

Studium viskozity roztoků vodorozpustných derivátů celulózy

Water-soluble cellulose derivatives - viscosity of
their solutions study

Antonín Chmiak



Vložit oficiální zadání diplomové práce

Děkuji svému vedoucímu diplomové práce Ing. Aleně Macháčkové, CSc. za odborné vedení, cenné připomínky a návrhy k vypracování této diplomové práce a panu prof. Ing. Lubomíru Lapčíkovi, DrSc., Dr.h.c. za jeho cenné rady.

Tato diplomová práce s názvem: Studium viskozity roztoků vodorozpustných derivátů celulózy byla vypracována na Ústavu fyziky a materiálového inženýrství Fakulty technologické Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně za pomoci finančního zabezpečení této instituce. Je proto jejím majetkem a jakékoliv údaje v této diplomové práci obsažené mohou být využity literárně, technicky a technologicky jen po společném souhlasu ředitele uvedeného ústavu a vedoucího diplomové práce. V případě publikování výsledků v odborných časopisech budu uveden jako spoluautor.

Prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci vypracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval.

Ve Zlíně, 01. 06. 2005

.....

podpis diplomanta

ANOTAČNÍ SOUHRN

Byla studována závislost viskozity na smykové rychlosti roztoků HEC o rozdílné molekulové hmotnosti a podle údajů výrobce (Herkules Inc.) o stejném stupni substituce. Zjistilo se, že vzorky o nižší molekulové hmotnosti (pod 70 000 Da) se ve vodných roztocích chovají newtonsky, zatímco polymery s molekulovou hmotností nad 100 kDa vykazují nenewtonské chování. Dále byl studován vliv příměsí partikulárního ZnO o velikosti částic vykazující Brownovský pohyb (povrch 60-70 m²/g). Pozoruhodný je pokles viskozity v přítomnosti partikulárního ZnO o nízké koncentraci 0,005 g/mol. Pozorovaný efekt jsme se pokusili využít při studiu rozestírání roztoků HEC na leštěném povrchu Si. Zjistily se zajímavé efekty, které budou předmětem další analýzy, z nichž za zmínku stojí rozpad povrchové struktury a vznik vlnivého efektu reliéfu vedoucího k separaci partikulárních složek podle velikosti částic.

RESUMÉ

There was studied a dependence of viscosity of HEC water solutions on shear rate with the samples of different molecular weight and the same degree of substitution. There was found that the HEC samples of molecular weight under 70 000 Da have a newtonian-like character, on the other hand, the solution HEC with MW > 100 000 Da are typical as a non-newtonian one. Introducing of particular ZnO in the HEC water solutions caused an interesting effect – remarkable decrease of viscosity. This effect was verified by an experiment of thin-film-layering under action of external centrifugal force in rotation the system on the smooth silicium wafer. An interesting phenomena was distinguished – particular separation in the thin layer centrifugal flow according of diameter value.

OBSAH

ÚVOD.....	6
1 STUDIJNÍ A TEORETICKOU ČÁST	8
1.1 VSKOZITA A JEJÍ MĚŘENÍ	8
1.1.1 Viskozita newtonských kapalin	8
1.1.2 Viskometrie newtonských kapalin	9
1.1.3 Viskozitní funkce neneutonských kapalin	11
1.1.4 Viskometrie neneutonských kapalin	14
1.1.5 Kuličkový viskozimetr	14
1.1.6 Kapilární viskozimetr	16
1.1.7 Rotační viskozimetr	18
1.2 ROZDĚLENÍ NENEUTONSKÝCH KAPALIN	20
1.2.1 Pseudoplastické kapaliny	21
1.2.2 Binghamské kapaliny	22
1.2.3 Dilatantní systémy	23
1.2.4 Tixotropní systémy	23
1.2.5 Reopexní kapaliny	24
1.3 VSKOZITA ROZTOKŮ POLYMERŮ	24
1.3.1 Závislost viskozity roztoku na koncentraci	26
1.3.2 Závislost viskozity roztoku na teplotě	27
1.3.3 Stanovení limitního viskozitního čísla a Hugginsovy konstanty	27
1.3.4 Závislost limitního viskozitního čísla na molekulové hmotnosti	29
1.3.5 Závislost limitního viskozitního čísla na teplotě a rozpouštědle	31
1.4 CELULÓZA	32
1.4.1 Struktura celulózy	32
1.4.2 Zdroje celulózy	33
1.4.3 Vodorozpustné deriváty celulózy	33
1.4.4 Hydroxyethylcelulóza	33
2 STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE	36
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	37
3.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE	37
3.2 VLASTNOSTI NATROSOL – HEC UVÁDĚNÉ VÝROBCEM	37
3.2.1 Viskozita	37
3.2.2 Reologie	38
3.2.3 Účinek směsi rozpouštědel	39
3.2.4 Účinek teploty	39
3.3 POUŽITÉ PŘÍSTROJE A POMŮCKY	40
3.4 PŘÍPRAVA VZORKŮ	41
3.5 CHARAKTERIZACE HYDROXYETYLCELULÓZY (HEC 250 LR) V H ₂ O	42
3.5.1 Molekulová hmotnost	42
3.5.2 Viskozitní měření	43
3.6 CHARAKTERIZACE HYDROXYETYLCELULÓZY (HEC 250 MBR) V H ₂ O	45
3.6.1 Molekulová hmotnost	45
3.6.2 Viskozitní měření	46
3.7 CHARAKTERIZACE HYDROXYETYLCELULÓZY (HEC 250 HBR) V H ₂ O	48
3.7.1 Molekulová hmotnost	48
3.7.2 Viskozitní měření	49
3.8 CHARAKTERIZACE HYDROXYETYLCELULÓZY (HEC 250 HHR) V H ₂ O	51
3.8.1 Molekulová hmotnost	51
3.8.2 Viskozitní měření	52
3.9 CHARAKTERIZACE HYDROXYETYLCELULÓZY (HEC 250 HHR-P) V H ₂ O	54

3.9.1	Molekulová hmotnost.....	54
3.9.2	Viskozitní měření	55
3.10	KINETICKÝ EXPERIMENT	58
4	DISKUSE VÝSLEDKŮ	59
	ZÁVĚR.....	63
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	64
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	66
	SEZNAM OBRÁZKŮ.....	68
	SEZNAM TABULEK	70
	SEZNAM PŘÍLOH.....	71

ÚVOD

Určení tokových vlastností a znalost reologického chování jsou velmi důležité jak pro výrobce surovin tak pro výrobce strojů a zpracovatele. Dodavatelé surovin využívají výsledky měření viskozity k zjištění stejnoměrné kvality a kontroly provozních parametrů při výrobě. Výrobci strojů potřebují tyto údaje pro návrh šneků, ozubených čerpadel, vstřikovacích trysek a forem a zároveň taky pro výpočet pohonů, uzavíracích sil atd. Zpracovatelé využívají naměřených dat pro řízení zpracovatelského procesu.

Viskózní vlastnosti kapalin mohou být charakterizovány viskozitou, která je mírou vnitřního odporu při toku. Aby bylo možno udržet tok je zapotřebí hnací síly, jejíž velikost závisí na velikosti makromolekul, zvláště na molekulové hmotnosti a na dalších parametrech [2].

Viskozitní anomálie při viskometrických tocích jsou společným znakem všech newtonských kapalin, elastických i neelastických. Elastická povaha polymerních kapalin při ustáleném viskometrickém proudění se projevuje dalším specifickým efektem – neizotropním normálovým pnutím, tj. nenulovými diferencemi normálových napětí v odlišných viskometrických směrech. Existence těchto normálových pnutí je příčinou Weissenbergova efektu, pozorovaného u polymerních kapalin. Dlouhé řetězce molekul mohou být zviditelněny (znázorněny) jako chování pryžových pásků nebo pružin. Při natahování jsou pružiny natahovány kolem rotující hřídele a vykazují sílu kontrakce směrem k ose rotace jako zaškrcení, což nutí kapalinu téci ve směru k ose. Výsledkem je „stoupání po tyči“. Opak, povrchová prohlubeň vlivem odstředivých sil, je pozorován u newtonských kapalin [5].

Z viskozitních měření je možno získat poznatky srovnatelné s jinými, daleko složitějšími a náročnějšími metodami a navíc je možno určit i takové parametry, které jinými způsoby stanovit nemůžeme.

Výhodou viskozimetrie je poměrná jednoduchost, rychlost a přesnost provedení i nenáročnost na nákladná speciální zařízení jako je tomu u modernějších metod rozptylu světla a ultracentrifugace. Při viskozimetrických měřeních zředěných roztoků polymerů sledujeme hodnoty viskozity a hledáme příspěvek samotných solvatovaných makromolekul ke zvýšení viskozity. Proto měření srovnáváme s průtokovou dobou čistého rozpouštědla a zjišťujeme pak vlastně viskozitu relativní [12].

V dostupných literárních zdrojích je věnována malá pozornost viskozitním údajům vodorozpustných derivátů celulózy, které nacházejí uplatnění ve formě roztoků buď jako základní složky nebo disperzní prostředí v oblasti zpracovatelského průmyslu, komunální hygieny, polygrafie a jinde. Pro jejich aplikace je údaj o viskozitním chování ten nejzákladnější [6,10].

1 STUDIJNÍ A TEORETICKOU ČÁST

Neustále rostoucí počet teoretických prací o viskozitních vlastnostech zředěných roztoků polymerů zvyšuje a rozšiřuje význam viskozimetrie ve fyzikální chemii makromolekulárních systémů. Viskozimetrie již není jen jednoduchou metodou stanovení molekulových hmotností podle empirických vztahů, ale stává se současně důležitým zdrojem informací o chování makromolekul v nízkomolekulárních rozpouštědlech, o interakcích polymer-polymer a polymer-rozpouštědlo [12].

1.1 Viskozita a její měření

Viskozita se stanovuje měřením průtoku kapaliny kapilárami (kapilární viskozimetrie), z rychlosti pádu kulového tělíska v kapalině (kuličkové viskozimetrie) nebo na základě přenosu rotačního momentu (rotační viskozimetrie) [4].

1.1.1 Viskozita newtonských kapalin

V mechanice nestlačitelných *newtonských kapalin* je viskozita η chápána obecněji: jako materiálová konstanta v *Newtonově viskozitním zákonu*,

$$\tau_{ij} = \eta \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right), \quad (1)$$

která (společně s hustotou) kompletně charakterizuje mechanické aspekty jednorázového proudění za dané teploty a tlaku. Tyto materiálové konstanty jsou parametry mechanické teorie, reprezentované Navier-Stokesovými rovnicemi,

$$\rho \left(\frac{\partial v_i}{\partial t} + v_j \frac{\partial v_i}{\partial x_j} - g_i \right) = - \frac{\partial p}{\partial x_i} + \eta \frac{\partial^2 v_i}{\partial x_j^2}, \quad (2)$$

které lze získat substitucí Newtonova viskozitního zákona do Cauchyho pohybové rovnice. Pro takovýto deduktivní postoj hovoří okolnost, že i tam, kde Navier-Stokesovy rovnice neumíme jednoznačně řešit, zejména při studiu sekundárních toků, nestabilit a turbulentního proudění, dává teorie hydrodynamické podobnosti základ pro spolehlivé korelace měřitelných veličin v závislosti na Reynoldsova čísla a dalších kritériích hydrodynamické podobnosti.

Ze skalární definiční rovnice

$$\tau = \eta \dot{\gamma}, \quad (3)$$

kde τ je tečné napětí ($\text{Pa} = \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$) a $\dot{\gamma}$ je smyková rychlost (s^{-1}), plyne fyzikální rozměr $\eta = \text{Pa} \cdot \text{s} = \text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2} = \text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 10 \text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 10 \text{P (Poise)}$.

Při udávání viskozity běžných nízkomolekulárních kapalin se uplatňují menší jednotky jak v SI tak i CGS soustavě, které mají naštěstí stejnou velikost $1 \text{mPa} \cdot \text{s} = 1 \text{cP}$.

V problémech, kdy vazké tření, setrvačnost a gravitace jsou jediné působící síly, je výhodně používat tzv. *kinematické viskozity*,

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}, \quad (4)$$

kde ν je kinematická viskozita ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) a ρ je hustota ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) [5].

Řádový rozsah těchto veličin za normálního tlaku udává tabulka (Tab. I).

Tabulka I. Řádové odhady dynamické, η , a kinematické, ν , viskozity [5]

materiál	teplota ($^{\circ}\text{C}$)	η (Pa.s)	ν ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
Vzduch	20	10^{-5}	10^{-5}
Voda	20	10^{-3}	10^{-6}
Rtuť	20	10^{-3}	10^{-7}
Strojní olej	20	10^{-2}	10^{-5}
Glycerin	20	10^0	10^{-3}
Olej ricinový	20	10^0	10^{-3}
Med	20	10^1	10^{-2}
Tavenina polymeru	20	10^3	1
Živice	20	10^8	10^5
Tavenina skla	20	10^{12}	10^9
Sklo	20	10^{18}	10^{15}

1.1.2 Viskometrie newtonských kapalin

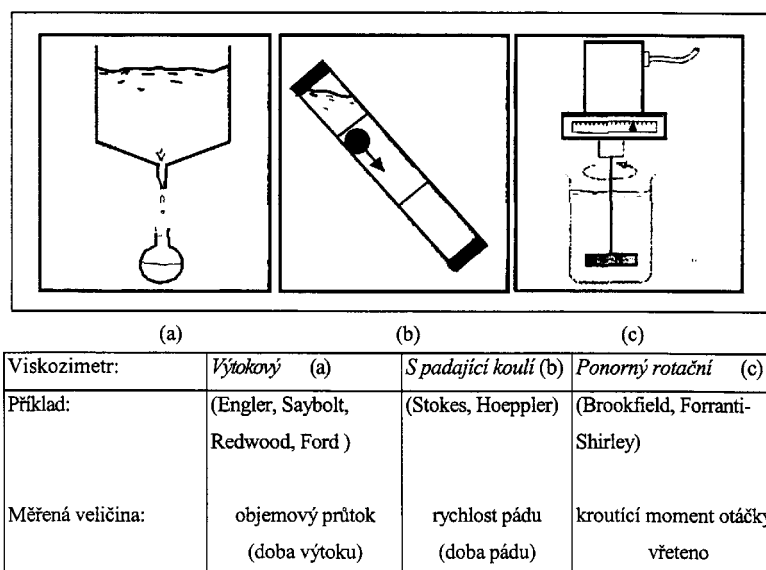
Na viskometrii newtonských kapalin je možno pohlížet dvojím způsobem:

- a) jedná se o stanovení viskozitní funkce v oblasti, kde platí Newtonova viskozitní hypotéza $\tau = \eta \dot{\gamma}$, s konstantním koeficientem η ;
- b) jedná se o stanovení materiálové konstanty η , která je parametrem Navier-Stokesovy teorie.

V prvním případě bude cílem měření experimentálně stanovit smykové rychlosti i smyková napětí a teprve ve druhé fázi zpracovat tato primární data na údaj o viskozitě, kterou pak lze přiřadit určitému intervalu výchozích proměnných $(\tau, \dot{\gamma})$. Takový přístup je vhodný i v případě měření limitní viskozity η_0 pseudoplastických kapalin, neboť nedílnou součástí viskozimetrických dat by měl být při viskometrii newtonských kapalin i odhad proměřené oblasti smykových rychlostí. Použitý přístroj musí být spolehlivě kalibrován v obou proměnných $\tau, \dot{\gamma}$, což je u některých typů viskozimetrů obtížně splnitelný požadavek.

V druhém případě postačí využít skutečnosti, že při plouživém režimu proudění (dostatečně nízká Reynoldsova čísla), je poměr (hnací síla toku)/(rychlost toku) úměrný viskozitě. Koeficient této úměrnosti, který závisí především na geometrických parametrech přístroje, lze pak stanovit kalibračním měřením se stabilním vzorkem o známé viskozitě, nejlépe s viskozitním standardem. Jako viskozitní standardy jsou obvykle užívány úzké destilační frakce alifatických olejů, jejich viskozita se stanoví na cejchovných kapilárních viskozimetrech v požadovaném teplotním rozmezí. V ČR tyto cejchovné oleje nabízel např. Ústav pro hydrodynamiku AVČR.

Při pečlivějším cejchování se stanoví také závislost zmíněného koeficientu úměry na Reynoldsově čísle (resp. jiné odpovídající veličině, např. rychlosti toku). Běžné typy technických viskozimetrů jsou znázorněny na obrázku (Obr.1) [5].



Obr. 1. Viskozimetry pro technická měření [5]

1.1.3 Viskozitní funkce nenewtonských kapalin

Historicky asi první kvantitativně studovanou odchylkou chování reálných kapalin od předpovědi podle Navier-Stokesovy teorie bylo pozorování, že viskozita koloidních systémů (koncentrované lyofilní suspenze, emulze, polymerní roztoky) měřená běžnými viskozimetry se v závislosti na způsobu měření může lišit i o dekadické řády. Systematická měření vedla již ve dvacátých letech 20-tého století k závěru, že zdánlivé disproporce lze ve většině případů vysvětlit nelineární závislostí smykového napětí τ na smykové rychlost $\dot{\gamma}$. Spokojíme se prozatím s představou, že měření je prováděno na hypotetickém smykovém reologickém přístroji.

Skalární funkci skalárního argumentu $\tau = \tau(\dot{\gamma})$, je třeba chápat jako materiálovou vlastnost, známou právě jen v proměřeném rozsahu proměnných $\tau, \dot{\gamma}$. Konkrétně, úvahy o limitním chování pro $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ (kdy makroskopický pohyb je překryt pohybem brownovským, nemluvě o volné konvekci a mikrovibracích viskozimetru), resp. $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ (kdy by elementy o molekulárních rozměrech nabývaly světelných rychlostí, nemluvě o turbulenci), postrádají fyzikální smysl a jsou používány spíše pro hrubou klasifikaci různých typů nenewtonského tokového chování. Viskozitní funkci je možno specifikovat i prostřednictvím jiných proměnných: *viskozity* η , *fluidity* ϕ , nebo *disipace* Φ ,

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}, \quad \varphi = \frac{\dot{\gamma}}{\tau}, \quad \Phi = \tau \cdot \dot{\gamma}. \quad (5)$$

Rozsah rychlostních gradientů v některých typických operacích udává tabulka (Tab. II), (skutečným operačním parametrem však často bývá napětí, dané setrvačností, působením gravitace, resp. kapilárními efekty):

Tabulka II. Rozsah rychlostních gradientů [5]

situace	rozsah $\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	aplikační oblast
Sedimentace jemných částic	10 ⁻⁶ - 10 ⁻⁴	stabilizace laků, léčiv
Kapilární vyrovnání hladiny	0,01 - 0,1	operace po natírání resp. tisku
Gravitační stékání (ve filmu)	0,1 - 10	natírání, tvorba filmů z hladiny
Vytlačovací stroje	1 - 100	zpracování polymerů
Žvýkání a polykání	10 - 100	potravinářství
Nanášení ponorem (dip coating)	10 - 100	keramika, metalurgie, potravinářství
Tok trubkou	10 - 1000	doprava čerpáním, tok krve
Míchání	10 - 1000	homogenizace všeho druhu
Rostřikování a natírání	10 ³ - 10 ⁴	sušení, lakování, atomizační spalování
Mokrý mletí pigmentů	10 ³ - 10 ⁵	výroba barev, laků
Ruční roztírání	10 ⁴ - 10 ⁵	použitím krému
Rychloběžné nanášení povlaků	10 ³ - 10 ⁵	průmysl papíru, polygrafie
Mazání	10 ³ - 10 ⁷	výbušné motory

Diferenciální rovnici (29) lze integrovat na tvar *mocninových funkcí*. V následující rovnici jsou viskozitní funkce s mocninovým průběhem vyjádřeny v implicitním tvaru, umožňujícím explicitně vyjádřit *koeficient konzistence*, K :

$$K = \tau \cdot \dot{\gamma}^{-n} = \eta \cdot \dot{\gamma}^{1-n} = \eta^n \cdot \tau^{1-n} = \left(\eta^{1+n} + n \cdot \Phi^{1-n} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (6)$$

Mezní případ ideálně plastického chování, $n = 0$, charakterizuje situaci, kdy při podkritickém napětí, $\tau < \tau_y$, materiál za ustálených podmínek neteče, zatímco při kritických podmínkách, $\tau = \tau_y$, může téci s libovolnou smykovou rychlostí.

