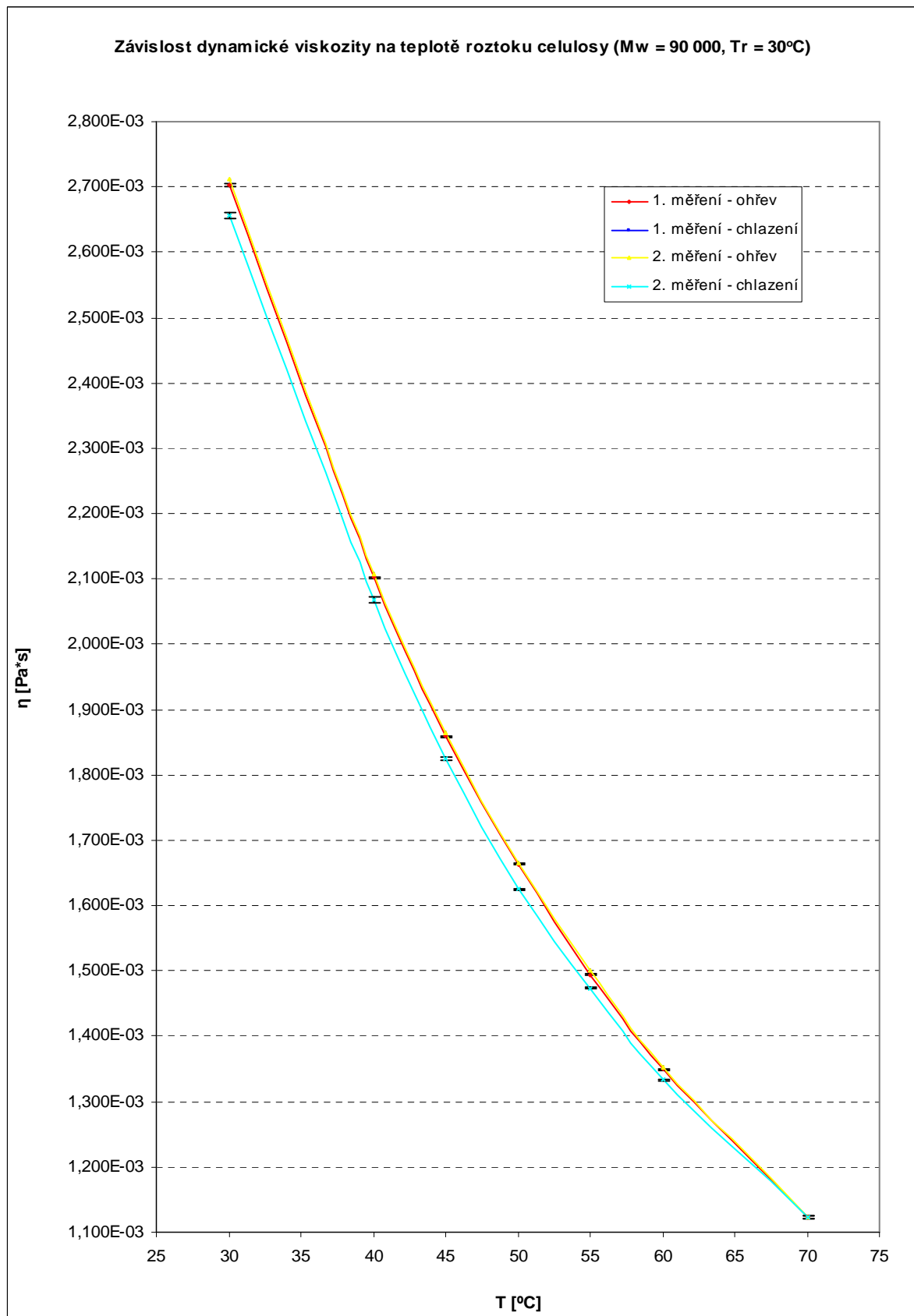
	T [°C]	čas průtoku [s]	odchylka času průtoku [s]	$\nu$ [m <sup>2</sup> /s]	odchylka $\nu$ [m <sup>2</sup> /s]	$\eta$ [Pa*s]	odchylka $\eta$ [Pa*s]
ohřev	30	83,15	8,8E-02	2,511E-06	2,7E-09	2,500E-03	2,7E-06
	40	65,65	1,9E-01	1,983E-06	5,6E-09	1,967E-03	5,6E-06
	45	59,28	1,9E-01	1,790E-06	5,6E-09	1,773E-03	5,6E-06
	50	54,03	1,7E-01	1,632E-06	5,2E-09	1,612E-03	5,1E-06
	55	49,20	1,3E-01	1,486E-06	3,9E-09	1,465E-03	3,8E-06
	60	44,34	4,3E-02	1,339E-06	1,3E-09	1,316E-03	1,3E-06
	70	37,43	1,1E-01	1,130E-06	3,2E-09	1,105E-03	3,2E-06
chlazení	60	43,55	2,9E-02	1,315E-06	8,8E-10	1,293E-03	8,6E-07
	55	47,72	8,3E-02	1,441E-06	2,5E-09	1,421E-03	2,5E-06
	50	52,61	7,8E-02	1,589E-06	2,4E-09	1,570E-03	2,3E-06
	45	57,80	1,0E-01	1,746E-06	3,1E-09	1,729E-03	3,1E-06
	40	63,85	1,1E-01	1,928E-06	3,2E-09	1,913E-03	3,2E-06
	30	80,77	9,0E-02	2,439E-06	2,7E-09	2,429E-03	2,7E-06

Tabulka 8 – 2-HEC,  $M_w = 1\,300\,000$ ,  $T_r = 70\text{ }^\circ\text{C}$ , 1. měření, viskozimetr č. 1,  $A = 2,896 \cdot 10^{-8}$

	T [°C]	čas průtoku [s]	odchylka času průtoku [s]	$\nu$ [m <sup>2</sup> /s]	odchylka $\nu$ [m <sup>2</sup> /s]	$\eta$ [Pa*s]	odchylka $\eta$ [Pa*s]
ohřev	30	79,22	1,1E-01	2,294E-06	3,3E-09	2,284E-03	3,3E-06
	40	61,49	1,2E-01	1,781E-06	3,5E-09	1,767E-03	3,4E-06
	45	54,61	1,3E-01	1,581E-06	3,8E-09	1,566E-03	3,8E-06
	50	49,14	1,0E-01	1,423E-06	2,9E-09	1,406E-03	2,9E-06
	55	44,19	4,0E-02	1,280E-06	1,2E-09	1,261E-03	1,2E-06
	60	39,32	1,1E-01	1,139E-06	3,1E-09	1,120E-03	3,0E-06
	70	32,52	1,0E-01	9,417E-07	3,0E-09	9,208E-04	3,0E-06
chlazení	60	38,35	2,2E-01	1,111E-06	6,4E-09	1,092E-03	6,3E-06
	55	42,74	1,2E-01	1,238E-06	3,6E-09	1,220E-03	3,6E-06
	50	48,31	6,7E-02	1,399E-06	2,0E-09	1,382E-03	1,9E-06
	45	53,75	7,0E-02	1,557E-06	2,0E-09	1,541E-03	2,0E-06
	40	60,57	1,7E-01	1,754E-06	4,8E-09	1,740E-03	4,8E-06
	30	77,86	1,2E-01	2,255E-06	3,5E-09	2,245E-03	3,5E-06