Jinou dvouparametrovou empirickou reprezentací viskozitní funkce, vymezenou extrémy newtonského a ideálně plastického chování, je *Binghamův model*,

$$\dot{\gamma}(\tau) = \begin{cases} \frac{(\tau - \tau_y)}{\eta_\infty}; & \text{pro } \tau > \tau_y \\ 0; & \text{pro } \tau < \tau_y \end{cases} \quad (7)$$

jehož významný parametrem je kritické napětí, τ_y , označované též jako *mez toku*. Další empirické reprezentace viskozitní funkce pro případ viskoplastického chování, tj. s nenulovou mezí toku τ_y , jsou např. dvouparametrový model *Cassonův* (s asymptotickým newtonských chováním),

$$\dot{\gamma}(\tau) = \frac{(\tau^{1/2} - \tau_y^{1/2})^2}{\eta_\infty} \quad (8)$$

nebo tříparametrový model *Bulkley-Herschelův*,

$$\dot{\gamma}(\tau) = \frac{(\tau - \tau_y)^{1/n}}{K} \quad (9)$$

s mocninovou asymptotou pro vysoké smykové rychlosti.

Empirické funkce pro fitování viskometrických dat, obvykle (byť nevhodně) označované jako *reologické modely*, mají ve viskometrii značný praktický význam:

- umožňují statisticky zpracovat (vyhladit) primární data,
- udávají informace o průběhu viskozitní funkce v kondenzovaném tvaru prostřednictvím malého počtu parametrů,
- přinášejí možnost korelovat průběh viskozitních funkcí v závislosti na teplotě a složení kapalin,
- při vhodné volbě může jejich použití zvýšit spolehlivost extrapolace dat mimo proměřený rozsah,
- umožňují provádět funkcionální operace s viskozitní funkcí (derivace, integrace, apod.) nezbytné při zpracování dat z reálných viskometrických konfigurací.

Bylo by omylem význam konkrétních modelů přeceňovat, neboť jejich použití nás nezabývá nutností doplnit údaje o jejich parametrech také údajem o statických charakteristikách souboru a skutečně proměřeném rozsahu smykových rychlostí. V oblasti extrémně pomalých resp. rychlých proudění existuje značné nebezpečí mylné interpretace primárních dat v důsledku zanedbání jiných efektů (sekundární proudění, resp. změna režimu při vyšších *Reynoldsových číslech*, neizotermnost, vibrace stěn, zdánlivý skluz). S přihlédnutím k reálně dosahované přesnosti viskozitních dat a omezenému rozsahu proměřených smykových rychlostí bývá postačující reprezentovat viskozitní data mocninovým modelem [5].

1.1.4 Viskometrie nenewtonských kapalin

Pro viskometrii nenewtonských kapalin, tj. stanovení viskozitní funkce za podmínek smykového toku, se hodí pouze takové přístroje, které:

- umožňují realizovat kinematické podmínky smykového toku,
- umožňují stanovit smykovou rychlost a smykové napětí z primárních dat experimentu a kalibračních charakteristik přístroje.

Podle teorie viskometrických toků existuje poměrně rozsáhlá třída kinematicky možných tokových situací, při nichž napěťová odezva nenewtonské kapaliny je stejná jako při prostém smykovém toku. U těchto tokových situací je možno vždy identifikovat variantu nedeformovaných, vzájemně smýkaných materiálových ploch. Smyková rychlost v okolí daného materiálového bodu je konstantní, pro různé materiálové body však může být různá. Mezi *viskometrické toky* patří např.:

- rektilineární toky (materiálové body se pohybují po rovnoběžných přímkách rychlosti),
- cirkulární toky (materiálové body se pohybují po kružnicích kolem společné osy),
- helikální toky (materiálové body se pohybují po koaxiálních šroubovicích).

Ve většině prakticky zajímavých viskometrických toků jsou materiálové plochy identické se souřadnicovými plochami kartézského, cylindrického nebo sférického souřadnicového systému.

Striktně vzato, žádný viskometrický tok nelze realizovat zcela přesně – proudění v kapiláře musí někde začínat a někde končit, rotující válec musí mít konečně rozměry, vlastní dynamika primárního proudění (vliv setrvačnosti, povrchového napětí, normálových pnutí, gravitace) může ovlivnit kinetiku (vznik sekundárních proudění). Kvantitativní studium proudění ve viskometrických přístrojích proto vyžaduje poměrně složité matematické metody a hlubší znalost reologických vlastností kapalin při *neviskometrické kinematice* proudění [5].

1.1.5 Kuličkový viskozimetr

Měření viskozity na základě rychlosti pádu kulového tělíska ve zkoumané kapalině je založeno na Stokesově zákonu, podle kterého pro rychlost pádu v platí vztah

$$v = \frac{f}{6\pi\eta r}, \quad (10)$$

kde síla f je odpor prostředí a r – poloměr kulového tělíska. Nechá-li se tělísko volně klesat ke dnu nádoby, rovná se tato síla váze tělíska zmenšené o váhu kapaliny odpovídající jejímu objemu. Pro viskozitu pak platí

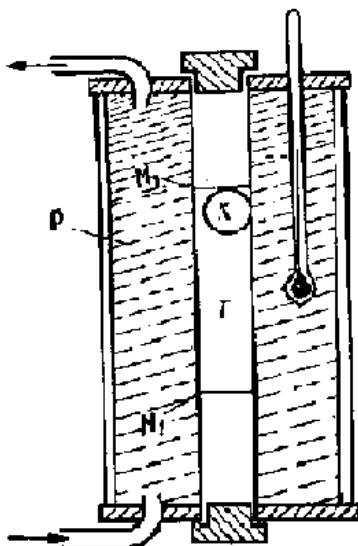
$$\eta = \frac{2}{9} \cdot \frac{\rho_1 - \rho_2}{v} \cdot gr^2, \quad (11)$$

kde ρ_1 je hustota tělíska, ρ_2 – hustota kapaliny, g – tíhové zrychlení zemské.

Příkladem kuličkového viskozimetru je Höpplerův viskozimetr (Obr. 2), u něhož se měří doba, za kterou projde kovová nebo skleněná kulička mezi dvěma značkami při pohybu skleněnou trubicí naplněnou zkoumanou kapalinou. Měrná trubice je zasazena do válce P , který slouží jako termostatovaný vodní plášť. Pro výpočet viskozity se použije výrazu odvozeného z rovnice (11):

$$\eta = K(\rho_1 - \rho_2)t, \quad (12)$$

kde K je konstanta přístroje, ρ_1 - hustota tělíska, ρ_2 – hustota kapaliny. Použitím různých kuliček lze měřit viskozitu v širokém rozmezí, a to od 0,5 cP až do 4000 P. Určitou nevýhodou tohoto viskozimetru je potřeba poměrně velkého objemu kapaliny (asi 50 ml) [4].



T – trubice naplněná zkoumanou kapalinou, M_1 a M_2 – značky. K – kulička

Obr. 2. Kuličkový Höpplerův viskozimetr [4]

1.1.6 Kapilární viskozimetr

Jednou z podmínek správného provedení kapilární reometrie je dodržení, laminárního režimu proudění. Přejít z laminární oblasti proudění do oblasti přechodné je pro neneutonské kapaliny závislá na hodnotě Reynoldsova kritéria, ale i na hodnotě indexu toku. Neneutonské kapaliny mají obvykle tak vysokou konsistenci, že nebývají potíže s nebezpečím porušení laminárního proudění. U kapilárních viskozimetrů se měří doba potřebná k průtoku objemu V kapilárou mezi dvěma ryskami [3].

Průtok kapalin kapilárami se za nízkých rychlostních gradientů řídí Poiseuilleovým zákonem:

$$V = \frac{\pi r^4 p t}{8 \eta l}, \quad (13)$$

kde V je objem proteklý kapilárou o poloměru r při přetlaku p , l – délka kapiláry, t – doba toku. Vytéká-li kapalina pod vlastním hydrostatickým tlakem ($h \cdot \rho \cdot g$), platí pro viskozitu výraz

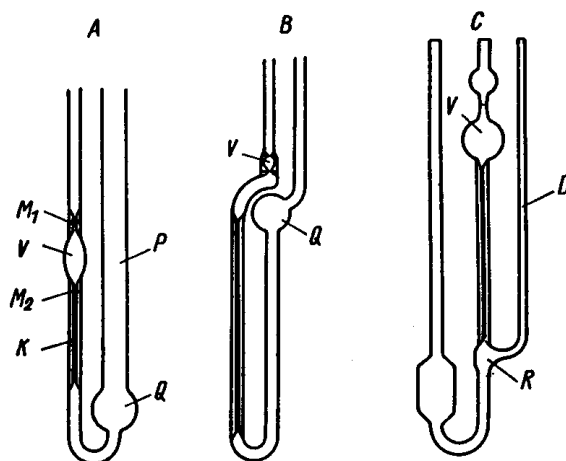
$$\eta = \frac{g \pi r^4 h \rho t}{8 V l}, \quad (14)$$

kde h je výška sloupce kapaliny, ρ – hustota, g – tíhové zrychlení. Tento výraz platí pro ideální průběh laminárního proudění kapaliny v kapiláře. Protože však kapalina vniká do kapiláry různými směry, nastává turbulentní tok a na začátku kapiláry neplatí uvedený zákon přesně. Podobný vliv na rušení pohybu toku má pohybová energie kapaliny vystupující z trubice na jejím konci. Tyto vlivy byly zahrnuty do rovnice (15) jako tzv. Hagenova oprava:

$$\eta = \frac{g \pi r^4 h \rho t}{8 V l} - \frac{m V \rho}{8 \pi l t}, \quad (15)$$

zde m je číselný faktor, který má pro malé rychlosti hodnotu 1,1.

Měření na základě uvedených rovnic se neprovádí absolutně, nýbrž relativně, ve vztahu k referenční kapalině.



K – kapilára, P – trubice s kulovým rozšířením Q , V – objem mezi značkami M_1 a M_2 , D – postranní trubice, R – prostor, do kterého vytéká měřená kapalina

Obr. 3. Typy kapilárních viskozimetrů [4]

Ostwaldův viskozimetr

Je nejznámějším představitelem kapilárních viskozimetrů (Obr. 3A). Má tvar trubice U, jejíž jedno rameno je tvořeno kapilárou K , kdežto do druhého ramena P tvořeného trubicí s kulovitým rozšířením se přidává určitý objem zkoumané kapaliny. Při práci s viskozimetrem se kapalina nasaje do objemu V ($0,5 - 5 \text{ cm}^3$), který je vymezen značkami M_1 a M_2 .

Při měření viskozity Ostwaldovým i ostatními kapilárními viskozimetry se měří doba potřebná k průtoku objemu V kapilárou, tedy doba poklesu menisku kapaliny mezi značkami M_1 a M_2 . Pro výpočet viskozity se používá rovnice (15), ve které byly veličiny konstantní pro daný viskozimetr vtaženy do konstant A a B :

$$\eta = A \rho t - B \frac{\rho}{t}, \quad (16)$$

kde ρ je hustota kapaliny, t – doba průtoku.

Konstanty A a B se v této rovnici stanoví empiricky ze dvou měření se dvěma různými kapalinami známé viskozity nebo s jednou kapalinou při dvojí teplotě. Druhý člen se však v uvedené rovnici většinou může zanedbat, takže lze použít jedné standardní kapaliny, pro kterou platí

$$\eta_0 = A \rho_0 t_0. \quad (17)$$

Obdobný výraz platí pro měřenou kapalinu:

$$\eta = A \rho t, \quad (18)$$

takže viskozitu z měření kapilárním viskozimetrem určíme z výrazu:

$$\eta = \eta_0 \frac{\rho t}{\rho_0 t_0}. \quad (19)$$

Kapiláry Ostwaldových viskozimetrů mívají různý průměr (0,3 až 0,7 mm), což dovoluje měřit různé hodnoty viskozity. Průměr kapiláry má být při měření volen tak, aby se doba průtoku pohybovala mezi 1 až 3 minutami. Pro tento případ je gradient rychlosti průtoku menší než $2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, takže není třeba provádět korekce.

Viskozimetr podle Desreuxe a Bischofa

Modifikovaným Ostwaldovým viskozimetrem je zařízení podle Dessera a Bischoffa (Obr. 3B), u kterého jsou jak banička objemu V , tak banička Q umístěny na téže vertikále.

Ubbelohdův viskozimetr

Větší přesnosti v měření viskozity než u Ostwaldova viskozimetru se dosáhne Ubbelohdovým viskozimetrem (Obr. 3C). U tohoto viskozimetru je pod kapilárou přitavena trubička D , takže kapalina vytéká do volného prostoru R . V tom případě nezávisí doba průtoku na množství kapaliny, kterou je viskozimetr naplněn. Protože na konci kapiláry vytváří vytékající kapalina polokulovitou hladinu, která má přibližně stejné zakřivení jako kulovitý objem mezi značkami, je eliminován vliv povrchového napětí.

Některé komerční viskozimetry tohoto typu se vyrábějí s konstantami 0,01 až 2, jejichž vynásobením dobou průtoku se přímo získá hodnota tzv. *kinematické viskozity* (rov. 20)

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}, \quad (20)$$

kde η je dynamická viskozita, ρ – hustota měřené kapaliny [4].

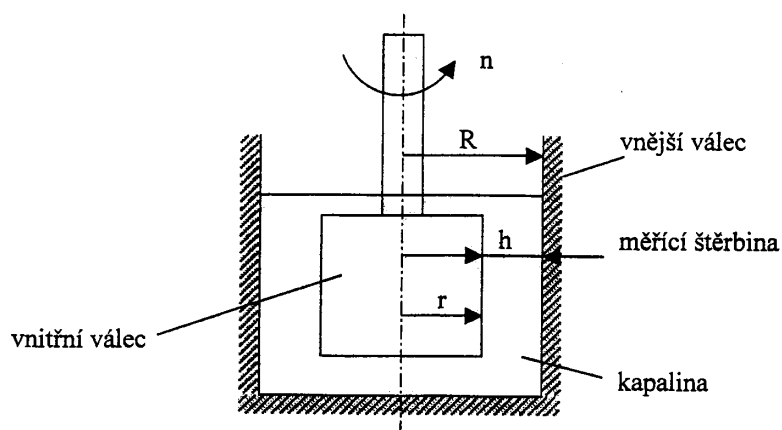
1.1.7 Rotační viskozimetr

Každý rotační viskozimetr se skládá ze dvou částí, mezi kterými rotuje měřená kapalina okolo společné osy. Na základě rozdílných rychlostí otáčejících se částí, vzniká rychlostní spád, v důsledku kterého vzniká v měřené kapalině kroutící moment, který je mírou smykového napětí. Rotační viskozimetr může mít rozličnou měřicí geometrii jako: válec-válec, kužel-deska a deska-deska, dále se může lišit rychlostí otáčení jednotlivých částí. Vhodně zvolená geometrie přístroje je rozhodující, abychom mohli bezchybně určit

měřené parametry. Dnes jsou často rotační viskozimetry dokonalými elektronickými a automatizovanými přístroji [1].

Válec – válec

Viskozimetr válec – válec (Obr. 4) aproximuje problém unášivého toku mezi paralelními deskami. Je tvořen válcovou nádobou o poloměru R , v níž se otáčí válec o poloměru r ponořený do kapaliny.



Obr. 4. Viskozimetr válec – válec [2]

K překonání odporu proti otáčení válce je třeba vynaložit sílu F :

$$F = \frac{M_K}{r}, \quad (21)$$

kde M_K je kroutící moment.

Válec o poloměru r_I se otáčí, větší válec o poloměru R se nepohybuje. Pro smykovou rychlost lze psát

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{h} = \frac{2\pi r n}{h}, \quad (22)$$

kde n jsou otáčky vnitřního válce za sekundu.

Smykové napětí

$$\tau = \frac{F}{S} = \frac{\frac{M_K}{r}}{S}, \quad (23)$$

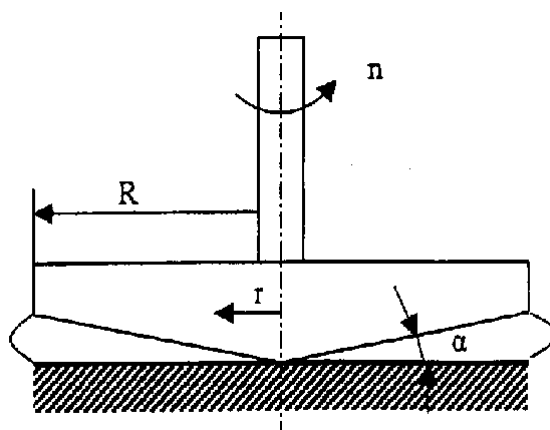
kde S je plocha vnitřního válce

Viskozita

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}. \quad (24)$$

Kužel – deska

Viskozimetr kužel – deska (Obr. 5) je také znám jako Weissenbergův reogoniometr. Paralelní geometrie (unášivý tok) může být aproximována prouděním ve štěrbině mezi deskou a kuželem s malými (velmi malými) úhly.



Obr. 5. Viskozimetr kužel – deska [2]

Pro viskozitu platí

$$\mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}, \quad (25)$$

kde $\tau = \frac{3M_K}{2\pi R^3}$, $\dot{\gamma} = \frac{\omega}{\alpha}$, M_K je krouticí moment, ω – rychlost rotace a α – úhel.

$$\eta = \frac{3\alpha M_K}{2\pi R^3 \omega}. \quad (26)$$

Vztah (26) platí velmi dobře pro taveniny se smykovou rychlostí $\dot{\gamma}$ v rozsahu 10^{-2} až 10^1 s^{-1} . Je velmi obtížné měřit vyšší hodnoty $\dot{\gamma}$ pomocí této metody, protože dochází k sekundárnímu proudění a nakonec se zvyšováním smykové rychlosti může vzorek vytéct [2].

1.2 Rozdělení nenewtonských kapalin

Třídění nenewtonských kapalin usnadňuje přehled o jednotlivých typech viskositních anomálií. V zásadě je možné pokládat za nenewtonské ty kapaliny, jejich funkční závislost smykového napětí

$$\tau = \tau(\dot{\gamma}), \quad (27)$$

kde $\dot{\gamma}$ je smyková rychlost, není lineární.

$$\dot{\gamma} = \frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dy} \right) = \frac{d}{dy} \left(\frac{dx}{dt} \right) = \frac{du}{dy}, \quad (28)$$

kde $u = \frac{dx}{dt}$ je posuvná rychlost, $\frac{du}{dy}$ je gradient rychlosti.

Přitom je možné rozlišovat kapaliny s časovou závislostí a bez ní. Do první skupiny počítáme tixotropii a reopexii, do druhé skupiny pak patří kapaliny viskoelastické, viskoplastické (plastické, binghamské), pseudoplastické (strukturně viskosní) a dilatantní. Můžeme tedy rozlišit:

- a) kapaliny čistě viskózní:
 - newtonské
 - pseudoplastické (strukturně viskózní)
 - dilatantní
- b) kapaliny s časově závislou složkou deformační rychlosti:
 - tixotropní
 - reopexní
- c) kapaliny s plastickou složkou deformace:
 - binghamské
- d) kapaliny s elastickou složkou deformace:
 - elastoviskózní
 - viskoelastické

Z hlediska chemického inženýrství mají kapaliny s časovou závislostí a s elastickou složkou omezený význam, protože v ustáleném stavu se tyto složky významně neuplatňují. Postačující obvykle bývá viskozitní data vyjadřovat mocninovým modelem [3].

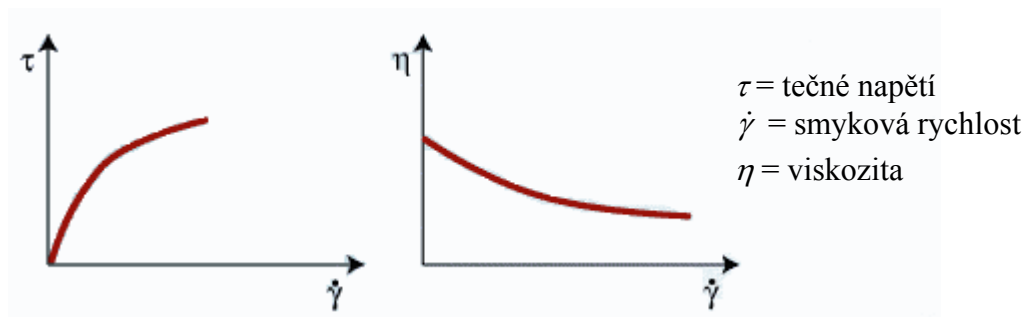
1.2.1 Pseudoplastické kapaliny

Největší část nenewtonských kapalin má průběh tokové křivky analogický průběhu podle (Obr. 6). Takové kapaliny se nazývají pseudoplastické. Pro tyto kapaliny je

charakteristické, že zdánlivá viskozita je tím menší, čím většímu tečnému napětí je kapalina vystavena. Pokud se blíží klidovému stavu, pak její konsistence bývá značně vyšší (o řád i víc) než ve stavu, kdy je např. intenzivně promíchávána. Do této skupiny kapalin patří zejména roztoky a taveniny makromolekulárních plastických hmot a kaučuků, roztoky mýdel a detergentů, dále některá mazadla, zředěné suspence a další. Lokálně je míru pseudoplasticity možno charakterizovat *indexem toku*, n :

$$n = \frac{d \ln \tau}{d \ln \dot{\gamma}} = \frac{d \ln \eta}{d \ln \dot{\gamma}} + 1 = \frac{1}{1 - \frac{d \ln \eta}{d \ln \tau}} = \frac{d \ln \Phi}{d \ln \dot{\gamma}} - 1. \quad (29)$$

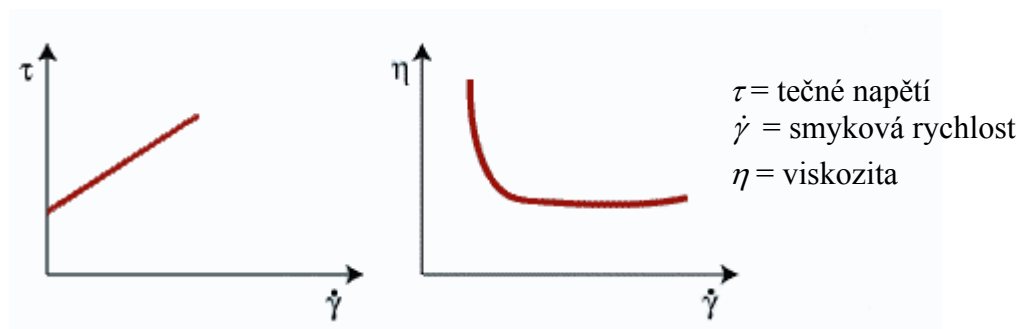
U pseudoplastických kapalin je $0 \leq n \leq 1$, mez $n = 1$ odpovídá chování newtonskému, tj. konstantní viskozitě kapaliny, mez $n = 0$ odpovídá chování ideálně plastickému [3,5,11].



Obr. 6. Pseudoplastická kapalina [11]

1.2.2 Binghamské kapaliny

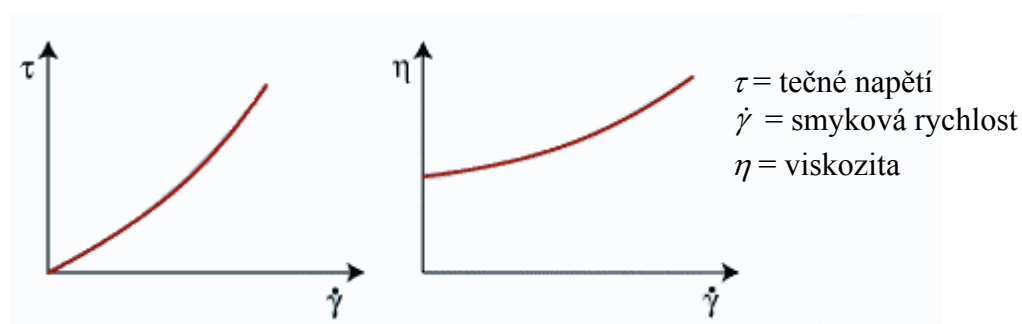
Podle četnosti výskytu viskozitních anomálií je druhou v pořadí skupina kapalin plastických, nazývaných také binghamské. Reogramy těchto kapalin jsou znázorněny na (Obr. 7). Pro tyto kapaliny je charakteristické, že ke vzrůstu smykové rychlosti dochází až od jisté nenulové hodnoty prahového napětí: $\tau_0 > 0$. Působí-li na takovou kapalinu napětí τ menší než τ_0 , pak je tato kapalina v blízkosti nepohyblivé stěny v klidu anebo se na tekoucích vrstvách pohybuje ve všech místech stejnou rychlostí, tedy rychlostní gradient se rovná nule a kapalina v této oblasti toku má tzv. plochý rychlostní profil. Nad úroveň prahového napětí se model chová jako newtonské kapaliny. Do této skupiny kapalin patří koncentrované průmyslové a odpadní kaly, kašovité suspence křídly a vápna, plastelína apod. [3,5,11].



Obr. 7. Binghamská kapalina [11]

1.2.3 Dilatantní systémy

Početně nejmenší skupinu tvoří systémy dilatantní (Obr. 8), jež jsou charakterizovány vzrůstem zdánlivé viskozity s rostoucí smykovou rychlostí. Obvykle se jedná o řádový nárůst konzistence na velmi úzkém intervalu smykových rychlostí. Tento jev je typický pro extrémně koncentrované suspenze (vlhký písek na pláži, sediment škrobu ve studené vodě, kaolinová břečka s přidavkem fosforečnanů) a bývá doprovázen ztrátou kapalného charakteru vzorku – “odvodněním” suspenze. V řidkých případech mají tokové křivky pseudoplastických a dilatantních kapalin nenulovou hodnotu počátečního napětí τ_0 . Na tyto kapaliny je možno pohlížet také jako na plastické s nelineárním průběhem závislosti τ na $\dot{\gamma}$ [3,5,11].

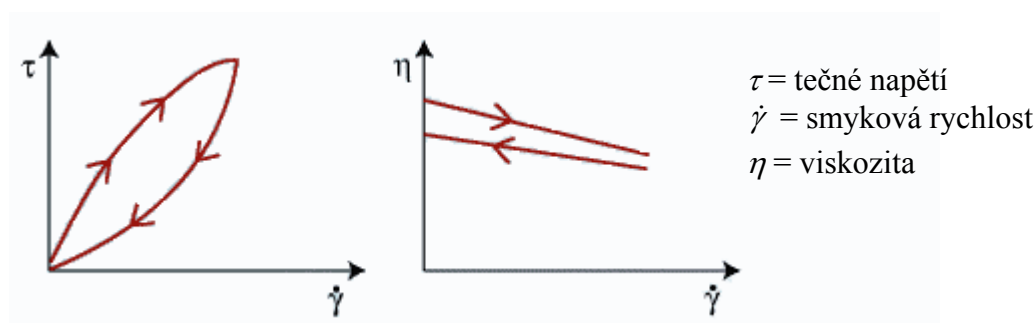


Obr. 8. Dilatantní kapalina [11]

1.2.4 Tixotropní systémy

Kapaliny plastické, pseudoplastické a dilatantní mají společnou vlastnost, a to časovou nezávislost funkce tečného napětí a smykové rychlosti. Jsou však známy také kapaliny, při jejich toku je rychlost smykové deformace funkcí nejen tečného napětí, ale také doby působení toho napětí. Největší část těchto neneutonských kapalin s časovou závislostí patří do skupiny kapalin tixotropních, jejich nejdůležitější zástupci jsou barvy,

laky a nátěrové hmoty. Zdánlivá viskozita těchto kapalin je tím nižší, čím déle tečné napětí na kapalinu působí, přičemž je tento jev zcela vratný a na tokové křivce (Obr. 9) je možno pozorovat hysteresní smyčky. Tento jev je obecně znám z roztírání nátěrů, jež postupně řidnou, čím déle jsou štětcem roztírány. V takto zředlém nátěru rychle mizí stopy štětce, avšak po rozetření vrstvy nátěr rychle tuhne, takže nesteče ani s šikmé plochy. Tixotropii je jev poměrně velmi častý a doba potřebná k dosažení limitní viskozity se pohybuje od setin vteřiny do několika hodin. Tixotropii kapalin, u nichž dochází k ustálení viskozity během několika vteřin obvykle zanedbáváme [3,11].



Obr. 9. Tixotropní kapalina [11]

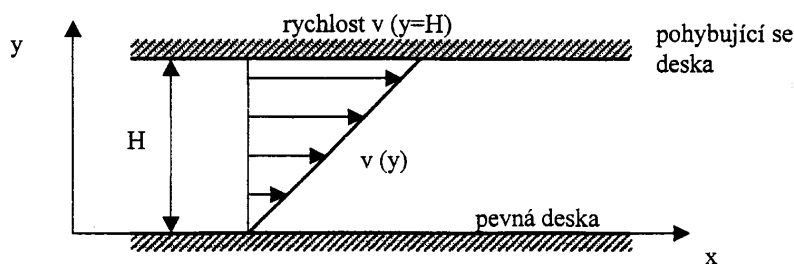
1.2.5 Reopexní kapaliny

Reopexie je obrácený jev k tixotropii, kdy zdánlivá viskozita roste s dobou působení smykových rychlostí. Tento jev je velmi vzácný, mezi reopexní kapaliny se zařazují suspenze bentonitu a sádry [3].

1.3 Viskozita roztoků polymerů

Kapaliny již při působení velmi malých tečných napětí okamžitě tečou. Velikost odporu proti tomuto pohybu udává koeficient viskozity (běžně jen viskozita) uvažované kapaliny. Znalost hodnot těchto koeficientů má zásadní význam při studiu toku kapalin [17].

Na obrázku (Obr. 10) je znázorněn laminární tok kapaliny mezi dvěma rovnoběžnými deskami s plochou S , z nichž jedna je pohyblivá a druhá nepohyblivá. Desky jsou od sebe vzdáleny o hodnotu H .



Obr. 10. Dvoudeskový model laminárního smykového toku [2]

Síla, která je potřebná pro pohyb horní desky rychlostí v je

$$F \approx \frac{S \cdot v}{H} . \quad (30)$$

Veličina F/S se nazývá smykové napětí τ a veličina v/H představuje gradient rychlosti dv/dy . Viskozitní koeficient η označuje koeficient úměrnosti mezi tečným napětím a rychlostním gradientem při laminárním proudění

$$\tau = \eta \frac{dv}{dy} . \quad (31)$$

Viskozita odpovídá tedy síle, která vzniká, pohybuje-li se jedna vrstva kapaliny průměru 1 cm^2 relativní rychlostí $1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ve vzdálenosti 1 cm vzhledem k druhé vrstvě kapaliny. Je-li η konstantou, mluvíme o „newtonských kapalinách“. U makromolekulárních roztoků není η často konstantní. Tyto poměry si lze představit tak, jako by viskozita (zdánlivá) závisela na tečném napětí, popř. rychlostním gradientu. V takových případech mluvíme o *strukturní viskozitě* [13,18].

Základní vztahy, se kterými se setkáváme ve viskozimetrii zředěných roztoků makromolekulárních látek jsou:

1. Viskozitní poměr (relativní viskozita)

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} , \quad (32)$$

kde η je viskozita roztoku, η_0 viskozita rozpouštědla, t průtoková doba roztoku, t_0 průtoková doba čistého rozpouštědla; v praxi neměříme koeficienty dynamické viskozity roztoku a rozpouštědla η a η_0 , ale jejich průtokové doby. Protože vždy platí, že $t > t_0$, je $\eta_r > 1$.

2. Měrná viskozita (specifická viskozita)

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0} = \eta_r - 1. \quad (33)$$

Vzhledem k tomu, že $\eta_r > 1$ je vždy $\eta_{sp} > 0$.

3. Viskozitní číslo (redukovaná viskozita)

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c}, \quad (34)$$

kde c je koncentrace polymerního roztoku.

4. Logaritmické viskozitní číslo (inherentní viskozita)

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{c}. \quad (35)$$

5. Limitní viskozitní číslo (vnitřní viskozita)

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (36)$$

nebo

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{c}. \quad (37)$$

Limitní viskozitní číslo není v podstatě viskozitou, má rozměr objem na jednotku hmoty (zředění). Protože viskozitní číslo závisí na koncentraci, je třeba při jeho určování extrapolovat na nekonečné zředění, tj. k nulové koncentraci. Vzhledem na existenci specifické sorpce segmentových molekul na povrchu kapiláry viskozimetru musí zvolený obor koncentrací ležet mimo tzv. Hugginsovo minimum [12].

1.3.1 Závislost viskozity roztoku na koncentraci

Viskozita roztoku závisí na koncentraci rozpuštěné látky. Pro závislost viskozity na koncentraci můžeme čistě formálně psát mocninovou řadu:

$$\eta_{sp} = Ac + Bc^2 + Cc^3 + \dots. \quad (38)$$

Ukončíme-li rozvoj druhým členem dospějeme k rovnici, která se používá pro zředěné polymerní roztoky velmi často:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H [\eta]^2 c. \quad (39)$$

Je zřejmé, že $A = [\eta]$ a $B = K_H[\eta]^2$. Vztah (39) je často nazýván *Hugginsovou rovnicí* a konstanta K_H , která je charakterická pro daný systém polymer-rozpouštědlo, Hugginsovou konstantou.

Konstanta K_H má podle Hugginse hodnotu $K_H = 0,38$, přesná měření však ukázala, že K_H nabývá konstantní hodnoty jen u roztoku polymerů o velkých molekulových hmotnostech.

Jinou používanou relací pro závislost viskozity zředěných roztoků polymerů na koncentraci je vztah:

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] - K'_H [\eta]^2 c. \quad (40)$$

Mezi konstantami v rovnici (39) a (40) platí, že [12]

$$K_H + K'_H = 0,5. \quad (41)$$

1.3.2 Závislost viskozity roztoku na teplotě

U kapalin stoupá viskozita s tlakem a se stoupající teplotou klesá. Na typickou závislost viskozity kapalin na teplotě poprvé upozornil J. de Gurmán Carrancio v roce 1913. Koeficient viskozity lze vyjádřit rovnicí

$$\eta = A \cdot e^{-\Delta E_{vis} / RT}. \quad (42)$$

Veličina ΔE_{vis} představuje energetickou bariéru, která musí být překonána, aby se mohl uskutečnit elementární tokový děj. Tato veličina je vztažena na mol kapaliny. Člen $\exp(-\Delta E_{vis}/RT)$ je možno interpretovat jako Boltzmannův faktor udávající, jaká frakce z celkového počtu molekul má energii potřebnou k překonání bariéry. Veličina ΔE_{vis} je tedy *molární aktivační energie viskózního toku* [16].

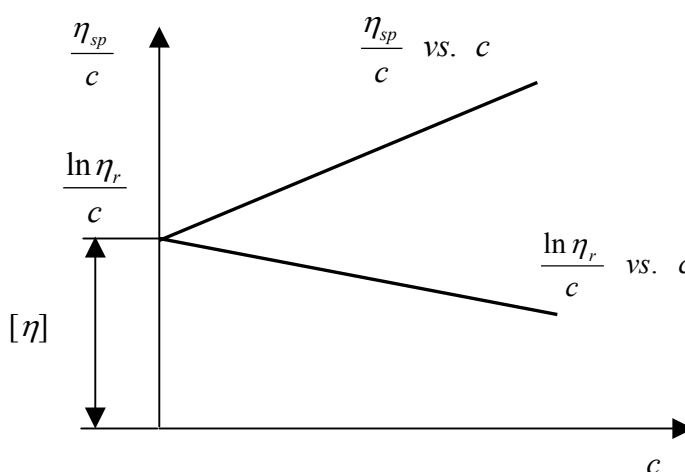
Vztah (42) je možno převést na logaritmický tvar, čímž získáme rovnici přímky. Když vyneseme do grafu $\log \eta$ proti T^{-1} , dostaneme zpravidla lineární závislost, ze které je možno vyhodnotit konstantu A především ΔE_{vis} [17].

1.3.3 Stanovení limitního viskozitního čísla a Hugginsovy konstanty

K určení limitního viskozitního čísla polymeru v daném rozpouštědle je třeba změřit průtokové časy čistého rozpouštědla a různých koncentrací polymerních roztoků ve stejném viskozimetru za stejných podmínek (zejména teploty) a provést korekci na kinetickou energii. Ze získaných průtokových dob se vypočtou hodnoty viskozitního čísla

η_{sp} / c nebo logaritmického viskozitního čísla $\ln \eta_r / c$, které nejsou pro všechny koncentrace stejné, ale závisí na množství polymeru v roztoku. Při různých koncentracích se totiž mění velikost interakce typu polymer-polymer a polymer-rozpouštědlo. Protože se nemůže snižovat koncentrace tak, aby se mohla měřit při nekonečném zředění, jak to vyžaduje definice $[\eta]$, musí se limitní viskozitní číslo určit extrapolací závislosti η_{sp} / c vs. c nebo $\ln \eta_r / c$ vs. c na nulovou koncentraci zpravidla graficky.

Pro stanovení $[\eta]$ zpravidla postačuje grafické zpracování η_{sp} / c vs. c . Jestliže tato závislost není lineární, je možno určit $[\eta]$ jako $\ln \eta_r / c$ vs. c . Úsek na ose pořadnic udává v obou případech hodnotu $[\eta]$ (viz Obr. 11).



Obr. 11. Stanovení limitního viskozitního čísla [12]

Hugginsova konstanta K_H se počítá ze směrnice přímky η_{sp} / c vs. c . Není-li tato závislost lineární, určí se K_H ze směrnice tečny při nulové koncentraci.

Jak je patrné z obr. 11, je závislost η_{sp} / c vs. c vyjádřena rovnicí (39) a její směrnice S_H je tedy dána:

$$S_H = K_H [\eta]^2. \quad (43)$$

Z tohoto vztahu je možné (po odečtení směrnice S_H a limitního viskozitního čísla $[\eta]$ z grafu) K_H bez obtíží vypočítat [12].

Teoretickým základem pro viskozimetrická měření je Einsteinův vztah (44) pro viskozitu zředěné suspenze tuhých koulí

$$\eta_r = 1 + 2,5 \varphi, \quad (44)$$

kde φ je objemový zlomek koulí.

Einsteinova rovnice platí pouze za těchto předpokladů:

1. Částice jsou tuhé koule, jejichž průměr je veliký proti rozměrům molekul rozpouštědla.
2. Koncentrace je tak malá, tj. střední vzdálenost koulí je tak velká, že jejich vzájemné ovlivňování je zanedbatelné. Vliv na viskozitu lze pak počítat aditivně.
3. Setrvačné síly jsou zanedbatelné, to znamená, že proudění je pomalé a ustálené.
4. Vrstva kapaliny ulpívající bezprostředně na povrchu koulí je s tímto povrchem pevně spojena; rozpouštědlo (suspenní kapalina) lpí na povrchu koule [13,14].

Limitní viskozitní číslo je mírou velikosti makromolekul v roztoku a jeho hodnota roste působením všech faktorů, které zvětšují objem polymerního klubka. Protože tvar a velikost makromolekuly závisí na druhu rozpouštědla, bude na něm záviset i limitní viskozitní číslo. S rostoucí kvalitou rozpouštědla budou makromolekuly bobtnat, rozbalovat se, budou se více podílet na zvýšení viskozity a limitní viskozitní číslo bude vzrůstat.

Limitní viskozitní číslo závisí rovněž na teplotě a to podle toho, jde-li o roztok v dobrém či špatném rozpouštědle. Ve špatném rozpouštědle jsou makromolekuly silně sbaleny. Se stoupající teplotou vniká rozpouštědlo do klubka, to botná a $[\eta]$ se zvětšuje. S dalším růstem teploty se však zmenšuje omezování volné otáčivosti kolem jednoduchých vazeb, molekula pozbývá své tuhosti, může se více sbalit a hodnota $[\eta]$ klesá. V dobrých rozpouštědlech limitní viskozitní číslo s teplotou vzrůstá [12].

1.3.4 Závislost limitního viskozitního čísla na molekulové hmotnosti

Viskozimetrické stanovení molekulové hmotnosti je založeno na skutečnosti, že viskozita zředěných roztoků polymerů se zvětšuje pro danou hmotnostní koncentraci s molekulovou hmotností rozpuštěné makromolekulární látky. (Klubka s vyšší M mají nižší hustotu a proto větší objemový zlomek systému).

Pro závislost viskozity roztoku polymeru a jeho molekulové hmotnosti byl poprvé navržen empirický vztah H. Staudingerem

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K \cdot M, \quad (45)$$

kde K je konstanta pro daný systém polymer-rozpouštědlo a M je molekulová hmotnost.