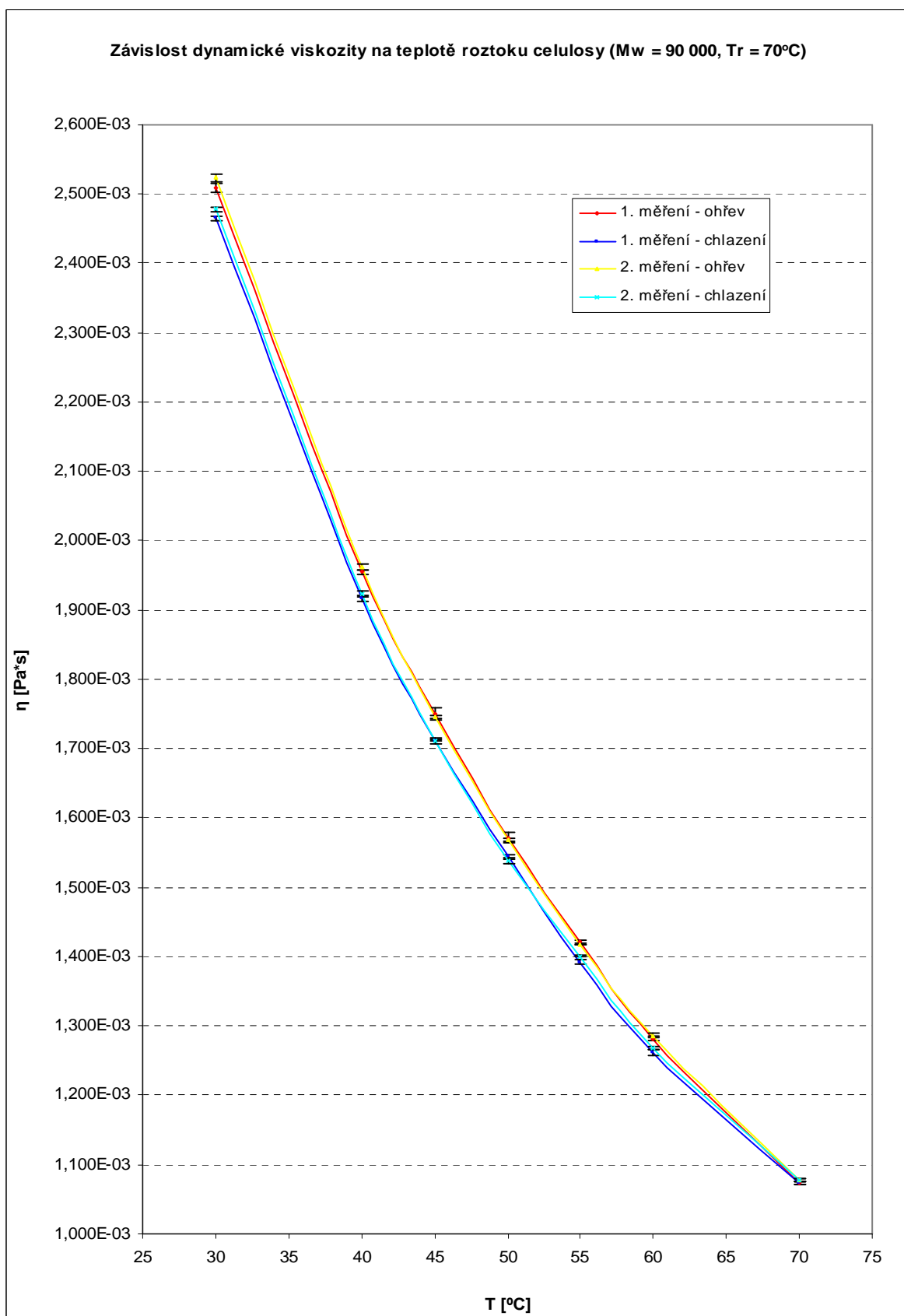
Tabulka 9 – 2-HEC,  $M_w = 1\,300\,000$ ,  $T_r = 70\text{ }^\circ\text{C}$ , 2. měření, viskozimetr č. 1,  $A = 3,020 \cdot 10^{-8}$

	T [°C]	čas průtoku [s]	odchylka času průtoku [s]	$\nu$ [m <sup>2</sup> /s]	odchylka $\nu$ [m <sup>2</sup> /s]	$\eta$ [Pa*s]	odchylka $\eta$ [Pa*s]
ohřev	30	76,19	8,7E-02	2,301E-06	2,6E-09	2,291E-03	2,6E-06
	40	58,74	1,5E-01	1,774E-06	4,4E-09	1,760E-03	4,4E-06
	45	52,35	7,6E-02	1,581E-06	2,3E-09	1,566E-03	2,3E-06
	50	46,96	1,1E-01	1,418E-06	3,5E-09	1,401E-03	3,4E-06
	55	42,17	9,5E-02	1,274E-06	2,9E-09	1,255E-03	2,8E-06
	60	37,32	5,5E-02	1,127E-06	1,7E-09	1,108E-03	1,6E-06
	70	30,99	1,0E-01	9,358E-07	3,2E-09	9,150E-04	3,1E-06
chlazení	60	36,57	5,2E-02	1,104E-06	1,6E-09	1,086E-03	1,5E-06
	55	40,79	2,7E-02	1,232E-06	8,2E-10	1,214E-03	8,1E-07
	50	46,06	1,1E-01	1,391E-06	3,4E-09	1,374E-03	3,3E-06
	45	51,00	4,0E-02	1,540E-06	1,2E-09	1,525E-03	1,2E-06
	40	57,42	1,1E-01	1,734E-06	3,2E-09	1,721E-03	3,2E-06
	30	74,92	1,6E-01	2,262E-06	4,7E-09	2,253E-03	4,7E-06