Později se však ukázalo, že od této přímé úměrnosti mezi viskozitou a molekulovou hmotností existuje celá řada odchylek. Proto byla odvozena a navržena několika autory rovnice (Mark-Houwink-Sakurada)

$$[\eta] = K \cdot M^a, \quad (46)$$

kteřou nazýváme nejčastěji rovnicí Mark-Houwinkovou. Hodnota nové konstanty a je v širokých mezích nezávislá na M a pohybuje se podle druhu rozpouštědla v rozmezích 0,5 – 1. V dobrých rozpouštědlech se exponent a blíží 1 a ve špatných více hodnotě 0,5. V následující tabulce jsou uvedeny tyto závislosti:

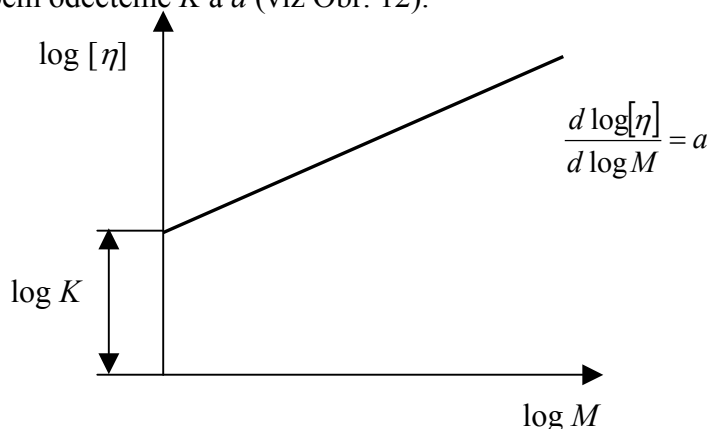
Tabulka III. Přibližné hodnoty LVČ na druhu částice [13]

druh částice	LVČ
Masivní koule	$[\eta] \sim M^0$
Neprotékané klubko	$[\eta] \sim M^{0,5}$
Částečně protékané klubko	$[\eta] \sim M^{0,5} \dots M^1$
Zcela protékané klubko	$[\eta] \sim M^1$
Tuhá tyčinka	$[\eta] \sim M^2$

Hodnoty konstant K a a závisí za dané teploty na použité dvojici polymer-rozpouštědlo, ale nemusí být stejné u nefrakcionovaného polymeru i u jeho frakcí. Jestliže zlogaritmujeme rovnici (46), získáme vztah

$$\log [\eta] = \log K + a \log M, \quad (47)$$

což z matematického hlediska je rovnice přímky. Do grafu vyneseme $\log [\eta]$ vs. $\log M$ a obvyklým způsobem odečteme K a a (viz Obr. 12).



Obr. 12. Určení konstant Mark-Houwinkovy rovnice [12]

Vzorek daného polymeru, jehož konstanty Mark-Houwinkovy rovnice hledáme, je nutno rozdělit na frakce podle molární hmotnosti, resp. jinak připravit pokud možno monodisperní vzorky o různé M , jejichž $[\eta]$ změříme viskozimetricky a molární hmotnosti některou z absolutních metod (např. osmometricky, rozptylem světla apod.).

Nověji odvodil P. Flory relaci:

$$[\eta] = K_F \cdot M^{0,5} \cdot \alpha^3, \quad (48)$$

kde K_F je konstanta, která pro daný systém polymer-rozpouštědlo nezávisí na molární hmotnosti a typu rozpouštědla a α je expanzní faktor [12,15,16].

1.3.5 Závislost limitního viskozitního čísla na teplotě a rozpouštědle

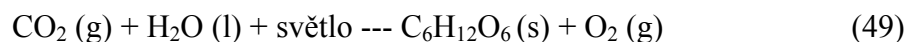
Absolutní viskozita roztoků se stoupající teplotou neustále klesá, kdežto limitní viskozitní číslo se může zvětšovat nebo zmenšovat podle toho, jde-li o roztok v dobrém nebo špatném rozpouštědle. Ve špatném rozpouštědle, zvláště v okolí bodu srážení, jsou makromolekuly silně sbaleny. Se stoupající teplotou vniká rozpouštědlo více do klubka, které se tím rozšiřuje a limitní viskozitní číslo se pak zvětšuje. S dále rostoucí teplotou je však omezování volné otáčivosti stále menší, potenciální bariéry mezi rovnovážnými polohami substituentů jsou snadno překonány. Molekula je proto méně tuhá, může se relativně více sbalit a limitní viskozitní číslo klesá. Vyjdeme-li od dobrého rozpouštědla, limitní viskozitní číslo ze stejných důvodů vzrůstá. Zároveň s limitním viskozitním číslem se mění také konstanty K a a v Mark-Houwinkově rovnici (46). Exponent a je tím větší, čím lepší je rozpouštědlo a blíží se s klesající kvalitou rozpouštědla hodnotě 0,5. Tato experimentální zjištění jsou základem Floryho teorie [13].

1.4 Celulóza

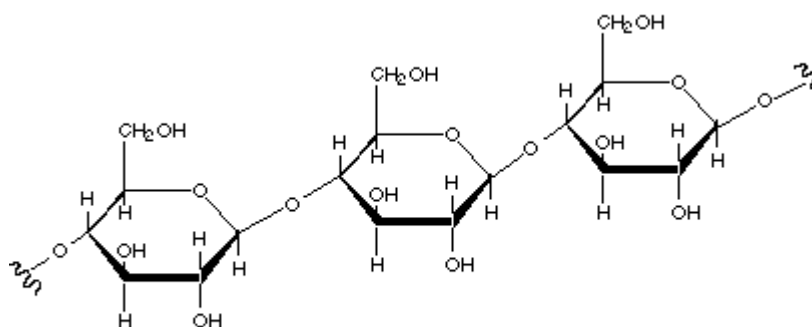
Celulóza je nejrozšířenější vysokomolekulární látkou v přírodě. Je to zároveň jediná vysokomolekulární látka, která se vyskytuje prakticky v neomezeném množství, protože tvoří asi čtvrtinu až třetinu celého rostlinného světa. Dřevo, papír a bavlna obsahují celulózu. Každoročně ji na světě vzniká okolo 10^{11} tuny. Celulóza tvoří vynikající vlákno, skládá se z opakujících se jednotek monomerů glukózy. Je to ta samá glukóza, kterou naše tělo potřebuje pro život. Nemůžeme ji však strávit ve formě celulózy, protože ta je složena z polysacharidů. Zvířata jako krávy, ovce, koně a další býložravá zvířata mají enzymy potřebné k jejímu zpracování. Lidé však těchto enzymů dostatek nemají [6,7].

1.4.1 Struktura celulózy

Celulóza (Obr. 13) je polymer, který je tvořen z více než 3 000 jednotek glukózy. Polymer je zjednodušeně velká molekula skládající se z mnoha menších, opakujících se jednotek. V tomto případě je základní stavební jednotkou celulózového řetězce glukóza ($C_6H_{12}O_6$), která je nesmírně důležitá v buněčném dýchání nebo fotosyntéze:



Protože všechny elementy v celulóze jsou nekovové, celulóza je dohromady vázána kovalentní vazbou. Kvůli její struktuře (celulóza je tvořena z monomerů β ,D-glukózy), se nazývá polysacharid [8].



Obr. 13. Strukturní vzorec celulózy [7]

1.4.2 Zdroje celulózy

Vzhledem k tomu, že celulóza je obsažena prakticky ve všech rostlinách, zdálo by se, že její zdroje jsou neomezené. Záleží ovšem velmi na tom, v jaké formě nebo čistotě je v rostlině obsažena a v jaké množství je tento zdroj k dispozici. Tímto výběrem se došlo ke dvěma hlavním zdrojům, a to k bavlně a dřevu. Ostatní zdroje (např. rákos) jsou v naprosté menšině [6,7].

*Tabulka IV. Obsah celulózy
vybraných materiálů [8]*

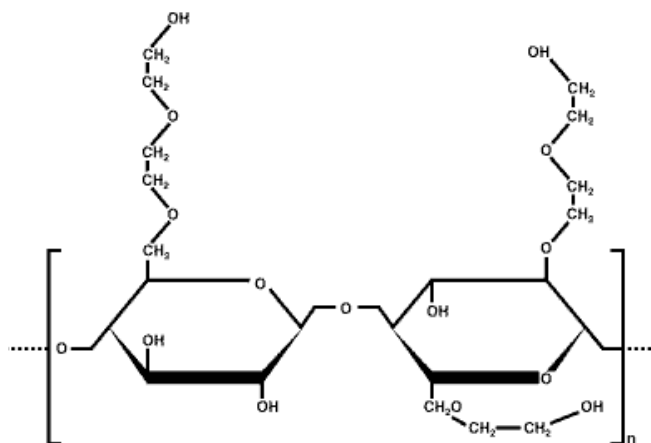
materiál	obsah celulózy (%)
Bavlna	95-99
Bambus	40-50
Dřevo	40-50
Kůra stromu	20-30
Mech	25-30
Bakterie	20-30

1.4.3 Vodorozpuštěné deriváty celulózy

Rozsáhlé aplikace derivátů celulózy jsou dány jejich rozpustností ve vodě, resp. v alkalických vodných roztocích. Používá se jich jako lepidel, ochranných koloidů při výrobě emulzí a latexů, zahušťovadel v kosmetice, farmacii a potravinářském průmyslu, ve výrobě pracích prostředků atd. V průmyslu jsou preferovány díky jejich cenové dostupnosti, netoxickému charakteru, širokému výběru molekulárních, viskozitních a rozpustnostních charakteristik. Dále kvůli schopnosti zahušťovat roztoky, zlepšovat adhesi, zadržovat vodu, tvořit film a působit jako ochranný koloid [9].

1.4.4 Hydroxyethylcelulóza

Hydroxyethylcelulóza viz. (Obr. 14) vzniká působením ethylénoxidu nebo ethylénchloridu na alkalické celulóze [6].



Obr. 14. Struktura hydroxyethylcelulózy [19]

Rozpustnost

Rozpustnost derivátů celulózy v organických rozpouštědlech je mimořádně důležitou vlastností. Znalost rozpustností a vlastností roztoků derivátů celulózy je zvláště důležitá při výrobě litých fólií, nátěrových hmot, někdy i lepidel atd. Rozpustnost derivátů celulózy v organických rozpouštědlech závisí především na druhém substituentu (např. acetyl, etoxyl atd.) a dále na stupni substituce a polymeračním stupni (tj. molekulové hmotě) [6].

Hydroxyethylcelulóza je vyráběna v několika typech, které se od sebe liší různými hodnotami viskozity připravených roztoků. Snadno se rozpouští v teplé i studené vodě. Roztoky HEC se chovají pseudoplasticky, tzn. že viskozita klesá s rostoucí rychlostí smykové deformace [10].

Aplikace

HEC se používá při výrobě [8,10]:

- v *papírenství* – tiskařské barvy a vlhčící roztoky pro offset – HEC působí jako stabilizátor disperzí,
- ve *farmacii* – emulze, gely a pěny – HEC zahušťuje a stabilizuje,
- v *textilním průmyslu* – barvy – HEC zahušťuje a tvoří film,
- v *pracích prostředků* – tekuté čisticí prostředky a aviváže – HEC zahušťuje, tvoří filmy,

- *kosmetiky* – šampony, zubní pasty, krémy atd. – HEC zahušťuje a stabilizuje,
- *lepidel* na lepení papíru, překližek – HEC zahušťuje a maže,
- *pojiv* pro výrobu svářecích tyčinek, keramických glazur – HEC váže vodu,
- *barev* latexových a textilních – HEC zahušťuje, váže vodu a působí jako ochranný koloid,
- a jiné (možnosti použití jsou široké).

2 STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem diplomové práce podle zadání je:

- vypracovat literární rešerži na dané téma,
- připravit vzorky hydroxyethylcelulózy (HEC) o různých molekulových hmotnostech a provést charakterizaci roztokových vlastností,
- do připravených roztoků HEC přimíchat ZnO o různých velikostech částic a provést viskozimetrická měření na přístroji ViscoTester a výsledky zpracovat pomocí příslušného softwaru RheoWin,
- u vybraného vzorku HEC provést vlastní kinetický experiment na povrchu Si (111) a sledovat samoorganizaci částic.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie

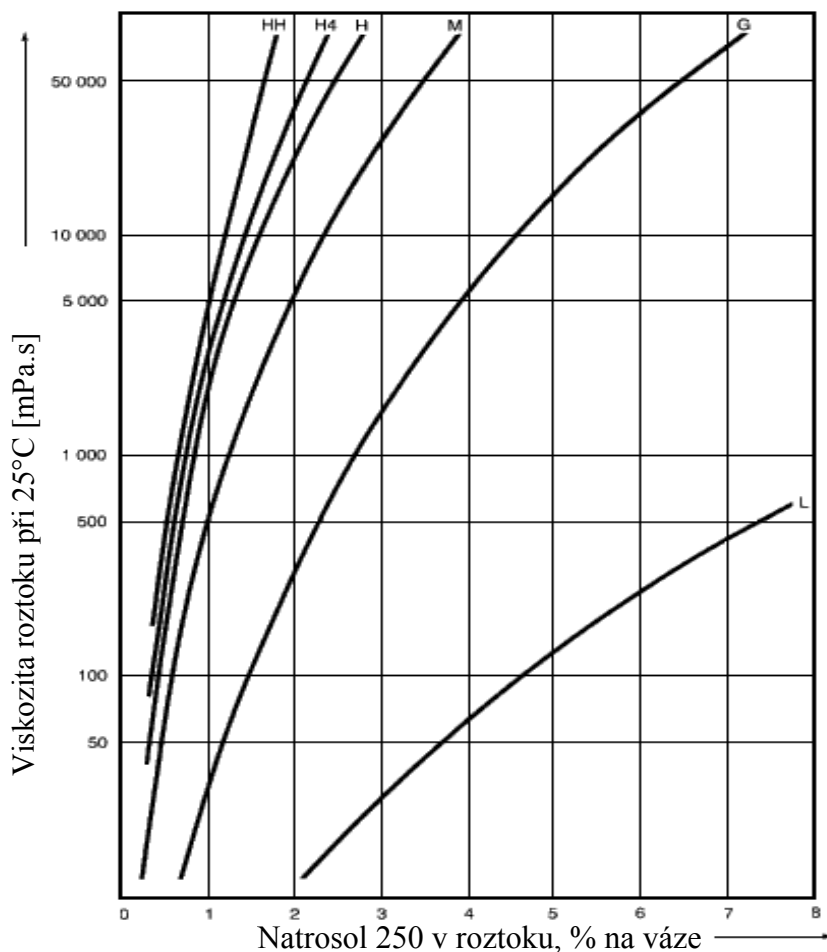
1. Natrosol – HEC – hydroxyethylcellulose, type: 250 LR (HERCULES)
2. Natrosol – HEC – hydroxyethylcellulose, type: 250 MBR (HERCULES)
3. Natrosol – HEC – hydroxyethylcellulose, type: 250 HBR (HERCULES)
4. Natrosol – HEC – hydroxyethylcellulose, type: 250 HHR (HERCULES)
5. Natrosol – HEC – hydroxyethylcellulose, type: 250 HHR-P (HERCULES)
6. Silox HR - oxid zinečnatý (ZnO) – s povrchem 10 m²/g
7. Silox HR - oxid zinečnatý (ZnO) – s povrchem 60-70 m²/g

3.2 Vlastnosti Natrosol – HEC uváděné výrobcem

Ačkoliv je Natrosol eter celulózy a je strukturou podobný mnoha dalším vodorozpustným polymerům (schopným rozpouštění ve vodě) odvozených od celulózy, podstatně se od nich liší. Rozdíly jsou nejvíce viditelné ve vlastnostech jeho roztoků ve vodě.

3.2.1 Viskozita

Roztoky Natrosolu jsou v toku nenewtonské, protože se mění jejich viskozita se změnou smykové rychlosti. Protože je Natrosol značně používán k úpravě viskozity roztoků, disperzí, emulzí apod., efekty faktorů na viskozitu roztoků budou dále projednány v detailu. Viskozita vodných roztoků Natrosolu rychle roste s koncentrací, jak je vidět na obr. 15. Viskozita zásobných roztoků by měla být držena pod hodnotou kolem 200mPa.s. Nad touto bude mlhavý zákal signalizovat nedostatečné rozpouštění [19].

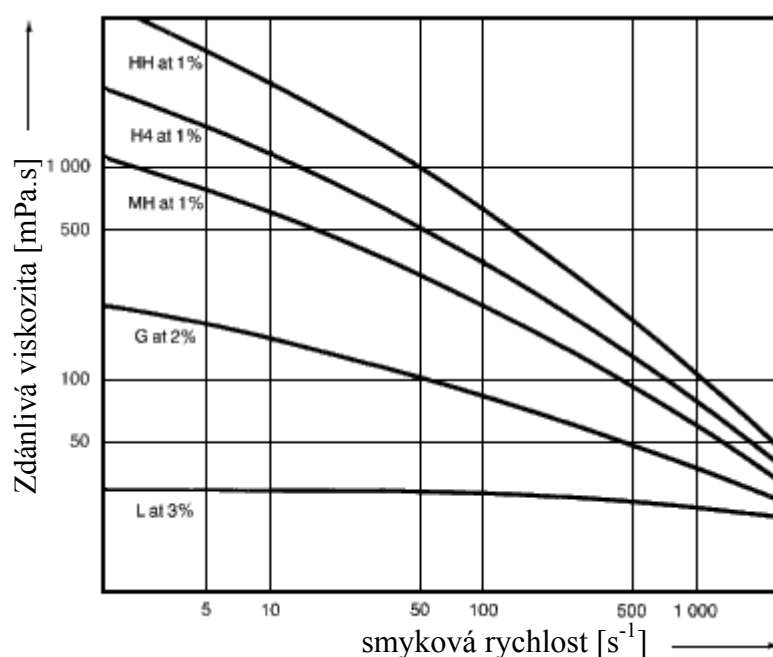


Obr. 15. Účinek koncentrace na viskozitu Natrosolu [19]

3.2.2 Reologie

Roztoky Natrosolu jsou nenewtonské kapaliny, jejich viskozita závisí na smykové rychlosti nezávisle na čase. Viskozita jasně klesá se zvyšující se smykovou rychlostí. Pokud jediné působící síly jsou gravitace a povrchové napětí, viskozita se zdá být vysoká. Toto chování se liší od newtonských kapalin, kde je viskozita nezávislá na smykové rychlosti.

Tento typ tokového chování se nazývá pseudoplasticita a je silnější pro více viskózní typy, jak je možno vidět na obr. 16. Roztoky s velmi vysokou viskozitou mohou vykazovat také určitou tixotropii (to je časově závislá změna viskozity) [19].



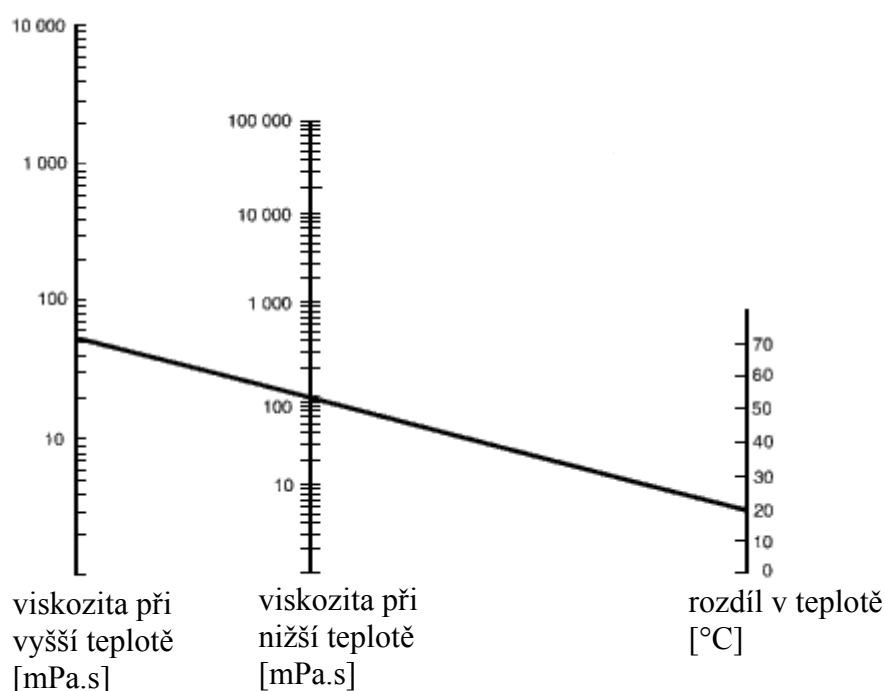
Obr. 16. Účinek smykové rychlosti na viskozitu roztoku Natrosolu [19]

3.2.3 Účinek směsi rozpouštědel

Natrosol také propůjčuje systémům rozpouštědel rozmanité zhušťovací vlastnosti jiné než čistá voda. Chování Natrosolu v těchto systémech smíšených rozpouštědel je podobné jeho chování ve vodě. Nicméně viskozitu rozpouštědla musíme brát v úvahu. Jestliže je rozpouštědlo 10-krát hustší než voda, roztok Natrosolu v tomto rozpouštědle bude 10-krát hustší než v čistém vodném roztoku. Dále, různé rozpouštění Natrosolu může způsobit neočekávané nízké nebo vysoké hodnoty viskozit [19].

3.2.4 Účinek teploty

Viskozita roztoků Natrosolu se mění s teplotou, vzrůstá při ochlazování, klesá při zahřívání. Na rozdíl od dalších neiontových éterů celulózy v roztocích, se Natrosol v jeho roztocích při zahřívání ani nesráží ani neželovatí. Obr. 17 představuje vhodný nomograf, ze kterého, pokud známe viskozitu Natrosolu při jedné teplotě, můžeme snadno odhadnout jeho viskozitu při teplotě jiné.



Obr. 17. Nomograf pro odhad viskozity roztoku Natrosolu při různých teplotách [19]

Příklad: viskozita roztoku je 100 mPa.s při 25 °C. Neznámá je viskozita, když se teplota zvýší o 20°C. Propojením bodu 20 v pravém sloupečku s bodem 100 v prostředním sloupečku, můžeme odhadnout viskozitu v levém sloupečku, která je 52 mPa.s [19].

3.3 Použité přístroje a pomůcky

- laboratorní sklo
- sušárna
- termostat JULABO 13
- magnetické míchadlo s regulací ohřevu a otáček, typ RCT basic, IKA LABORTECHNIK
- elektrické míchadlo, typ Eurostar digital, IKA LABORTECHNIK (s regulací otáček)
- analytické váhy KERN EG (s přesností 10^{-3} g)
- HAAKE ViscoTester 6L/R
- Ubbelohdeho viskozimetr U 0a, U Ia a U III

- digitální fotoaparát NIKON Coolpix 4500

3.4 Příprava vzorků

Bylo připraveno 5 základních zásobních roztoků a to:

1) První zásobní roztok byl připraven smícháním, za použití elektrického míchadla, 18 g prášku hydroxyethylcelulózy, typu Natrosol 250 LR v 600 ml destilované vody. Vznikl tedy 3% roztok. Doba míchání roztoku byla přibližně 4 hodiny (platí i ve všech případech uvedených dále).

2) Druhý zásobní roztok byl připraven smícháním, za použití elektrického míchadla, 5 g prášku hydroxyethylcelulózy, typu Natrosol 250 MBR v 500 ml destilované vody. Vznikl tedy 1% roztok.

3) Třetí zásobní roztok byl připraven smícháním, za použití elektrického míchadla, 5 g prášku hydroxyethylcelulózy, typu Natrosol 250 HBR v 500 ml destilované vody. Vznikl tedy 1% roztok.

4) Čtvrtý zásobní roztok byl připraven smícháním, za použití elektrického míchadla, 5 g prášku hydroxyethylcelulózy, typu Natrosol 250 HHR v 500 ml destilované vody. Vznikl tedy 1% roztok.

5) Pátý zásobní roztok byl připraven smícháním, za použití elektrického míchadla, 5 g prášku hydroxyethylcelulózy, typu Natrosol 250 HHR-P v 500 ml destilované vody. Vznikl tedy 1% roztok.

Poté byl první základní roztok přelit v množství 250 ml do 300 ml kádinky a na měření jeho viskozity se musela použít měřicí sonda typu L1, která měla rysku ponoru poněkud výše než ostatní sondy pro měření více viskózních kapalin. Zbylé čtyři základní roztoky byly přelity v množství 200 ml do 250 ml kádinek a na měření jejich viskozit byla použita sonda typu L2, pro HEC typu Natrosol 250 MBR a sonda typu L3, pro HEC typu Natrosol 250 HBR, HHR a HHR-P.

Po změření tokových charakteristik těchto roztoků, byl do nich přidán ZnO o předem stanovených koncentracích a opět se změřily tokové charakteristiky.

3.5 Charakterizace hydroxyethylcelulózy (HEC 250 LR) v H₂O

3.5.1 Molekulová hmotnost

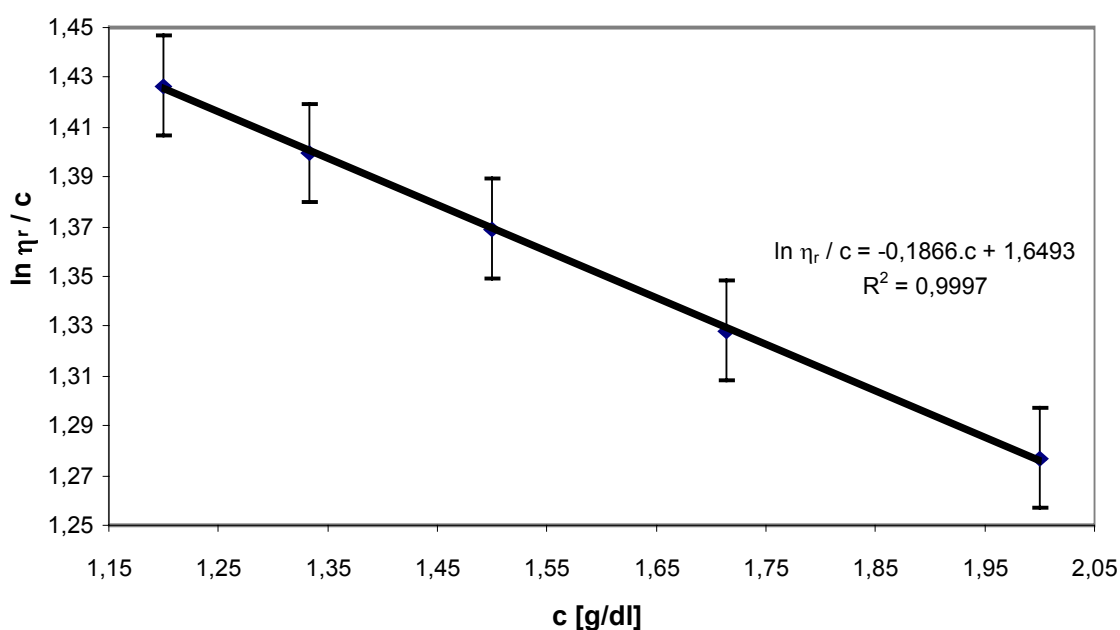
Viskozitním měřením bylo pomocí Ubbelohdeho viskozimetru stanoveno limitní viskozitní číslo a Hugginsova konstanta. Z výsledků byla vypočtena molekulová hmotnost vzorku.

Tabulka V. Viskozitní měření – HEC 250 LR
($T: 20 \pm 0,1$ °C)

č.m.	t [s]	c [g/ml]	$\eta_r = t/t_0$	$\ln \eta_r / c$
1	418,62	2,000	12,86	1,277
2	317,39	1,714	9,75	1,328
3	253,92	1,500	7,80	1,369
4	210,44	1,333	6,46	1,400
5	180,36	1,200	5,54	1,427

$$t_0 = 32,56 \text{ s}$$

Výsledná závislost $\ln \eta_r / c = -0,1866 \cdot c + 1,6493$ byla zpracována podle vztahu (40 a 41). Limitní viskozitní číslo je hodnota na ose y, při extrapolaci na nulovou koncentraci. Pro HEC 250 LR je teda $[\eta] = 1,6493 \text{ dl.g}^{-1}$. Hugginsova konstanta se vypočítá ze směrnice přímky této závislosti a je tedy $k_H = 0,57$.

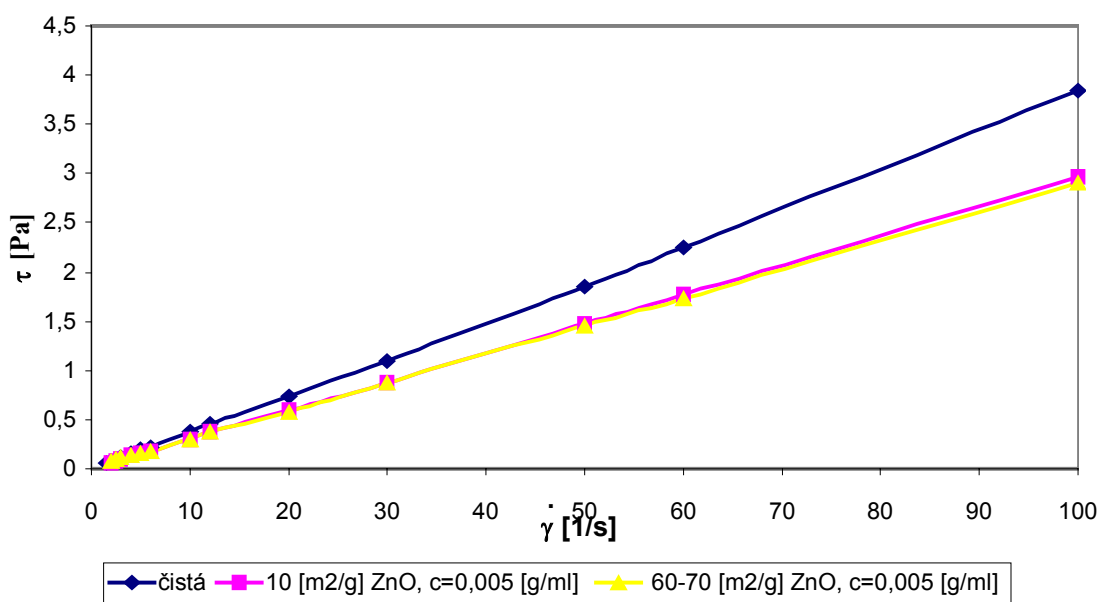


Obr. 18. Závislost $\ln \eta_r / c$ na koncentraci HEC 250 LR

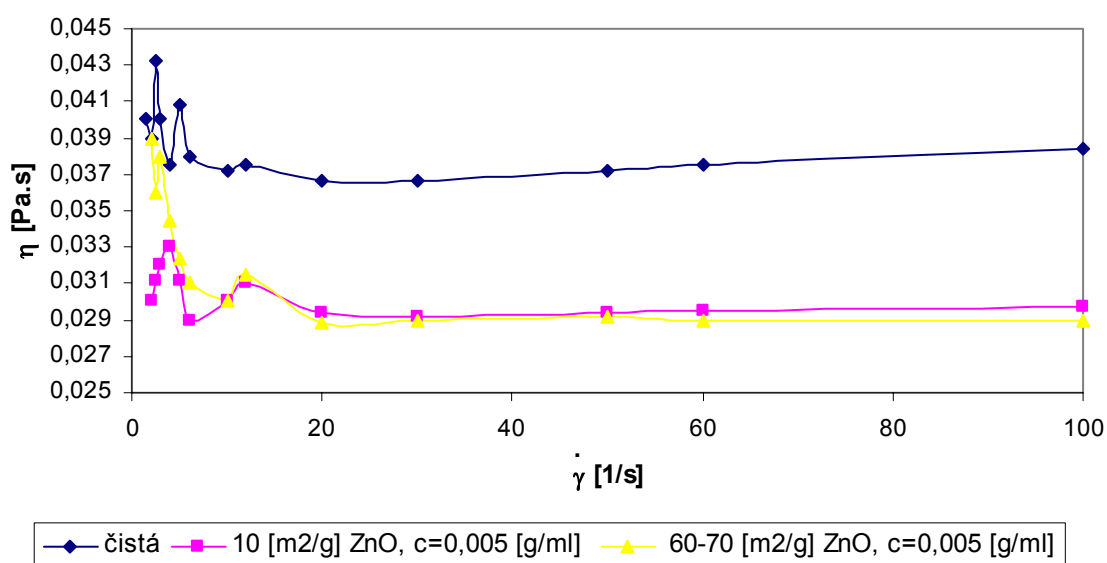
Z Mark-Houwinkovy rovnice (46) určíme pro konstanty $K = 1,54 \cdot 10^{-4} \text{ dl.mol.g}^{-2}$ a $a = 0,84$ viskozitní průměr molekulové hmotnosti: $\overline{M}_\eta = 62\,700 \text{ g.mol}^{-1}$. Hodnoty K a a byly převzaty z prací [20].

3.5.2 Viskozitní měření

Měření bylo prováděno pomocí ponorného rotačního viskozimetru. Pro HEC 250 LR byla použita sonda typu L1. Po změření reologických vlastností čistého vzorku, byl do vzorku vmíchán ZnO o koncentraci 0,005 g/ml a bylo znovu provedeno toto měření a výsledky opět zaznamenány.



Obr. 19. Závislost smykového napětí na smykové rychlosti pro HEC 250 LR



Obr. 20. Závislost viskozity na smykové rychlosti pro HEC 250 LR

Hodnoty uvedené v následující tabulce byly odečteny při teplotě vzorku 21 °C. ZnO bylo do vzorku vmícháno pomocí elektronického míchadla s možností regulací otáček. Údaje byly zaznamenány pomocí digitálního vestavěného mikroprocesorového systému, který je zobrazuje prostřednictvím softwarů RheoWin a můžeme je tak pohodlně odčítat na obrazovce monitoru.

Tabulka VI. Hodnoty viskozity a smykového napětí pro 3% HEC 250 LR

bez přídavku ZnO			10 [m ² /g] ZnO, c=0,005 [g/ml]			60-70 [m ² /g] ZnO, c=0,005 [g/ml]		
γ̇ [1/s]	τ [Pa]	η [Pa.s]	γ̇ [1/s]	τ [Pa]	η [Pa.s]	γ̇ [1/s]	τ [Pa]	η [Pa.s]
1,5	0,060	0,040010						
2	0,078	0,039001	2	0,060	0,030010	2	0,078	0,039001
2,5	0,108	0,043201	2,5	0,078	0,031201	2,5	0,090	0,036001
3	0,120	0,040001	3	0,096	0,032001	3	0,114	0,038001
4	0,150	0,037501	4	0,132	0,033001	4	0,138	0,034501
5	0,204	0,040801	5	0,156	0,031201	5	0,162	0,032401
6	0,228	0,038001	6	0,174	0,029001	6	0,186	0,031001
10	0,372	0,037201	10	0,300	0,030001	10	0,300	0,030001
12	0,450	0,037501	12	0,372	0,031001	12	0,372	0,031501
20	0,732	0,036601	20	0,588	0,029401	20	0,576	0,028801
30	1,098	0,036601	30	0,870	0,029201	30	0,870	0,029001
50	1,860	0,037201	50	1,470	0,029401	50	1,458	0,029161
60	2,250	0,037501	60	1,770	0,029501	60	1,740	0,029001
100	3,840	0,038401	100	2,970	0,029701	100	2,898	0,028981

3.6 Charakterizace hydroxyethylcelulózy (HEC 250 MBR) v H₂O

3.6.1 Molekulová hmotnost

Viskozitním měřením bylo pomocí Ubbelohdeho viskozimetru stanoveno limitní viskozitní číslo a Hugginsova konstanta. Z výsledků byla vypočtena molekulová hmotnost vzorku.

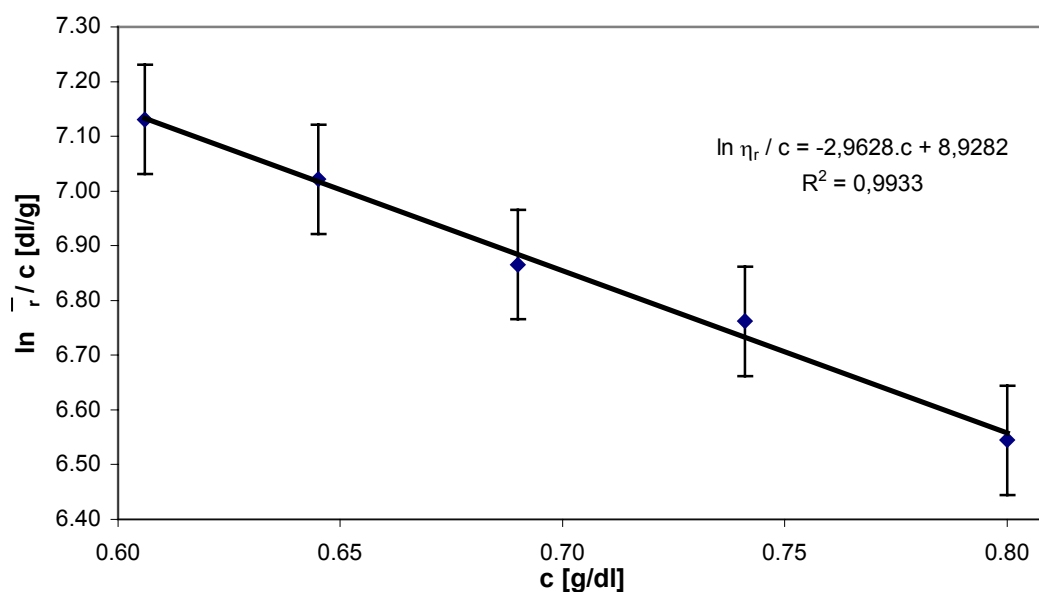
Tabulka VII. Viskozitní měření – HEC 250 MBR

($T: 20 \pm 0,1$ °C)

č.m.	t [s]	c [g/ml]	$\eta_r = t/t_0$	$\ln \eta_r / c$
1	610,54	0,800	187,86	6,545
2	487,54	0,741	150,01	6,762
3	370,85	0,690	114,11	6,865
4	301,12	0,645	92,65	7,021
5	244,67	0,606	75,28	7,131

$$t_0 = 3,25 \text{ s}$$

Výsledná závislost $\ln \eta_r / c = -2,9628 \cdot c + 8,9282$ byla zpracována podle vztahu (40 a 41). Limitní viskozitní číslo je hodnota na ose y, při extrapolaci na nulovou koncentraci. Pro HEC 250 MBR je teda $[\eta] = 8,9282 \text{ dl} \cdot \text{g}^{-1}$. Hugginsova konstanta se vypočítá ze směrnice přímky této závislosti a je tedy $k_H = 0,54$.