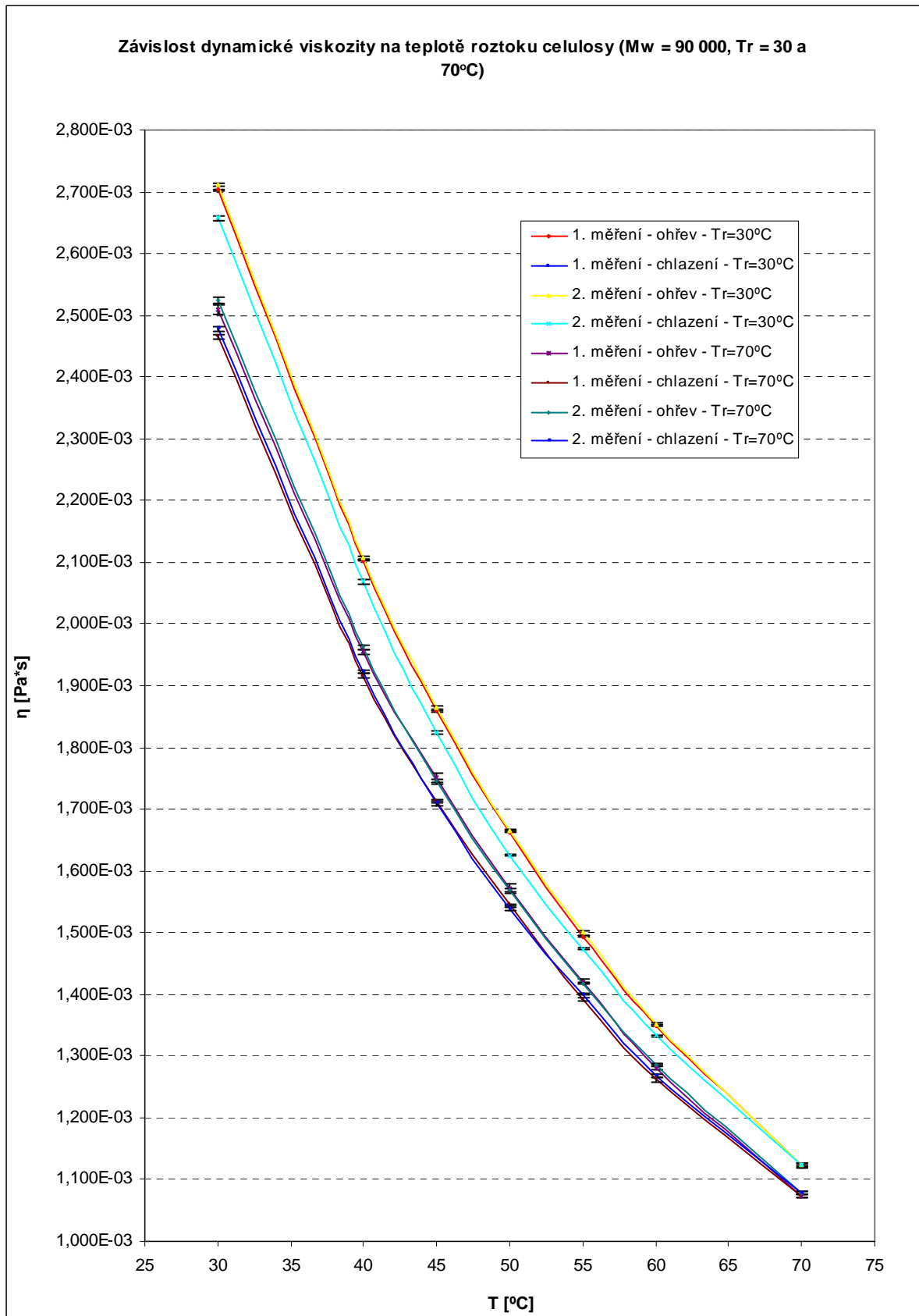


Obrázek 26 – Graf závislosti dynamické viskozity na teplotě pro roztok 2-HEC,  $M_w = 90\,000$ ,  $T_r = 30^\circ\text{C}$