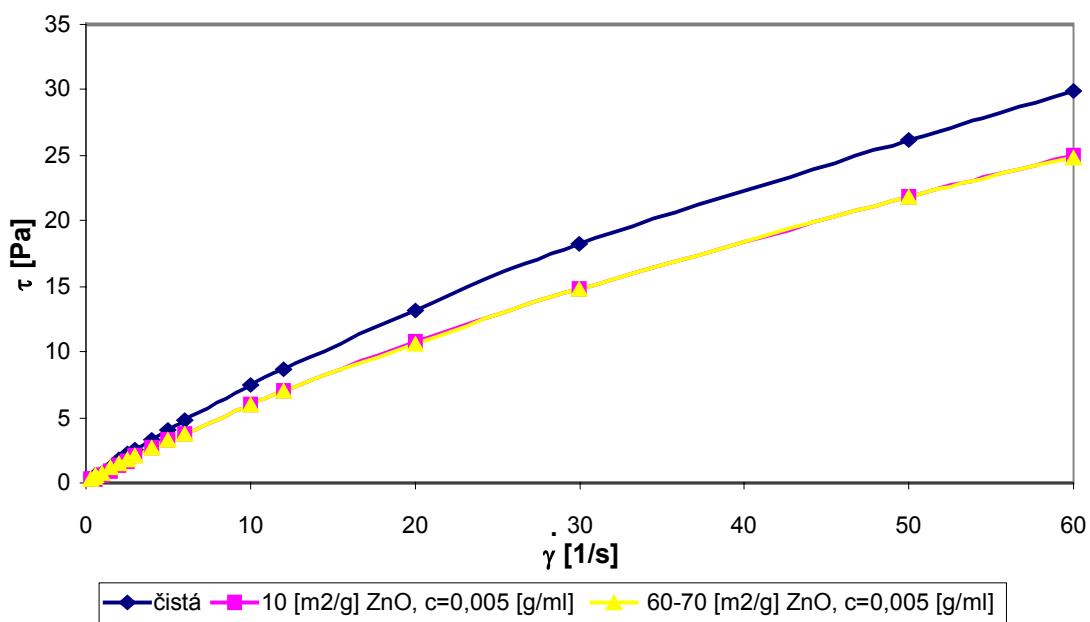


Obr. 21. Závislost $\ln \eta_r / c$ na koncentraci HEC 250 MBR

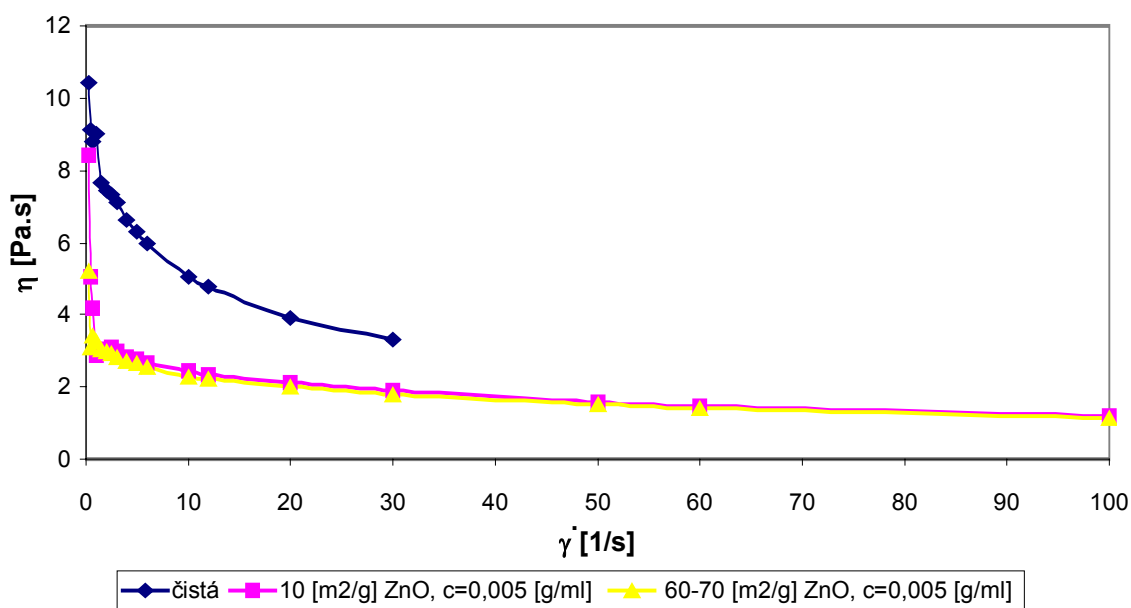
Z Mark-Houwinkovy rovnice (46) určíme pro konstanty $K = 1,54 \cdot 10^{-4} \text{ dl.mol.g}^{-2}$ a $a = 0,84$ viskozitní průměr molekulové hmotnosti: $\overline{M}_\eta = 468\,300 \text{ g.mol}^{-1}$. Hodnoty K a a byly převzaty z prací [20].

3.6.2 Viskozitní měření

Měření bylo prováděno pomocí ponorného rotačního viskozimetru. Pro HEC 250 MBR byla použita sonda typu L2. Po změření reologických vlastností čistého vzorku, byl do vzorku vmíchán ZnO o koncentraci 0,005 g/ml a bylo znovu provedeno toto měření a výsledky opět zaznamenány.



Obr. 22. Závislost smykového napětí na smykové rychlosti pro HEC 250 MBR



Obr. 23. Závislost viskozity na smykové rychlosti pro HEC 250 MBR

Hodnoty uvedené v následující tabulce byly odečteny při teplotě vzorku 21 °C. ZnO bylo do vzorku vmícháno pomocí elektronického míchadla s možností regulací otáček. Údaje byly zaznamenány pomocí digitálního vestavěného mikroprocesorového systému, který je zobrazuje prostřednictvím softwarů RheoWin a můžeme je tak pohodlně odčítat na obrazovce monitoru.

Tabulka VIII. Hodnoty viskozity a smykového napětí pro 1% HEC 250 MBR

bez přídavku ZnO			10 [m ² /g] ZnO, c=0,005 [g/ml]			60-70 [m ² /g] ZnO, c=0,005 [g/ml]		
γ [1/s]	τ [Pa]	η [Pa.s]	γ [1/s]	τ [Pa]	η [Pa.s]	γ [1/s]	τ [Pa]	η [Pa.s]
						0,3	0,36	1,20000
			0,5	0,27	0,54002	0,5	0,48	0,96003
0,6	0,63	1,05000	0,6	0,33	0,55002	0,6	0,57	0,95003
1	0,72	0,72002	1	0,60	0,60002	1	0,81	0,81003
1,5	1,20	0,80002	1,5	0,96	0,64002	1,5	1,17	0,78002
2	1,77	0,88503	2	1,35	0,67502	2	1,50	0,75002
2,5	2,19	0,87603	2,5	1,71	0,68402	2,5	1,77	0,70802
3	2,61	0,87003	3	2,04	0,68002	3	2,10	0,70002
4	3,36	0,84003	4	2,67	0,66752	4	2,76	0,69002
5	4,08	0,81603	5	3,24	0,64802	5	3,27	0,65402
6	4,86	0,81003	6	3,78	0,63002	6	3,81	0,63502
10	7,47	0,74702	10	5,94	0,59402	10	5,97	0,59702
12	8,73	0,72752	12	6,99	0,58252	12	7,02	0,58502
20	13,23	0,66152	20	10,74	0,53702	20	10,68	0,53402
30	18,24	0,60802	30	14,88	0,49602	30	14,82	0,49402
50	26,25	0,52502	50	21,87	0,43741	50	21,78	0,43561
60	29,88	0,49802	60	25,02	0,41701	60	24,84	0,41401

3.7 Charakterizace hydroxyethylcelulózy (HEC 250 HBR) v H₂O

3.7.1 Molekulová hmotnost

Viskozitním měřením bylo pomocí Ubbelohdeho viskozimetru stanoveno limitní viskozitní číslo a Hugginsova konstanta. Z výsledků byla vypočtena molekulová hmotnost vzorku.

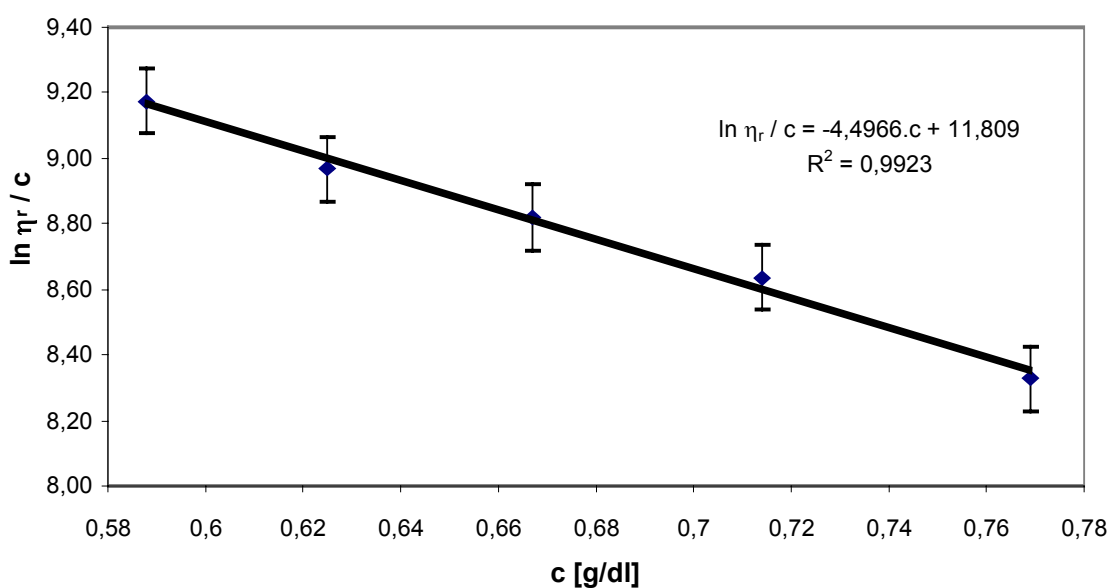
Tabulka IX. Viskozitní měření – HEC 250 HBR

($T: 20 \pm 0,1$ °C)

č.m.	t [s]	c [g/ml]	$\eta_r = t/t_0$	$\ln \eta_r / c$
1	590,77	0,769	604,18	8,328
2	465,80	0,714	476,38	8,636
3	351,00	0,667	358,97	8,820
4	265,47	0,625	271,50	8,966
5	215,27	0,588	220,16	9,174

$$t_0 = 0,9778 \text{ s}$$

Výsledná závislost $\ln \eta_r / c = -4,4966 \cdot c + 11,809$ byla zpracována podle vztahu (40 a 41). Limitní viskozitní číslo je hodnota na ose y, při extrapolaci na nulovou koncentraci. Pro HEC 250 HBR je teda $[\eta] = 11,809 \text{ dl.g}^{-1}$. Hugginsova konstanta se vypočítá ze směrnice přímky této závislosti a je tedy $k_H = 0,53$.

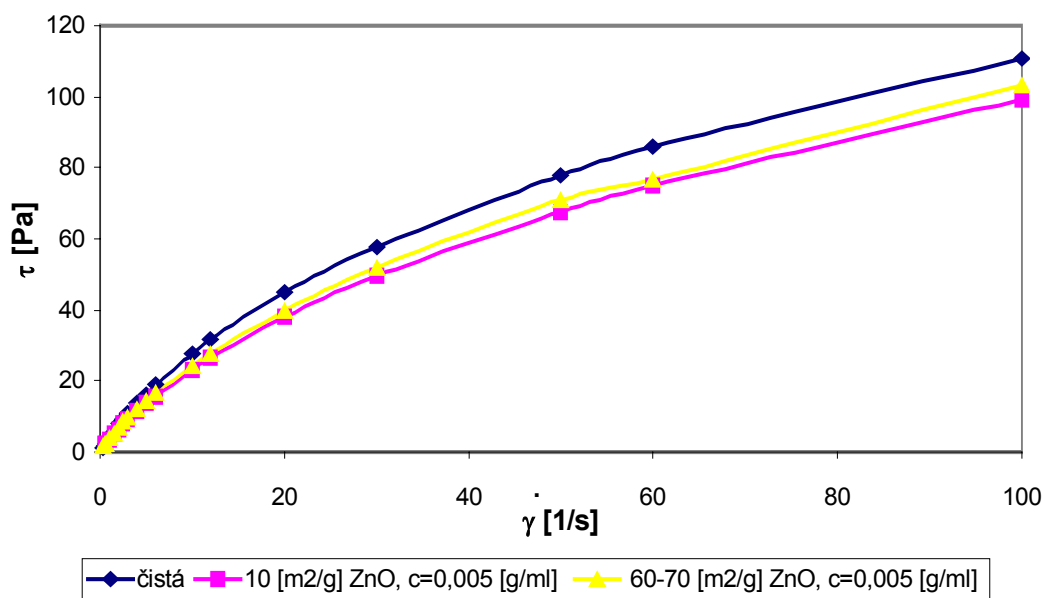


Obr. 24. Závislost $\ln \eta_r / c$ na koncentraci HEC 250 HBR

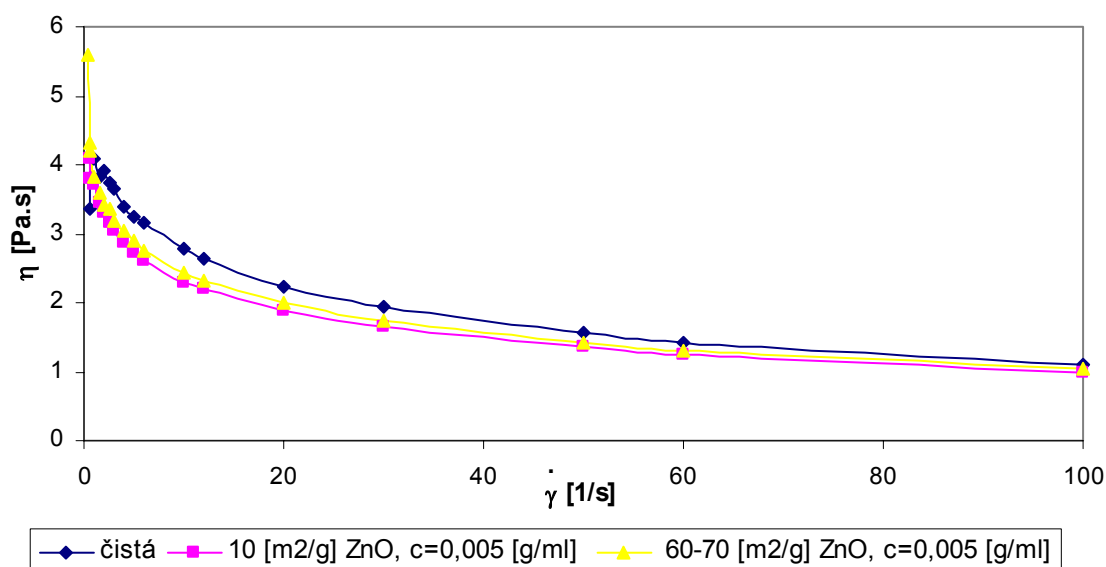
Z Mark-Houwinkovy rovnice (46) určíme pro konstanty $K = 1,54 \cdot 10^{-4} \text{ dl.mol.g}^{-2}$ a $a = 0,84$ viskozitní průměr molekulové hmotnosti: $\overline{M}_\eta = 653\,300 \text{ g.mol}^{-1}$. Hodnoty K a a byly převzaty z prací [20].

3.7.2 Viskozitní měření

Měření bylo prováděno pomocí ponorného rotačního viskozimetru. Pro HEC 250 HBR byla použita sonda typu L3. Po změření reologických vlastností čistého vzorku, byl do vzorku vmíchán ZnO o koncentraci 0,005 g/ml a bylo znovu provedeno toto měření a výsledky opět zaznamenány.



Obr. 25. Závislost smykového napětí na smykové rychlosti pro HEC 250 HBR



Obr. 26. Závislost viskozity na smykové rychlosti pro HEC 250 HBR

Hodnoty uvedené v následující tabulce byly odečteny při teplotě vzorku 21 °C. ZnO bylo do vzorku vmícháno pomocí elektronického míchadla s možností regulací otáček. Údaje byly zaznamenány pomocí digitálního vestavěného mikroprocesorového systému, který je zobrazuje prostřednictvím softwarů RheoWin a můžeme je tak pohodlně odčítat na obrazovce monitoru.

Tabulka X. Hodnoty viskozity a smykového napětí pro 1% HEC 250 HBR

bez přídavku ZnO			10 [m ² /g] ZnO, c=0,005 [g/ml]			60-70 [m ² /g] ZnO, c=0,005 [g/ml]		
γ [1/s]	τ [Pa]	η [Pa.s]	γ [1/s]	τ [Pa]	η [Pa.s]	γ [1/s]	τ [Pa]	η [Pa.s]
						0,3	1,68	5,6002
0,5	1,68	3,3601	0,5	2,04	4,0801	0,5	2,16	4,3201
0,6	2,28	3,8001	0,6	2,28	3,8001	0,6	2,52	4,2001
1	4,08	4,0801	1	3,72	3,7201	1	3,84	3,8401
1,5	5,76	3,8400	1,5	5,16	3,4401	1,5	5,40	3,6001
2	7,80	3,9001	2	6,60	3,3001	2	6,84	3,4201
2,5	9,36	3,7441	2,5	7,92	3,1681	2,5	8,40	3,3601
3	10,92	3,6401	3	9,12	3,0401	3	9,60	3,2001
4	13,56	3,3901	4	11,52	2,8801	4	12,12	3,0301
5	16,20	3,2401	5	13,68	2,7361	5	14,52	2,9041
6	18,84	3,1601	6	15,72	2,6201	6	16,56	2,7601
10	27,72	2,7721	10	23,04	2,3041	10	24,24	2,4241
12	31,80	2,6500	12	26,40	2,2001	12	27,84	2,3201
20	44,88	2,2441	20	37,92	1,8961	20	39,72	1,9861
30	57,84	1,9281	30	49,68	1,6561	30	51,96	1,7361
50	77,64	1,5528	50	67,56	1,3512	50	70,68	1,4112
60	85,68	1,4280	60	75,24	1,2520	60	77,00	1,3100
100	111,00	1,1100	100	99,00	0,9900	100	103,20	1,0320

3.8 Charakterizace hydroxyetylcelulózy (HEC 250 HHR) v H₂O

3.8.1 Molekulová hmotnost

Viskozitním měřením bylo pomocí Ubbelohdeho viskozimetru stanoveno limitní viskozitní číslo a Hugginsova konstanta. Z výsledků byla vypočtena molekulová hmotnost vzorku.

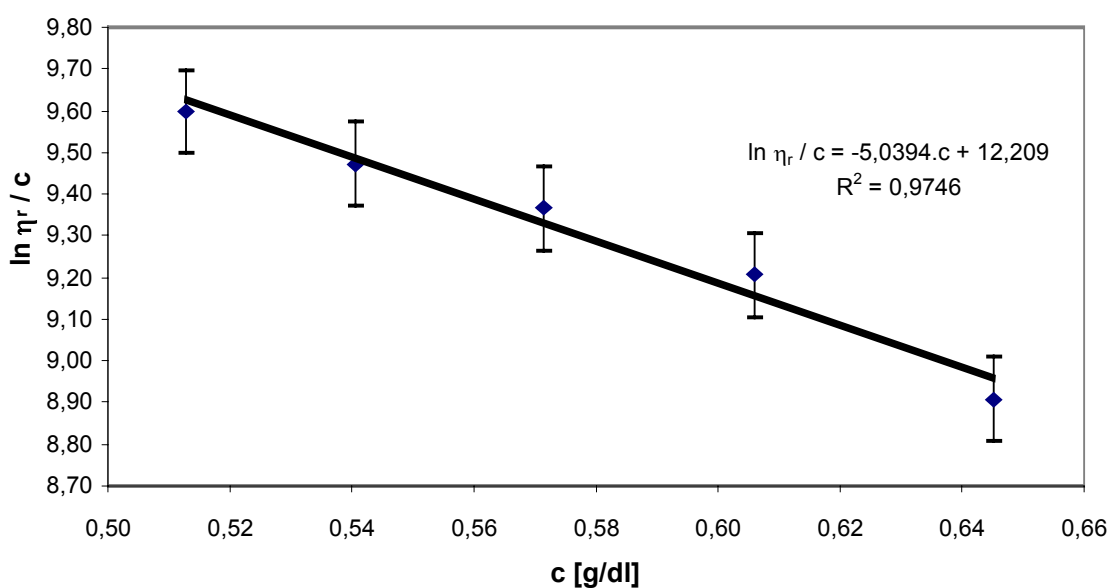
Tabulka XI. Viskozitní měření – HEC 250 HHR

($T: 20 \pm 0,1$ °C)

č.m.	t [s]	c [g/ml]	$\eta_r = t/t_0$	$\ln \eta_r / c$
1	306,31	0,645	313,26	8,910
2	259,02	0,606	264,90	9,207
3	206,29	0,571	210,97	9,373
4	163,72	0,541	167,44	9,465
5	134,27	0,513	137,32	9,595

$$t_0 = 0,9778 \text{ s}$$

Výsledná závislost $\ln \eta_r / c = -5,0394 \cdot c + 12,209$ byla zpracována podle vztahu (40 a 41). Limitní viskozitní číslo je hodnota na ose y, při extrapolaci na nulovou koncentraci. Pro HEC 250 HHR je teda $[\eta] = 12,209 \text{ dl.g}^{-1}$. Hugginsova konstanta se vypočítá ze směrnice přímky této závislosti a je tedy $k_H = 0,53$.