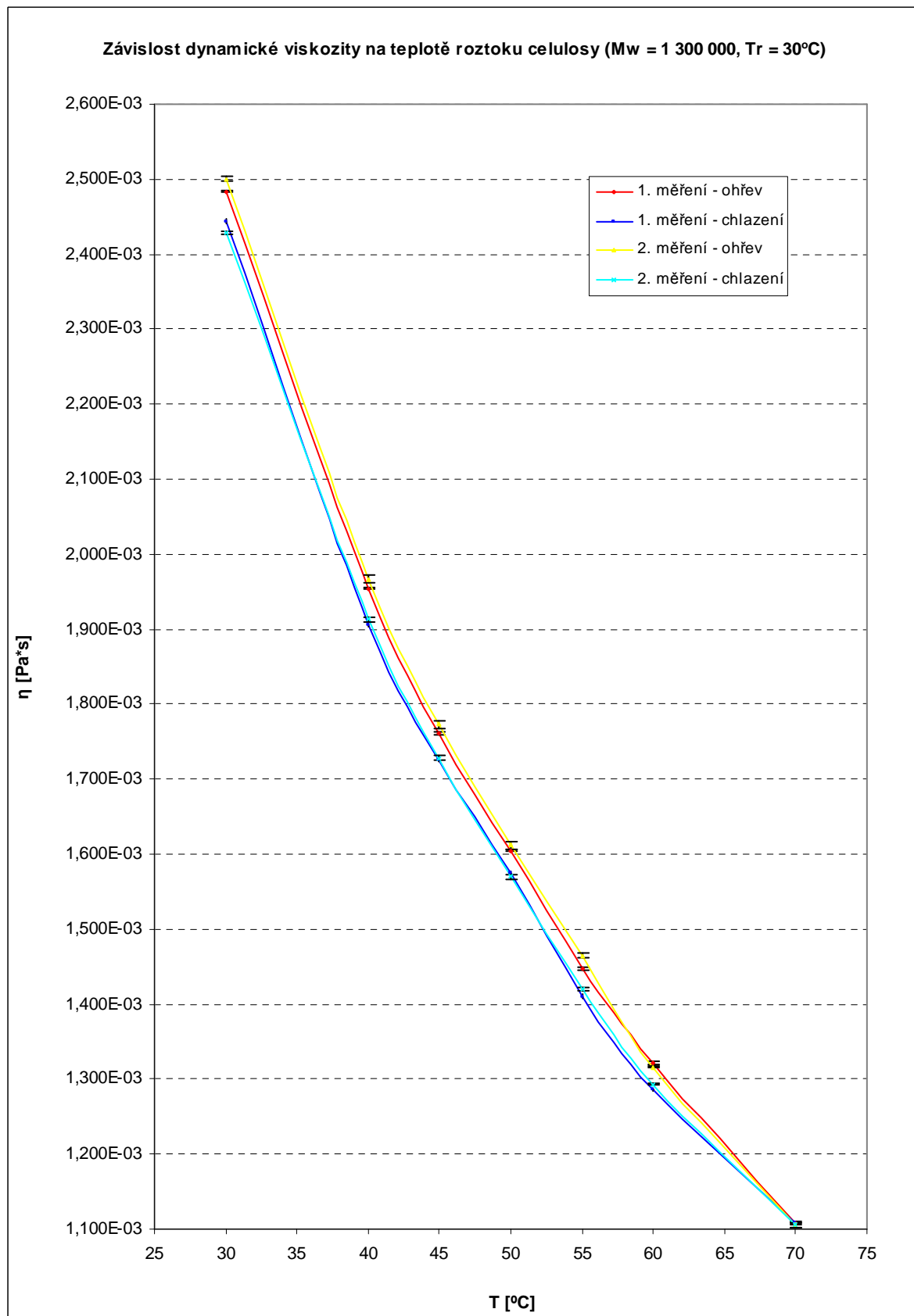




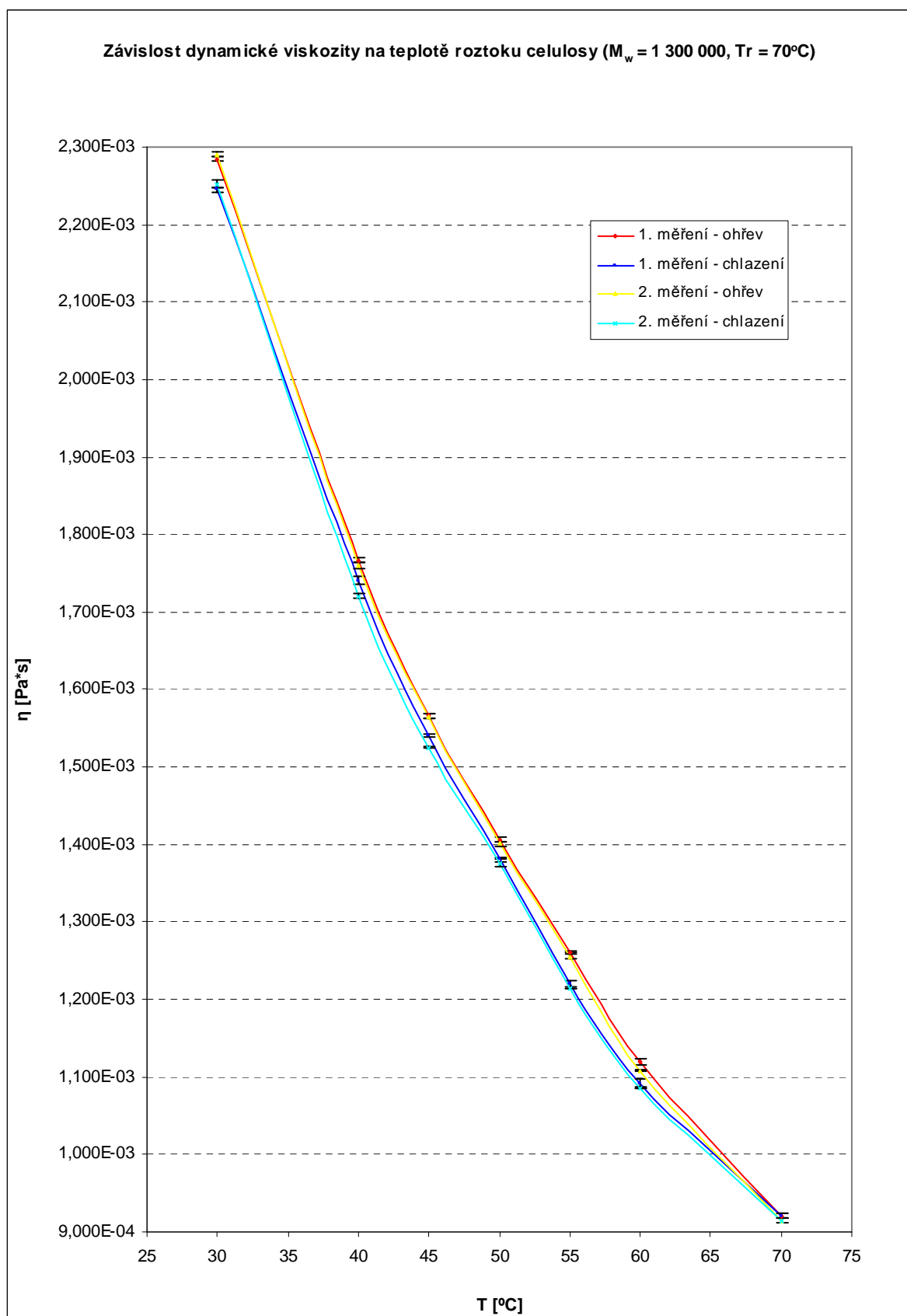
Obrázek 27 – Graf závislosti dynamické viskozity na teplotě pro roztok 2-HEC,  $M_w = 90\,000$ ,  $T_r = 70^\circ\text{C}$