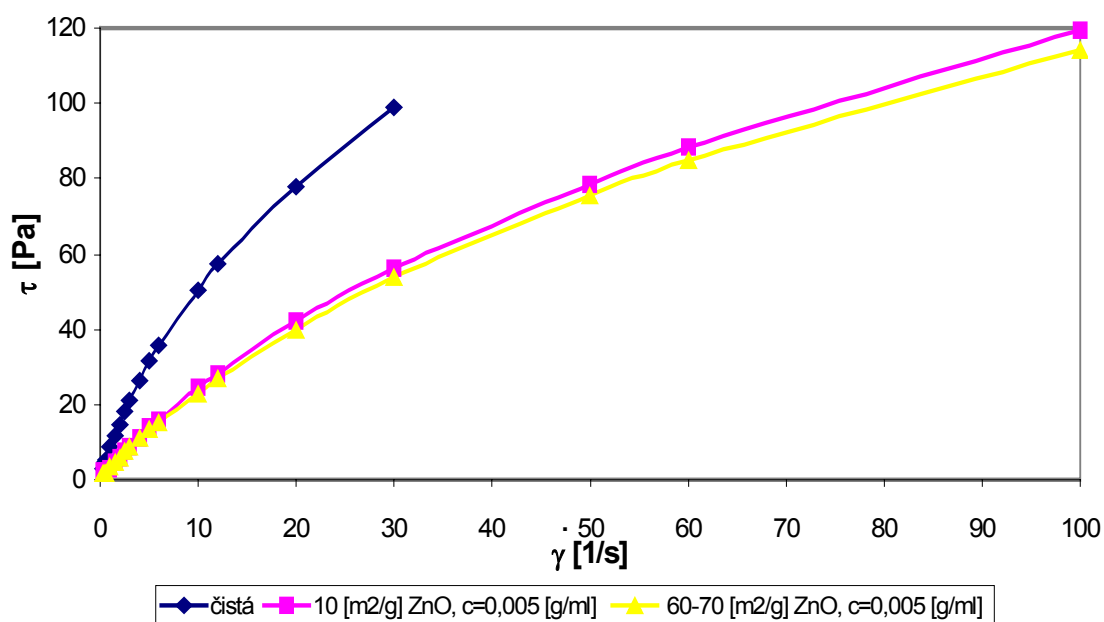


Obr. 27. Závislost $\ln \eta_r / c$ na koncentraci HEC 250 HHR

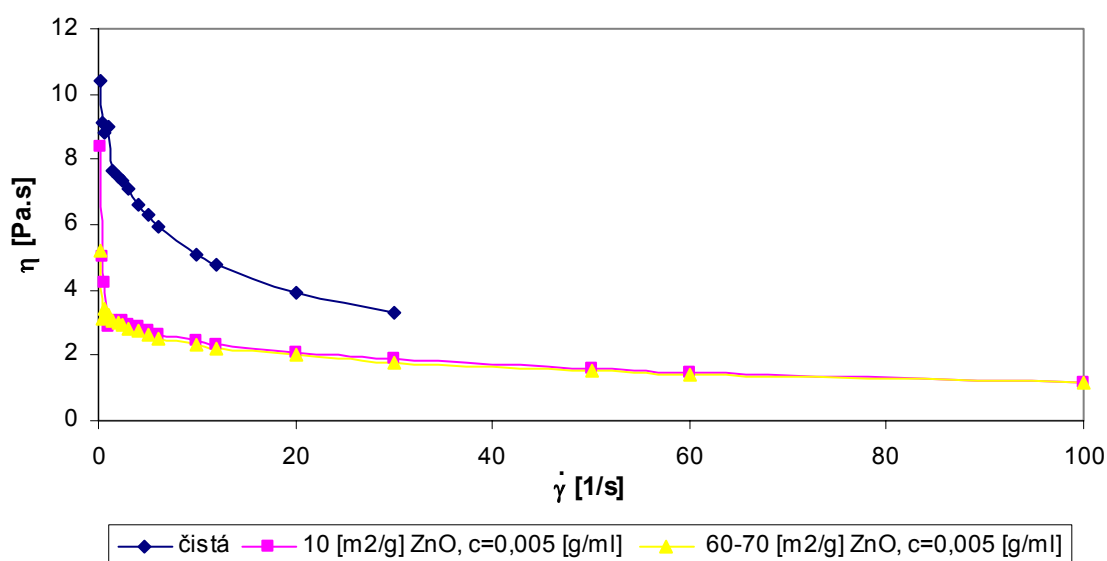
Z Mark-Houwinkovy rovnice (46) určíme pro konstanty $K = 1,54 \cdot 10^{-4} \text{ dl.mol.g}^{-2}$ a $a = 0,84$ viskozitní průměr molekulové hmotnosti: $\overline{M}_\eta = 679\,700 \text{ g.mol}^{-1}$. Hodnoty K a a byly převzaty z prací [20].

3.8.2 Viskozitní měření

Měření bylo prováděno pomocí ponorného rotačního viskozimetru. Pro HEC 250 HHR byla použita sonda typu L3. Po změření reologických vlastností čistého vzorku, byl do vzorku vmíchán ZnO o koncentraci 0,005 g/ml a bylo znovu provedeno toto měření a výsledky opět zaznamenány.



Obr. 28. Závislost smykového napětí na smykové rychlosti pro HEC 250 HHR



Obr. 29. Závislost viskozity na smykové rychlosti pro HEC 250 HHR

Hodnoty uvedené v následující tabulce byly odečteny při teplotě vzorku 21 °C. ZnO bylo do vzorku vmícháno pomocí elektronického míchadla s možností regulací otáček. Údaje byly zaznamenány pomocí digitálního vestavěného mikroprocesorového systému, který je zobrazuje prostřednictvím softwarů RheoWin a můžeme je tak pohodlně odčítat na obrazovce monitoru.

Tabulka XII. Hodnoty viskozity a smykového napětí pro 1% HEC 250 HHR

bez přídavku ZnO			10 [m ² /g] ZnO, c=0,005 [g/ml]			60-70 [m ² /g] ZnO, c=0,005 [g/ml]		
γ [1/s]	τ [Pa]	η [Pa.s]	γ [1/s]	τ [Pa]	η [Pa.s]	γ [1/s]	τ [Pa]	η [Pa.s]
0,3	3,12	10,4000	0,3	2,52	8,4003	0,3	1,56	5,2002
0,5	4,56	9,1230	0,5	2,52	5,0400	0,5	1,56	3,1201
0,6	5,28	8,8003	0,6	2,52	4,2001	0,6	2,04	3,4001
1	9,04	9,0003	1	2,88	2,8801	1	3,24	3,2401
1,5	11,52	7,6802	1,5	4,56	3,0401	1,5	4,56	3,0401
2	14,88	7,4402	2	6,00	3,0001	2	6,00	3,0001
2,5	18,36	7,3442	2,5	7,68	3,0721	2,5	7,32	2,9281
3	21,36	7,1202	3	8,88	2,9601	3	8,52	2,8401
4	26,40	6,6002	4	11,40	2,8501	4	10,92	2,7301
5	31,56	6,3122	5	13,92	2,7841	5	13,20	2,6401
6	35,76	5,9602	6	15,84	2,6401	6	15,24	2,5401
10	50,52	5,0522	10	24,36	2,4361	10	23,04	2,3041
12	57,36	4,7801	12	28,20	2,3501	12	26,76	2,2301
20	78,12	3,9061	20	41,88	2,0941	20	39,96	1,9981
30	98,76	3,2921	30	56,40	1,8801	30	53,64	1,7881
			50	78,60	1,5720	50	75,24	1,5048
			60	88,20	1,4700	60	84,72	1,4120
			100	119,16	1,1916	100	114,36	1,1436

3.9 Charakterizace hydroxyethylcelulózy (HEC 250 HHR-P) v H₂O

3.9.1 Molekulová hmotnost

Viskozitním měřením bylo pomocí Ubbelohdeho viskozimetru stanoveno limitní viskozitní číslo a Hugginsova konstanta. Z výsledků byla vypočtena molekulová hmotnost vzorku.

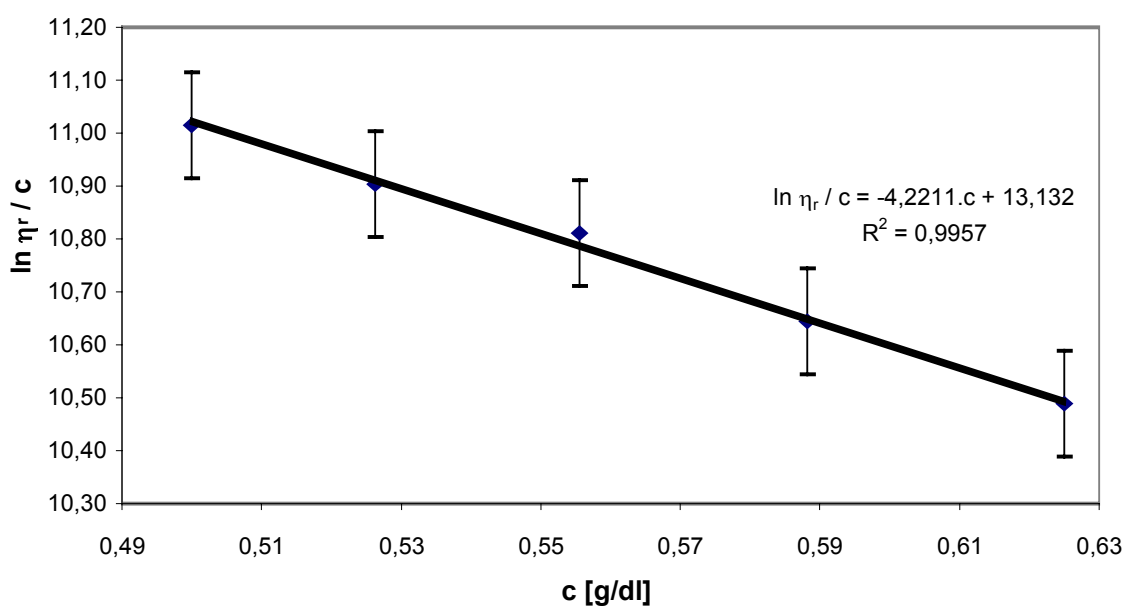
Tabulka XIII. Viskozitní měření – HEC 250 HHR-P

($T: 20 \pm 0,1$ °C)

č.m.	t [s]	c [g/ml]	$\eta_r = t/t_0$	$\ln \eta_r / c$
1	678,00	0,625	693,39	10,467
2	512,08	0,588	523,71	10,648
3	396,90	0,556	405,91	10,802
4	303,77	0,526	310,67	10,910
5	240,97	0,500	246,44	11,014

$$t_0 = 0,9778 \text{ s}$$

Výsledná závislost $\ln \eta_r / c = -4,2211 \cdot c + 13,132$ byla zpracována podle vztahu (40 a 41). Limitní viskozitní číslo je hodnota na ose y, při extrapolaci na nulovou koncentraci. Pro HEC 250 HHR-P je teda $[\eta] = 13,132 \text{ dl.g}^{-1}$. Hugginsova konstanta se vypočítá ze směrnice přímky této závislosti a je tedy $k_H = 0,52$.

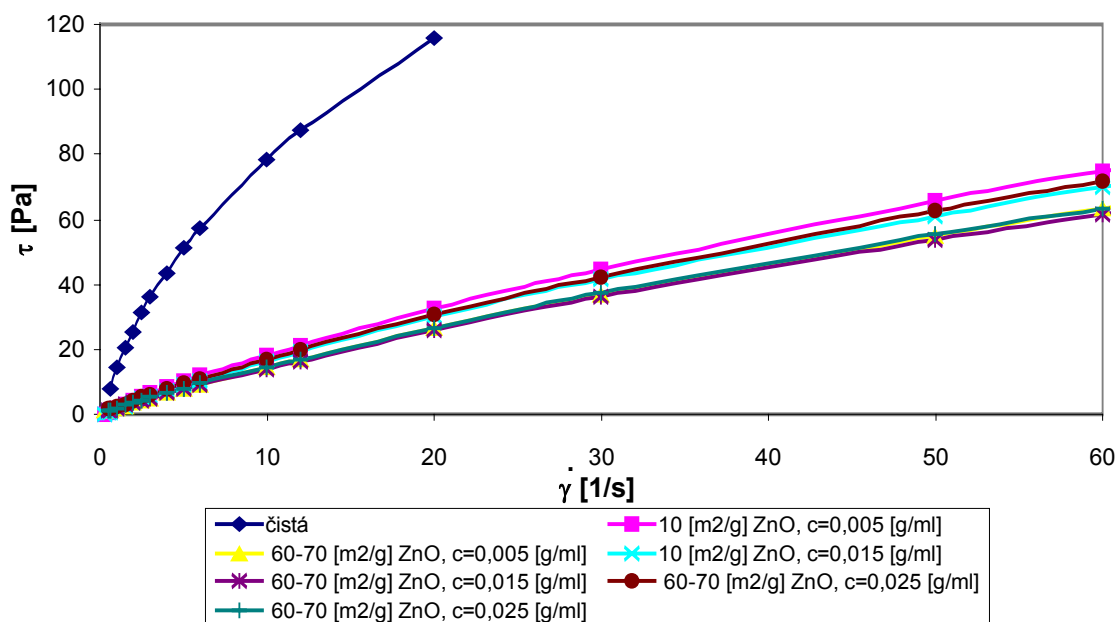


Obr. 30. Závislost $\ln \eta_r / c$ na koncentraci HEC 250 HHR-P

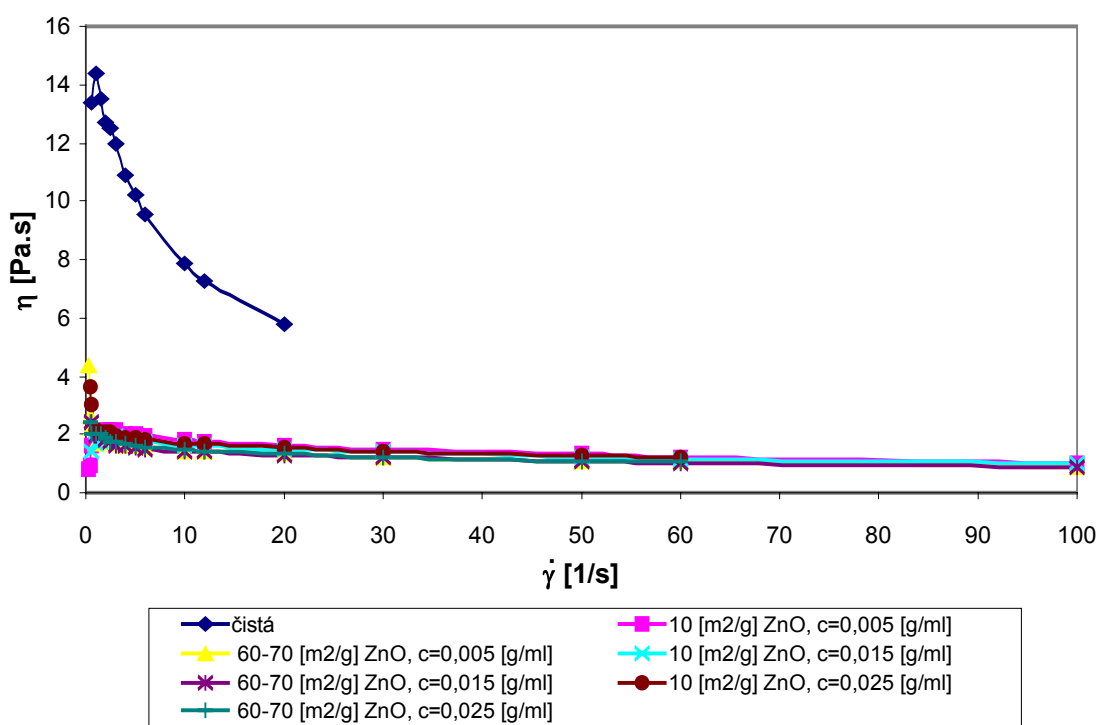
Z Mark-Houwinkovy rovnice (46) určíme pro konstanty $K = 1,54 \cdot 10^{-4} \text{ dl.mol.g}^{-2}$ a $a = 0,84$ viskozitní průměr molekulové hmotnosti: $\overline{M}_\eta = 741\,300 \text{ g.mol}^{-1}$. Hodnoty K a a byly převzaty z prací [20].

3.9.2 Viskozitní měření

Měření bylo prováděno pomocí ponorného rotačního viskozimetru. Pro HEC 250 HHR-P byla použita sonda typu L3. Po změření reologických vlastností čistého vzorku, byl do vzorku vmíchán ZnO o koncentraci 0,005 g/ml, 0,015 g/ml a 0,025 g/ml a bylo znovu provedeno toto měření a výsledky opět zaznamenány.



Obr. 31. Závislost smykového napětí na smykové rychlosti pro HEC 250 HHR-P



Obr. 32. Závislost viskozity na smykové rychlosti pro HEC 250 HHR-P

Hodnoty uvedené v následující tabulce byly odečteny při teplotě vzorku 21 °C. ZnO bylo do vzorku vmícháno pomocí elektronického míchadla s možností regulací otáček. Údaje byly zaznamenány pomocí digitálního vestavěného mikroprocesorového systému, který je zobrazuje prostřednictvím softwarů RheoWin a můžeme je tak pohodlně odčítat na obrazovce monitoru.

Tabulka XIV. Hodnoty viskozity a smykového napětí pro 1% HEC 250 HHR-P

bez přídavku ZnO			10 [m ² /g] ZnO, c=0,005 [g/ml]			60-70 [m ² /g] ZnO, c=0,005 [g/ml]		
γ [1/s]	τ [Pa]	η [Pa.s]	γ [1/s]	τ [Pa]	η [Pa.s]	γ [1/s]	τ [Pa]	η [Pa.s]
			0,3	0,24	0,8000	0,3	1,32	4,4001
			0,5	0,48	0,9600	0,5	1,32	2,6401
0,6	8,04	13,4000	0,6	0,96	1,6000	0,6	1,32	2,2001
1	14,40	14,4000	1	2,04	2,0401	1	1,68	1,6801
1,5	20,28	13,5200	1,5	3,12	2,0801	1,5	2,64	1,7601
2	25,44	12,7200	2	4,32	2,1601	2	3,48	1,7401
2,5	31,20	12,4800	2,5	5,40	2,1601	2,5	4,32	1,7281
3	35,88	11,9600	3	6,48	2,1601	3	5,04	1,6801
4	43,68	10,9200	4	8,16	2,0401	4	6,48	1,6201
5	51,12	10,2240	5	10,08	2,0161	5	8,04	1,6080
6	57,36	9,5603	6	11,76	1,9601	6	9,24	1,5400
10	78,48	7,8482	10	17,88	1,7881	10	14,40	1,4400
12	87,48	7,2902	12	21,12	1,7601	12	16,92	1,4100
20	115,56	5,7782	20	32,40	1,6201	20	26,40	1,3200
			30	44,88	1,4960	30	36,96	1,2320
			50	65,64	1,3128	50	55,08	1,1016
			60	74,52	1,2420	60	63,12	1,0520
			100	104,16	1,0416	100	90,12	0,9012

Tabulka XV. Hodnoty viskozity a smykového napětí pro 1% HEC 250 HHR-P o koncentraci 0,015 g/ml

10 [m ² /g] ZnO, c=0,015 [g/ml]			60-70 [m ² /g] ZnO, c=0,015 [g/ml]		
γ [1/s]	τ [Pa]	η [Pa.s]	γ [1/s]	τ [Pa]	η [Pa.s]
0,6	0,84	1,40000	0,6	1,44	2,40010
1	1,68	1,68000	1	1,92	1,92010
1,5	2,64	1,76010	1,5	2,88	1,92010
2	3,84	1,92010	2	3,60	1,80010
2,5	4,92	1,96810	2,5	4,32	1,72810
3	5,70	1,92010	3	4,92	1,64010
4	7,32	1,83010	4	6,48	1,62010
5	9,12	1,82410	5	7,80	1,56000
6	10,16	1,76010	6	9,00	1,50000
10	16,44	1,64410	10	14,04	1,40400
12	19,32	1,61010	12	16,56	1,38000
20	29,88	1,49400	20	25,68	1,28400
30	41,76	1,39200	30	35,88	1,19600
50	61,20	1,22400	50	53,52	1,07040
60	69,96	1,16600	60	61,32	1,02200
100	99,96	0,99963	100	88,56	0,88563

Tabulka XVI. Hodnoty viskozity a smykového napětí pro 1% HEC 250 HHR-P o koncentraci 0,025 g/ml

10 [m ² /g] ZnO, c=0,025 [g/ml]			60-70 [m ² /g] ZnO, c=0,025 [g/ml]		
γ [1/s]	τ [Pa]	η [Pa.s]	γ [1/s]	τ [Pa]	η [Pa.s]
0,5	1,80	3,6001	0,5	1,20	2,4001
0,6	1,80	3,0001	0,6	1,20	2,0001
1	2,16	2,1401	1	2,04	2,0401
1,5	3,12	2,0801	1,5	3,00	2,0001
2	4,20	2,1001	2	3,72	1,8601
2,5	5,16	2,0641	2,5	4,44	1,7761
3	5,88	1,9601	3	5,16	1,7201
4	7,56	1,8901	4	6,60	1,6501
5	9,36	1,8721	5	8,04	1,6080
6	10,80	1,8001	6	9,36	1,5600
10	16,92	1,6921	10	14,64	1,4640
12	19,92	1,6601	12	17,16	1,4300
20	30,60	1,5300	20	26,52	1,3260
30	42,48	1,4160	30	37,20	1,2400
50	62,64	1,2528	50	55,44	1,1088
60	71,52	1,1920	60	63,48	1,0580

3.10 Kinetický experiment

Pro tento experiment byl vybrán vzorek HEC 250 HHR-P, který byl kapán do středu rotující destičky. Objem jedné kapky byl 0,15 ml. Samoorganizace částic se sledovala při 100, 200 a 250 ot./min, přičemž na vzorek bylo svíceno infračervenou lampou, která vytvořila teplotu 45 °C v okolí vzorku. Vzorek byl focen na počátku rotace v čase $t = 0$ min. a pak byl focen každých 5 minut až do úplného odpaření kapalně fáze. V přílohách č. 1 – 3 jsou uvedeny povrchové struktury sledovaného vzorku.