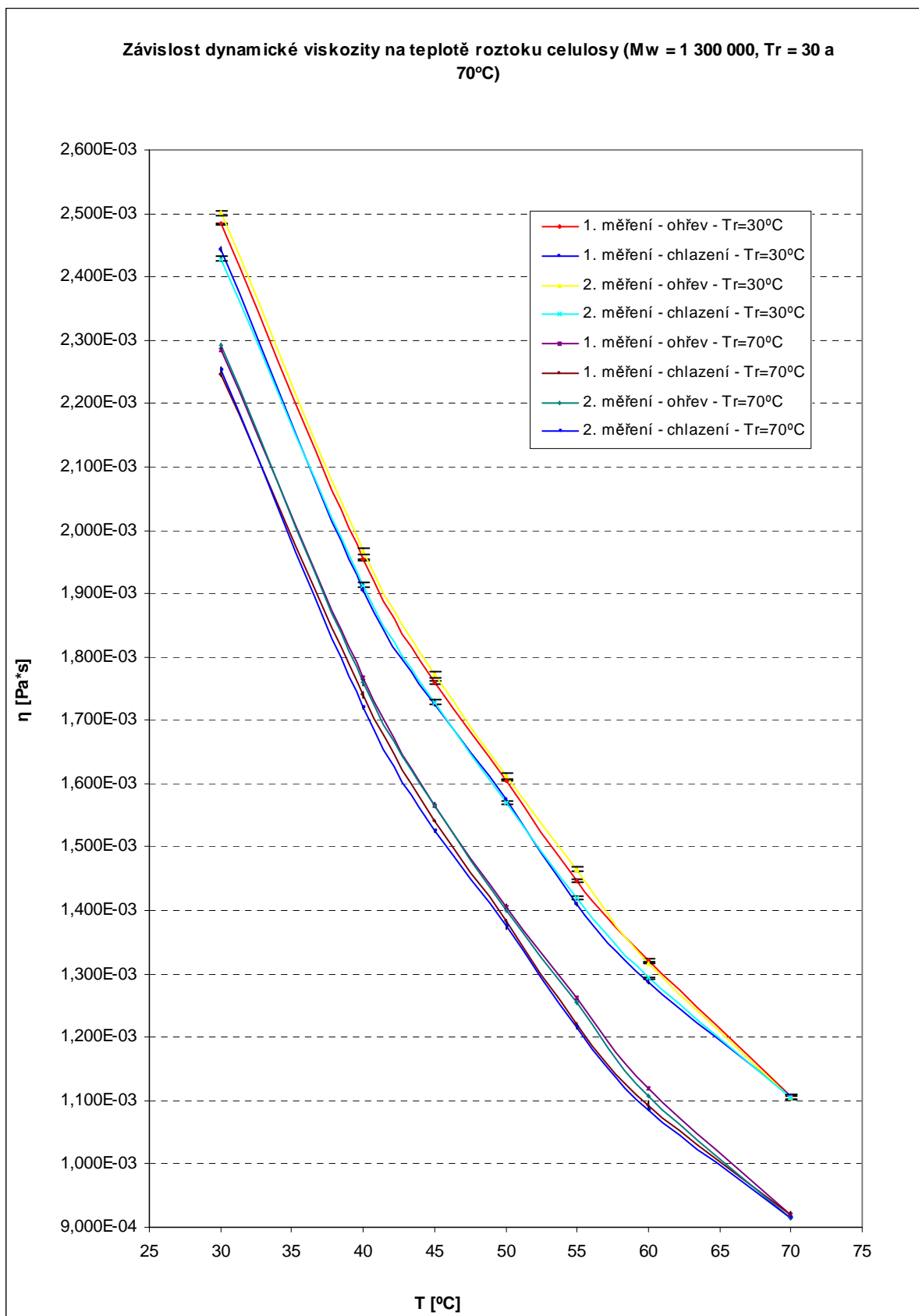
Obrázek 28 – Graf závislosti dynamické viskozity na teplotě pro roztok 2-HEC,  $M_w = 90\,000$ ,  $T_r = 30^\circ\text{C}$  a  $70^\circ\text{C}$



Obrázek 29 – Graf závislosti dynamické viskozity na teplotě pro roztok 2-HEC,  $M_w = 1\,300\,000$ ,  $T_r = 30^\circ\text{C}$



Obrázek 30 – Graf závislosti dynamické viskozity na teplotě pro roztok 2-HEC,  $M_w = 1\,300\,000$ ,  $T_r = 70^\circ\text{C}$



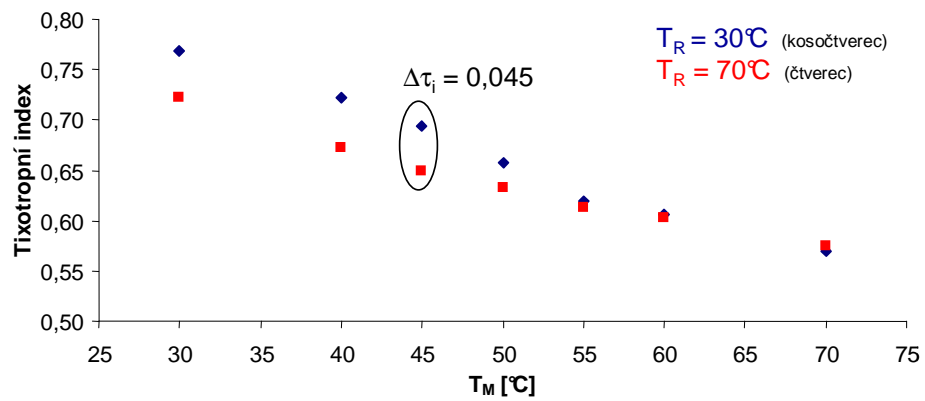
Obrázek 31 – Graf závislosti dynamické viskozity na teplotě pro roztok 2-HEC,  $M_w = 1\,300\,000$ ,  $T_r = 30^\circ\text{C}$  a  $70^\circ\text{C}$

U všech systémů lze jasně pozorovat pokles viskozity s rostoucí teplotou. Tento jev je dán oslabením sekundárních vazeb mezi makromolekulami v roztoku a zejména nad teplotou skelného přechodu také větší mobilitou segmentů polymerního řetězce. Zajímavé je porovnání systémů s rozdílnou hodnotou molekulové hmotnosti, viz Obr. 28 a Obr. 31. V oblasti nad teplotou skelného přechodu vykazují oba systémy odklon od ideálního chování – tento jev je lépe pozorovatelný u systému s  $M_w = 1\,300\,000$ , Obr. 31. Díky delšímu řetězci je zde pravděpodobné, že tok bude ovlivňován komplikovanějšími silovými interakcemi, větším počtem možných konformací řetězce a také mechanickým zapletením řetězců. Na průběhu grafů je také vidět více rozdílů mezi jednotlivými měřeními.

Systémy připravené při zvýšené teplotě (rozdíl  $40\text{ }^\circ\text{C}$ ) mají za pokojové teploty viskozitu nižší o cca  $0,2 \cdot 10^{-3}$  Pa.s, což tvoří přes 10 % z celkového měřeného rozsahu (bez ohledu na molekulovou hmotnost). Zajímavé je, že na opačném konci teplotní závislosti zůstává tento rozdíl zachován u systému s vyšší molekulovou hmotností, kdežto u systému s  $M_w = 90\,000$  je rozdíl o 75 % nižší. Systém s nízkou molekulovou hmotností připravený při zvýšené teplotě je nejspíše schopen výraznější organizace, která jde proti tepelnému pohybu a brání většímu poklesu viskozity.

Posledním zajímavým jevem je hystereze viskozity při ohřevu a ochlazování. Je projevem tepelné paměti materiálu, kdy struktura narušená tepelnou energií není schopna v průběhu doby trvání experimentu zaujmout původní konformaci.

Na Obr. 32 jsou uvedeny výsledky experimentu sledování tepelné závislosti viskozity systému 2-HEC,  $M_w = 90\,000$ , hmotnostní koncentrace 1 %, získané měřeními na rotačním viskozimetru. Pro další měření by bylo pravděpodobně vhodné použít podobné přístrojové vybavení, které umožňuje sledovat chování polymerních systémů nejen v závislosti na teplotě, ale i čase a rychlosti smykové deformace



Obrázek 32 – Vývoj tixotropního indexu s teplotou u  $w = 1\%$  roztoku 2-HEC o  $M_w = 90\,000$ , rozpouštěného při rozdílné teplotě  $T_R$ . Měření prováděné na geometrii jednoho válce. [3]

## ZÁVĚR

Práce se zabývá problematikou tokových vlastností vodných roztoků derivátů celulózy, konkrétně 2-HEC. Byl sledován vliv struktury polymeru, molekulové hmotnosti, hmotnostního podílu polymeru v roztoku a tepelné historie přípravy roztoku.

Teplotní závislost viskozity vodného roztoku polymeru byla sledována pomocí měření na Ubbelohdeho viskozimetru. Byly sledovány systémy s molekulovou hmotností polymeru 90 000 a 1 300 000, připravované rozpouštěním při 30 a 70 °C.

Byla zjištěna hystereze viskozity při cyklu ohřevu a ochlazení. Tvar hysterezních křivek je ovlivněn překročením teploty skelného přechodu systému, větší odchylky mezi jednotlivými měřeními byly pozorovány u roztoku MW 1 300 000, kde má polymer více možností interakcí a konformací.

Byla pozorována systematicky nižší viskozita systému připravených při zvýšené teplotě a také méně výrazný pokles viskozity s teplotou u systému MW 90 000 připraveném při 70 °C, který je pravděpodobně způsoben zvýšenou schopností organizace molekul v roztoku.



## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] RAFAJOVÁ, Magda. *Samo-organizace biopolymerů na fázových rozhraních: diplomová práce*. Zlín: UTB ve Zlíně: Fakulta technologická, 2010.
- [2] RAJNOHOVÁ, Magda. *Studium samoorganizačních schopností biopolymerů na fázových rozhraních: diplomová práce*. Zlín: UTB ve Zlíně: Fakulta technologická, 2010.
- [3] MICHALČÍKOVÁ, IOveta. *Vliv tixotropie na samoorganizační schopnosti biopolymerů: diplomová práce*. Zlín: UTB ve Zlíně: Fakulta technologická, 2010.
- [4] RAAB, Miroslav. *Materiály a člověk: Netradiční úvod do současné materiálové vědy*. 1. vyd. Praha: Encyklopedický dům, 1999. 228 s. 80-86044-13-0
- [5] MLEZIVA, Josef. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 1. vyd. Praha: Sobotáles, 1993. 528 s. 80-901570-4-1
- [6] KOMÁREK, Jaroslav, MRÁZEK, Jaroslav, ŠRÁMEK, Miroslav. *Makromolekulární látky: Deriváty celulózy*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1966. 184s.
- [7] KUFFER, Alfréd. *Deriváty celulózy*. Bratislava: VÚPC, 1961. 159 s.
- [8] KLÁSEK, Antonín. *Nauka o polymerech II: Biopolymery*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1980. 116 s.
- [9] BARTOVSKÁ, Lidmila, ŠIŠKOVÁ, Marie. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 5. vyd. Praha: VŠCHT, 2005. 244s. 80-7080-579-X
- [10] WEIN, Ondřej. *Úvod do reologie*. 1. vyd. Brno: VUT, 1996. 84s.
- [11] RYBNÍKÁŘ, František. *Makromolekulární chemie I*. 1. vyd. Brno: VUT, 1988.
- [12] ZÁMORSKÝ, Zdeněk. *Nauka o polymerech I*. 1. vyd. Brno: VUT, 1982.
- [13] ŠIMEK, Lubomír. *Fyzikální chemie II : Koloidní a makromolekulární systémy*. 3. vyd. Zlín: UTB, 2005. 85 s.
- [14] MOORE, Walter. J. *Fyzikální chemie*. 2. vyd. Praha: SNTL, 1981. 974 s.
- [15] MORAVETZ, Herbert. *Chování makromolekul v roztoku*. 1. vyd. Praha: Academia, 1971. 516 s.
- [16] MEISSNER, Bohumil, ZILVAR, Václav. *Fyzika polymerů: Struktura a vlastnosti*

- polymerních materiálu*. 1. vyd. Praha: SNTL/Alfa, 1987. 85 s.
- [17] SHAW, Duncan. J. *Introduction to colloid and surface chemistry*. 4. vyd. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1992. 320 s. 9780750611824
- [18] PAINTER, Paul C., COLEMAN, Michael M. *Fundamentals of polymer science*. 3. vyd. Lancaster PE: CRC Press, 1998. 496 s. 1566765595
- [19] BARNES, H. A., HUTTON, J. F., WALTERS, K. *An introduction to rheology*. 3. vyd. Amsterdam: Elsevier Science, 1989. 210 s. 0-444-87140-3
- [20] SHAW, Montgomery T., MACKNIGHT, William J. *Introduction to polymer viscoelasticity*. 3. vyd. Hoboken NJ: John Wiley and Sons, 2005. 316 s.
- [21] MACOSKO, Christopher W. *Rheology: Principles, measurements and applications*, 1. vyd. Chichester: , 1994. 568 s. 0-471-18575-2
- [22] HON, David N. S., SHIRAISHI, Nobuo. *Wood and Cellulosic Chemistry*. 2. vyd. Basel: CRC Press, 2000. 914 s. 0824700244
- [23] STROBL, Gert. *The physics of polymers*. 3. vyd. Berlin: Springer, 2010. 532 s.
- [24] CHANDA, Manas, ROY, Salil K. *Plastics fundamentals, properties, and testing*. 3. vyd. Boca Raton: CRC Press, 2008. 280 s. 978-1-4200-8060-5
- [25] *Tampere University of technology. Selected physical properties of polymeric materials* [online]. Dostupný z WWW:  
<[http://http://www.tut.fi/units/ms/muo/vert/4\\_rubber\\_physics/images/physical\\_properties\\_clip\\_image056.gif](http://http://www.tut.fi/units/ms/muo/vert/4_rubber_physics/images/physical_properties_clip_image056.gif)>.
- [26] *Pedagogická fakulta Masarykovy univerzity. Fyzikální základy vědy o materiálu* [online]. Dostupný z WWW:  
<[http://www.ped.muni.cz/wphy/fyzv1a/FMKomplet\\_soubory/image012.jpg](http://www.ped.muni.cz/wphy/fyzv1a/FMKomplet_soubory/image012.jpg)>.
- [27] *Fusedglass. Surface Pension* [online]. Dostupný z WWW:  
<[http://fusedglass.org/imgs/02\\_surface\\_tension.jpg](http://fusedglass.org/imgs/02_surface_tension.jpg)>.
- [28] *Vydavatelství VSCHT v Praze. Tixotropie* [online]. Dostupný z WWW:  
<[http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_es-001/figures/tixotropie.2.jpg](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/figures/tixotropie.2.jpg)>.
- [29] *Vydavatelství VSCHT v Praze. Reopexie* [online]. Dostupný z WWW:  
<[http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_es-001/figures/reopexie.2.jpg](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/figures/reopexie.2.jpg)>.

- [30] *UTB ve Zlíně, Ústav fyziky a materiálového inženýrství. Závislost viskozity na procesních a molekulárních parametrech* [online]. Dostupný z WWW: <[http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika\\_pol/FP\\_03.pdf](http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP_03.pdf)>.
- [31] *UTB ve Zlíně, Ústav fyziky a materiálového inženýrství. Environmentální fyzika* [online]. Dostupný z WWW: <[http://ufmi.ft.utb.cz/texty/env\\_fyzika/EF\\_06.pdf](http://ufmi.ft.utb.cz/texty/env_fyzika/EF_06.pdf)>.
- [32] State University Frostburg. *Water density* [online]. Dostupný z WWW: <<http://antoine.frostburg.edu/chem/senese/javascript/water-density.html>>.
- [33] *Engineering archives<sup>®</sup> - Forum. Newtonian and Nonnewtonian Fluids* [online]. Dostupný z WWW: <[http://www.engineeringarchives.com/img/les\\_fm\\_newtoniannonnewtonian\\_1.png](http://www.engineeringarchives.com/img/les_fm_newtoniannonnewtonian_1.png)>.

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

$\bar{M}$	Průměrná střední hodnota molekulové hmotnosti
$\bar{P}$	Střední hodnota polymeračního stupně
$M_0$	Molární hmotnost monomeru
<i>HEC</i>	Hydroxyetylcelulóza
<i>CN</i>	Nitrát celulózy
<i>CA</i>	Acetát celulózy
<i>CAB</i>	Acetobutyrate celulózy
<i>M</i>	Molární hmotnost
$M_r$	Relativní molekulová hmotnost
$\bar{M}_n$	Číselný průměr molární hmotnosti
$\bar{M}_w$	Hmotnostní průměr molární hmotnosti
$\bar{M}_\eta$	Viskozimetrický průměr molární hmotnosti
$\bar{M}_z$	Průměr molární hmotnosti
$F(r)$	Diferenciální rozdělovací funkce
$F_w(r)$	Diferenciální rozdělovací funkce hmotnosti částic
$F_N(r)$	Diferenciální rozdělovací funkce počtu částic
$I(r)$	Integrální rozdělovací funkce
$I_w(r)$	Integrální rozdělovací funkce hmotnosti částic
$I_N(r)$	Integrální rozdělovací funkce počtu částic
$Q_w(r)$	Doplňková integrální rozdělovací funkce hmotnosti částic
$Q_N(r)$	Doplňková integrální rozdělovací funkce počtu částic
$T_g$	Teplota zeskenění amorfního polymeru
$T_f$	Teplota tečení amorfního polymeru

$T_n$	Teplota tání krystalických a semikrystalických polymerů
$v$	Měrný objem
$\lambda_{22}$	Interakce mezi molekulami v řetězci
$\lambda_{12}$	Interakcemi mezi molekulami řetězce a molekulami rozpouštědla
$\lambda_{11}$	Interakce mezi molekulami rozpouštědla
$\Delta G$	Gibbsova vnitřní energie
$\Delta H$	Entalpie rozpouštění
$\Delta S$	Entropie rozpouštění, směšování
$T$	Termodynamická teplota
$R$	Univerzální plynová konstanta
$n_{1,2}$	Látkové množství
$\varphi_{1,2}$	Objemový zlomek
$\chi$	Interakční parametr rozpustnosti
$\alpha$	Expanzní faktor
$B$	Druhý virilní koeficient
$\theta$	Ideální podmínky, teplota
$e$	Hustota kohezní energie
$L_i$	Výparné teplo
$V$	Objem
$\delta$	Parametr rozpustnosti
$l$	Kapalná fáze
$g$	Plynná fáze
$s$	Pevná fáze
$\tau_{xy}$	Tečné napětí
$u_x$	Rychlost toku ve směru osy x

$du_x/dy,$	Gradient rychlosti
$\dot{\gamma}$	Gradient rychlosti
$\sigma$	Smykové napětí
$\eta$	Dynamická viskozita
$\nu$	Kinematická viskozita
$\rho$	Hustota kapaliny
$\phi$	Fluidita
$\varphi$	Disipace
$\varepsilon$	Poměrná deformace, délkové prodloužení
$\tau$	Smykové napětí
$G$	Modul pružnosti
$\gamma$	Poměrné posunutí při smykovém namáhání, resp. zkos
$\delta$	Fázový posun
$t$	Čas; doba průtoku kapaliny
$\sigma_y$	Mez toku kapaliny
$\eta_\infty$	Asymptotická, mezní viskozita
$\gamma_{pruž, píst, celk}$	Deformace v reologickém modelu
$\sigma_{pruž, píst, celk}$	Napětí v reologickém modelu
$\eta_{rel}$	Relativní viskozita, resp. viskozitní poměr
$\eta_i$	Dynamická viskozita částic polymeru, disperzního podílu
$\eta_0$	Dynamická viskozita disperzního prostředí, resp. rozpouštědla; limitní, resp. newtonská viskozita
$\eta_0$	Limitní viskozita
$\eta_{sp}$	Měrná, specifická viskozita, resp. inkrement relativní viskozity
$\eta_{red}$	Redukovaná viskozita, resp. viskozitní číslo

$w_2$	Hmotnostní koncentrace částic polymeru
$\eta_{inh}$	Logaritmické viskozitní číslo, resp. inherentní viskozita
$[\eta]$	Limitní viskozitní číslo, resp. vnitřní viskozita
$K$	Viskozitní konstanta pro systém polymer - rozpouštědlo
$a$	Viskozitní konstanta pro systém polymer - rozpouštědlo
$\rho_2$	Hustota disperzního podílu
$V_i$	Objem části látky
$V_0$	Objem celého roztoku
$c_1, c_2$	Univerzální konstanty
$E$	Aktivační energie nutná k překonání bariéry
$M_c$	Kritická molekulová hmotnost
$K_H$	Hugginsova konstanta
$h$	Výška hladiny kapaliny ve viskozimetru
$g$	Gravitační zrychlení
$r$	Poloměr kapiláry
$l$	Délka kapiláry
$m$	Tabelované konstanty kapilárních viskozimetrů
$A$	Tabelované konstanty kapilárních viskozimetrů
$v$	Rychlost proudění kapaliny
$\vec{M}$	Úhlový moment válce v rotačním viskozimetru
$r_1, r_2$	Poloměry dvou soustředěných válců v rotačním viskozimetru
$\omega$	Úhlová rychlost
$u$	Rychlost pádu kuličky
$\rho_K$	Hustota tuhé kuličky
$Tr$	Teplota rozpouštění polymeru v rozpouštědle

## SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obrázek 1 – Stechiometrický vzorec celulózy [5] .....</i>	14
<i>Obrázek 2 – Reakce vedoucí ke vzniku karboxymethylcelulózy [6] .....</i>	15
<i>Obrázek 3 – Stechiometrický vzorec hydroxyetyl celulózy [6].....</i>	15
<i>Obrázek 4 – Parametry zcela napřímeného řetězce [11].....</i>	21
<i>Obrázek 5 – Struktura semikrystalických polymerů a lamela [12].....</i>	22
<i>Obrázek 6 – Struktura krystalických polymerů [12].....</i>	22
<i>Obrázek 7 – Termodynamická křivka amorfních polymerů [9].....</i>	23
<i>Obrázek 8 – Vliv ohřevu amorfních a semikrystalických polymerů na měrný objem polymerů [25] .....</i>	24
<i>Obrázek 9 – Vliv amorfních a krystalických polymerů na deformaci [12].....</i>	24
<i>Obrázek 10 – Vliv zmenšující se velikosti částice na fázovém [9].....</i>	28
<i>Obrázek 11 – Molekula v objemu a v povrchové fázi [27] .....</i>	29
<i>Obrázek 12 – Symbol pro Hookovské systémy [17].....</i>	31
<i>Obrázek 13 – Časová závislost napětí a poměrné deformace při harmonickém namáhání u ideálně elastických materiálů [31] .....</i>	32
<i>Obrázek 14 – Symbol pro Newtonské systémy látky [19] .....</i>	33
<i>Obrázek 15 – Časová závislost napětí a poměrné deformace při harmonickém namáhání u ideálně viskózních materiálů [31] .....</i>	33
<i>Obrázek 16 – Časová závislost napětí a poměrné deformace při harmonickém namáhání u viskoelastických materiálů [31].....</i>	34
<i>Obrázek 17 – Neneutonské chování [33] .....</i>	35
<i>Obrázek 18 – Kelvinův model [19] .....</i>	36
<i>Obrázek 19 – Maxwellův model [19].....</i>	37
<i>Obrázek 20 – Tuckettův model [16].....</i>	38
<i>Obrázek 21 – Průběh tokové křivky pro tixotropní kapalinu [28].....</i>	43
<i>Obrázek 22 – Průběh tokové křivky pro reopetickou kapalinu [29].....</i>	44
<i>Obrázek 23 – Ubbelohdův viskozimetr [21] .....</i>	45
<i>Obrázek 24 – Couettův typ – dva válce [9].....</i>	46
<i>Obrázek 25 – Kuličkový viskozimetr [9].....</i>	47
<i>Obrázek 26 – Graf závislosti dynamické viskozity na teplotě pro roztok 2-HEC, <math>M_w =</math> 90 000, <math>T_r = 30 \text{ }^\circ\text{C}</math> .....</i>	56



<i>Obrázek 27 – Graf závislosti dynamické viskozity na teplotě pro roztok 2-HEC, <math>M_w = 90\,000</math>, <math>T_r = 70\,^\circ\text{C}</math> .....</i>	<i>57</i>
<i>Obrázek 28 – Graf závislosti dynamické viskozity na teplotě pro roztok 2-HEC, <math>M_w = 90\,000</math>, <math>T_r = 30\,^\circ\text{C}</math> a <math>70\,^\circ\text{C}</math> .....</i>	<i>58</i>
<i>Obrázek 29 – Graf závislosti dynamické viskozity na teplotě pro roztok 2-HEC, <math>M_w = 1\,300\,000</math>, <math>T_r = 30\,^\circ\text{C}</math> .....</i>	<i>59</i>
<i>Obrázek 30 – Graf závislosti dynamické viskozity na teplotě pro roztok 2-HEC, <math>M_w = 1\,300\,000</math>, <math>T_r = 70\,^\circ\text{C}</math>.....</i>	<i>60</i>
<i>Obrázek 31 – Graf závislosti dynamické viskozity na teplotě pro roztok 2-HEC, <math>M_w = 1\,300\,000</math>, <math>T_r = 30\,^\circ\text{C}</math> a <math>70\,^\circ\text{C}</math> .....</i>	<i>61</i>
<i>Obrázek 32 – Vývoj tixotropního indexu s teplotou u <math>w = 1\%</math> roztoku 2-HEC o <math>M_w = 90\,000</math>, rozpouštěného při rozdílné teplotě <math>T_r</math>. Měření prováděné na geometrii jednoho válce. [3].....</i>	<i>63</i>

**SEZNAM TABULEK**

<i>Tabulka 1 – Závislost hustoty vody na teplotě [32] .....</i>	<i>51</i>
<i>Tabulka 2 – 2-HEC, <math>M_w = 90\ 000</math>, <math>Tr = 30\ ^\circ\text{C}</math>, 1. měření, viskozimetr č. 1, <math>A = 2,896</math> · <math>10^{-8}</math> .....</i>	<i>52</i>
<i>Tabulka 3 – 2-HEC, <math>M_w = 90\ 000</math>, <math>Tr = 70\ ^\circ\text{C}</math>, 2. měření, viskozimetr č. 1, <math>A = 3,020</math> · <math>10^{-8}</math> .....</i>	<i>52</i>
<i>Tabulka 4 – 2-HEC, <math>M_w = 90\ 000</math>, <math>Tr = 70\ ^\circ\text{C}</math>, 1. měření, viskozimetr č. 1, <math>A = 2,896</math> · <math>10^{-8}</math> .....</i>	<i>53</i>
<i>Tabulka 5 – 2-HEC, <math>M_w = 90\ 000</math>, <math>Tr = 70\ ^\circ\text{C}</math>, 2. měření, viskozimetr č. 1, <math>A = 3,020</math> · <math>10^{-8}</math> .....</i>	<i>53</i>
<i>Tabulka 6 – 2-HEC, <math>M_w = 1\ 300\ 000</math>, <math>Tr = 30\ ^\circ\text{C}</math>, 1. měření, viskozimetr č. 1, <math>A =</math> <math>2,896 \cdot 10^{-8}</math> .....</i>	<i>54</i>
<i>Tabulka 7 – 2-HEC, <math>M_w = 1\ 300\ 000</math>, <math>Tr = 30\ ^\circ\text{C}</math>, 2. měření, viskozimetr č. 1, <math>A =</math> <math>3,020 \cdot 10^{-8}</math> .....</i>	<i>54</i>
<i>Tabulka 8 – 2-HEC, <math>M_w = 1\ 300\ 000</math>, <math>Tr = 70\ ^\circ\text{C}</math>, 1. měření, viskozimetr č. 1, <math>A =</math> <math>2,896 \cdot 10^{-8}</math> .....</i>	<i>55</i>
<i>Tabulka 9 – 2-HEC, <math>M_w = 1\ 300\ 000</math>, <math>Tr = 70\ ^\circ\text{C}</math>, 2. měření, viskozimetr č. 1, <math>A =</math> <math>3,020 \cdot 10^{-8}</math> .....</i>	<i>55</i>