4 DISKUSE VÝSLEDKŮ

Studium reologického chování disperzí má značný význam pro mnohá odvětví průmyslu i teorie jednotkových operací základních procesů jejich zpracování na finální výrobky. Vzhledem k tomu, že reologii disperzí v kapalných roztocích derivátů celulozy nebyla doposud věnována větší pozornost, bylo cílem této diplomové práce prošetřit vztahové souvislosti mezi viskozitou a smykovou rychlostí soustav hydroxyethylcelulozy, H_2O a ZnO z hlediska vlivu velikosti ZnO částic a jejich koncentrace.

Reologie je relativně mladým vědeckým oborem. Její teoretické základy položil M. Reiner a E.C. Bingham, kteří také zavedli již v roce 1926 název „reologie“ v souvislosti s Herakleitovým výrokem – „všechno teče“.

Obecné principy reometrie kapalných soustav (roztoků, disperzí,...) vychází z experimentálního zjišťování reologických vlastností, tj. těch vlastností makroskopických vzorků materiálu, které se projevují jeho odporem vůči makroskopicky chápáné deformaci. Reologické vlastnosti, jako každá materiálová vlastnost, jsou odvislé pouze od vnitřního uspořádání materiálu a jsou jeho makroskopickým odrazem. Je tedy užitečné studovat souvislosti mezi reologickými vlastnostmi a strukturou materiálu. Mechanickou stránku chování materiálu lze chápat jako interakci mezi reologickými vlastnostmi a zadanými vnějšími okolnostmi děje.

Jednou z obecných koncepcí reologických vlastností kapalin představuje W. Nollova a B. Colemanova mechanická teorie kapalin [21-23], resp. nestlačitelných prostých tekutin [4].

Viskozimetrický experiment, měření viskozity, resp. viskozitní funkce, pozůstává ze současného měření různých mechanických veličin, vztahujících se k určitému kapalnému systému za přesně definovaných měřících podmínek (teplota, tlak,...). V této souvislosti se často setkáváme se zřetelnou nekonzistencí dat. Její příčinou bývá zpravidla nevhodná volba měřící metody, nedostatečná přesnost měření, případně i neadekvátní zpracování a interpretace dat. Zdroje nepřesnosti mohou být zásadně trojího typu [24]

- 1) nepřesnost měření mechanických veličin,
- 2) odchylky od předpokládaných podmínek,
- 3) nekontrolovatelné změny testovaného materiálu.

Z těchto důvodů pro vlastní studium byl vybrán komerční spolehlivý přístroj o požadované třídě přesnosti a měření bylo vícenásobně opakováno až do získání požadované spolehlivosti měření.

Ukázalo se správným vybrat pro měření derivát celulózy potřebné čistoty a molekulové hmotnosti od renomovaného výrobce, tj. HEC Natrosol firmy Herkules (USA). Z obrázku (obr. 18) je zřejmé, že M. Hugginsova rovnice (40) platí pro roztoky hydroxyethylcelulózy s vysokou přesností a spolehlivostí. Sumární shrnutí výsledků měření je v následující tabulce:

Tabulka XVII. Přehled výsledků získaných z měření na Ubbelohdeho viskozimetru

Typ HEC	$[\eta]$ [dl.g]	k_H	M_v [kDa]	R^2
250 LR	1,6493	0,57	62,7	0,9997
250 MBR	8,9282	0,54	468,3	0,9933
250 HBR	11,809	0,53	653,3	0,9923
250 HHR	12,209	0,53	679,7	0,9746
250 HHR-P	13,132	0,52	741,3	0,9957

Z údajů uvedených v tabulce (Tab. XVII) je zřejmé, že s rostoucí molekulovou hmotností hydroxyethylcelulózy mírně klesá hodnota M. Hugginsovy konstanty a roste hodnota limitního viskozitního čísla ve smyslu teorie vypracované P.J. Florym a M. Hugginsem [25]. Podle údajů výrobce je stupeň substituce uvedených vzorků téměř stejný. Proto i chování zředěných roztoků nevykazuje odchylky od newtonovského.

S rostoucí molekulovou hmotností však vzrůstá pravděpodobnost vzniku náhodného zapletení řetězců HEC stejně jako i pravděpodobnost vzniku temporálních fyzikálních sítí realizovaných prostřednictvím vodíkových vazeb. Proto nepřekvapují rozdílné výsledky získané na základě měření závislosti smykového napětí τ (Pa) od smykové rychlosti $\dot{\gamma}$ (1/s) a měření závislosti viskozity η (Pa.s) od smykové rychlosti $\dot{\gamma}$ (1/s) (Obr. 19, 20, 22, 23, 25, 26, 28, 29, 31, 32). Z obrázku (Obr. 19 a 20) je zřetelné newtonské chování jak roztoku HEC Natrosol 250 LR ve vodě, tak i jeho disperzí ZnO o koncentracích 0,005 g/ml o povrchu ZnO částic 10 m²/g a 60-70 m²/g. Vzhledem na pohyblivost řetězců HEC a jejich dokonalou solvataci molekulami disperzního prostředí, tj. vody, obtékání částic ZnO není limitováno vznikem nárůstu efektivního průměru částic ZnO v důsledku preferenční sorpce HEC na jeho povrchu. Trvalý brownovský pohyb obou partnerů, tj. HEC i ZnO, zamezuje zřejmě vzniku vyšších forem organizovaných struktur

typických pro některé hydrofilní polymery a molekuly oxidů kovů [26]. Odchyly od linearity v oblasti nízkých hodnot smykové rychlosti (Obr. 20) mají zřejmě příčinu v nestacionárním rotačním stavu čidla ponorného reometru způsobeného nesymetrickým uložením měrných prvků okolo teoretické osy rotace.

Zvýšení molekulové hmotnosti HEC na hodnotu 468 300 Da mění charakter klubka. V tomto smyslu se proto začíná projevovat zřetelný odklon od newtonovského chování, což je zřetelné z obrázků (Obr. 22 a 23). Přitom je pochopitelné, že čím menší je poloměr částic ZnO (a tedy větší měrný povrch), tím tento efekt je méně výrazný. Současné možno předpokládat, že s rostoucím povrchem roste i sféricita částic.

Stejná úvaha platí i pro vzorek HBR. Tady však závěr uvedený výše může být narušen, alespoň částečně šířkou distribuce ZnO partikulí, jak je zřejmé zejména z obrázku (Obr. 26).

Nejzřetelnější odklon od newtonského chování vykazují disperze v roztocích HEC Natrosol HHR (Obr. 28 a 29). Možno předpokládat, že hustota vodíkových vazeb mezi základními výstavbovými jednotkami HEC roste v řadě:

$$\text{Natrosol: } 250 \text{ LR} < 250 \text{ MBR} < 250 \text{ HBR} < 250 \text{ HHR} < 250 \text{ HHR-P}$$

S vnitřní viskozitou a strukturováním roztoků polymerů obsahujících dispergované částice ZnO souvisí i schopnost rozestírání na hladkých molekulárně přesně strukturně vymezených površích. Pro tento experiment byl vybrán definovaný povrch Si (111) s vysokým stupněm lesku (tj. hladkosti) připravený Czochralského metodou a následným dělením drátovým řezným nástrojem. Leštění bylo provedeno disperzí kyselého fluoridu amonného standardním postupem obvyklým ve fotolitografických operacích výrob integrovaných obvodů [27, 28].

Za předpokladu, že pro popis toku kapky kapaliny na povrchu rotujícího disku možno použít O. Lammovu rovnici ve tvaru

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left[\left(\eta \frac{\partial x}{\partial r} - x s \omega^2 r \right) r \right], \quad (50)$$

kde x je koordináta kolmá na rovinu rotace, r je vzdálenost od osy rotace, ω úhlová rychlost, η viskozita kapaliny a s sedimentační rozestírací koeficient, potom řešením je vyjádření [29]

$$\ln(x - x_0) = \frac{s}{2\eta} \omega^2 r^2. \quad (51)$$

Platnost poslední rovnice (51) byla ověřena autory [29] na soustavách butadien-styrénových kopolymerů Krallex (Kaučuk a.s. Kralupy) o různém poměru složek a obsahu síťovacího činidla 9,10-dioxyantracenu a rozpouštědla: benzen, toluen, směs xylenu.

V této práci uvedené výsledky (Obr. 33 a-f) ve formě optického záznamu kapky během jejich rotace v časovém sledu 0 až 25 minut (0, 5, 10, 15, 20 a 25 min) od nanesení indukují skutečnost, že vkládaná odstředivá síla nestačí překonat pevnost adhezního spoje kapka/povrch Si (odpovídající rychlost rotace 100 ot/min). Vzhledem na vyšší rychlost odstraňování par H_2O směrem k obvodu kapky dochází k zakoncentrování polymeru od obvodu k centru rotace postupně a současně s tím i k postupnému vytvoření strukturovaného povrchového reliéfu HEC/Si (111).

Z porovnání obrázků (Obr. 33, 34 a 35) je zřejmé, že rychlost odstraňování koexistující parní fáze H_2O z okolí povrchu rotující kapky zrychluje proces odpařování a vede ke vzniku strukturovaného odparku za kratší dobu.

Stejné experimenty byly provedeny i se soustavou obsahující vedle HEC Natrosol HHR-P ve stejné koncentraci i částic ZnO o vysokém stupni disperzity ($60-70 \text{ m}^2/\text{g}$) v množství odpovídajícím $0,025 \text{ g/ml}$ ZnO 1% roztoku HEC. (Obr. 36, Tab. XXI pro rychlost rotace disku 100 ot/min, Obr. 37, Tab. XXII rychlost rotace disku 200 ot/min, Obr. 38, Tab. XXIII pro rychlost rotace 250 ot/min).

Z prezentovaných výsledků je zřejmé:

1) rychlost solidifikace obsahu kapky na povrchu Si (111) se zvyšuje přidáním partikulárního ZnO ,

2) souběžně se solidifikací se urychlují separace v tenké vrstvě částic a tím se mění i reliéf povrchu,

3) rozpad kompaktního zbytku ZnO /polymer do zonální struktury vede zřejmě k vzniku struktur s vyšším stupněm organizace. Tento poznatek bude potřebné podložit SEM snímky a RTG analýzou.

ZÁVĚR

- 1) Bylo provedeno studium reologického chování roztoků HEC o molekulové hmotnosti 63 - 750 kDa. Zjistilo se, že v oblasti nižších molekulových hmotností (pravděpodobně pod 100 kDa) se chovají roztoky uvedeného polymeru ve vodě jako newtonské kapaliny. Tato skutečnost dále vyplývá z malé schopnosti polysacharidických klubek k rotačním pohybům jejich segmentů, což je dáno vlastnostmi β -glykozidické vazby.
- 2) Vzhledem k tomu, že stupeň substituce uvedených vzorků HEC podle dodavatele je stejný, nemožno se vyjádřit k vlivu rozvětvení makromolekuly na viskozitu při různém smykovém napětí.
- 3) S rostoucí molekulovou hmotností vzrůstá i vzájemné zapletení řetězců, a tím dochází i k deformaci lineární závislosti viskozity od smykové rychlosti, což se projevuje jejich zakřivením.
- 4) Pro všechny studované vzorky HEC platí s dobrou přesností Hugginsova rovnice, přičemž hodnota konstanty k_H postupně klesá s rostoucí molekulovou hmotností.
- 5) Se změnou vnitřní viskozity s rostoucí molekulovou hmotností polymeru ve vodných roztocích klesá i Harkinsův rozestírací koeficient na rotujícím rovinném tělese definované struktury Si vrstvy s rovinou (111). Pozorovaný efekt identifikovaný při těchto pokusech souvisí s vlnivým pohybem tenké vrstvy postupně více a více zakoncentrovaného polymeru, a tím i se zvýšenou pravděpodobností zvýšeného účinku odstředivé síly překonávající vnitřní gradienty tepelného pohybu.
- 6) Jako vnitřní měrný prvek pohybových vztahů v tenké vrstvě vodných roztoků HEC byl použit mikrodisperzní ZnO ($60\text{--}70 \text{ m}^2/\text{g}$). Tyto částice, podobně jako solvatovaná klubka polymeru, lehce podléhají Brownovu pohybu a proto vykazují stejné vlastnosti.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] SCHURZ, J. *Viskositätsmessungen an Hochpolymeren*. Verlag Berlinck Union GmbH, Stuttgart, 1972.
- [2] MAŇAS, M. a VLČEK, J. *Aplikovaná reologie*. UTB Zlín, 2001.
- [3] ALBRECHT, J. a MITSCHKA, P. *Chemické inženýrství nenewtonských kapalin*. Česká akademie věd, Praha, 1965.
- [4] KALOUS, V. *Základy fyzikálně chemických metod*. SNTL Praha, 1963.
- [5] WEIN, O. *Úvod do reologie*. Malé Centrum, Brno, 1996.
- [6] KOMÁREK, J., MRÁZEK, J. a ŠRÁMEK, M. *Deriváty celulózy*. SNTL Praha, 1966.
- [7] *Polymer science learning centre – The Macrogalleria a Cyberwonderland of Polymer Fun!* [online]. [cit. 2005-04-12]. Dostupný z WWW: <<http://pslc.ws/mactest/cell.htm>>.
- [8] *Cary Academy*, [online]. [cit. 2005-04-03]. Dostupný z WWW: <<http://web1.caryacademy.org/chemistry/rushin/StudentProjects/CompoundWebSites/2000/Cellulose/main%20page.htm>>.
- [9] GILBERT, RICHARD D. *Cellulosic Polymers: Blends and Composites*. Hanser Gardner Publications, Munich. ISBN 978156990166
- [10] *Natrosol Hydroxyethylcellulose*, [online]. [cit. 2005-04-25]. Dostupný z WWW: <http://www.herc.com/aqualon/pharm/pharm_data_sheets/images/pdf_files/250-48.PDF>.
- [11] *SpecialChem*, [online]. [cit. 2005-03-28]. Dostupný z WWW: <<http://www.specialchem4coatings.com/tc/rheology/index.aspx?id=flow>>.
- [12] ŠIMEK, L. a HRNČIŘÍK, J. *Fyzikální chemie II (Koloidní a makromolekulární systémy)*. Brno, 1991.
- [13] HOLZMÜLLER, W. a ALTENBURG, K. *Fyzika polymerů*. Akademie Verlag, Berlín, 1961.
- [14] BOHDANECKÝ, M., DOSKOČILOVÁ, D., DUŠEK, K., JANÁČEK, J., KUBÍN, M. a POUCHLÝ, J. *Základy makromolekulární fyzikální chemie a fyziky (II) Struktura a vlastnosti makromolekulárních látek a soustav*. Edice MMM, Praha, 1970.

- [15] MACHÁČEK, L. *Struktura a vlastnosti materiálů*. VUT Brno, 1987.
- [16] MOORE, W.J. *Fyzikální chemie*. SNTL Praha, 1972.
- [17] ŠIMEK, L. a HRNČIŘÍK, J. *Fyzikální chemie I*. UTB Zlín, 2001.
- [18] MEISSNER, B. a ZILVAR, V. *Fyzika polymerů, Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. SNTL Praha, 1987.
- [19] *Natrosol Hydroxyethylcellulose Physical and Chemical Properties*, [online]. [cit. 2005-04-18]. Dostupný z WWW:
<http://www.herc.com/aqualon/product_data/bro_natrosol.html>.
- [20] ZYKOVÁ – DRABOVÁ A. *Polymer analogové premeny celulózy*, diplomová práce, SVŠT Bratislava, 1982.
- [21] COLEMAN B. a NOLL W. *Foundations of Linear Viscoelasticity*. Rev. Modern Phys. 33, 1961.
- [22] SOBOTKA Z. *Reologie hmot a konstrukcí*. Akademie, Praha, 1981.
- [23] NIELSEN L. E. *Polymer Rheology*. Marcel Dekker, New York, 1977.
- [24] WEIN O., MITSCHKA P. a WICHTERLE K. *Ponorná rotační viskozimetrie*. MMM, UMCH AVČR, Praha, 1977.
- [25] FLORY P.J. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornel University Press, New York, 1953, převzato z B. VOLLMERS *Základy makromolekulární chemie*, Akademie Praha, 1970.
- [26] LARSON R.G. *The Structure and Rheology of Complex Fluids*. Oxford University Press, Oxford, 1999.
- [27] LAPČÍK L. *Fyzikálně-chemické studium mezifázových jevů z hlediska jejich aplikace ve fotolitografii*, DrSc disertace, STU Bratislava, 1983.
- [28] LAPČÍK L., PELIKÁN P. a ČEPPAN M. *Fotochemické procesy*. Alfa, Bratislava, 1989.
- [29] LAPČÍK L. a KNOT A. Nepublikované výsledky (jsou součástí diplomové práce A. Knota, CHTF SVŠT, Bratislava, 1977).

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

A, B, C, K	konstanty
c	koncentrace polymerního roztoku
ΔE_{vis}	molární aktivační energie viskózního toku
f	odpor prostředí
F	síla
g	gravitační zrychlení
l	délka kapiláry
h	výška sloupce kapaliny
H	vzdálenost dvou desek
HEC	hydroxyethylcelulóza
K	koeficient konzistence
K, a	konstanty pro dvojici polymer-rozpouštědlo
K_F	Floryho konstanta
K_H	Hugginsova konstanta
m	číselný faktor
M	molekulová hmotnost
M_1, M_2	značky, mezi kterými se měří doba průtoku
M_K	krouťící moment
n	index toku
p	tlak
r	poloměr kulového tělesa
R	molární plynová konstanta ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
S	plocha
S_H	směrnice přímky

t	čas
T	teplota
u	posuvná rychlost
v	rychlost
V	objem
x, y	kartézské souřadnice
α	expanzní faktor
$\dot{\gamma}$	smyková rychlost
φ	fluidita, tekutost
ϕ	měrná disipace při smykové toku
$[\eta]$	limitní viskozitní číslo (vnitřní viskozita)
η	viskozitní koeficient roztoku
η_r	relativní viskozita
η_0	viskozita rozpouštědla
η_{sp}	specifická viskozita
η_{red}	redukováná viskozita
η_{inh}	logaritmické viskozitní číslo
η_{∞}	limitní viskozita
ρ	hustota
ρ_0	hustota standardu
ω	rychlost rotace
τ	smykové napětí
τ_0	počáteční napětí
τ_y	kritické smykové napětí meze toku
ν	kinematická viskozita

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Viskozimetry pro technická měření [5]	11
Obr. 2. Kuličkový Höpplerův viskozimetr [4]	15
Obr. 3. Typy kapilárních viskozimetrů [4]	17
Obr. 4. Viskozimetr válec – válec [2]	19
Obr. 5. Viskozimetr kužel – deska [2]	20
Obr. 6. Pseudoplastická kapalina [11]	22
Obr. 7. Binghamská kapalina [11]	23
Obr. 8. Dilatantní kapalina [11]	23
Obr. 9. Tixotropní kapalina [11]	24
Obr. 10. Dvoudeskový model laminárního smykového toku [2]	25
Obr. 11. Stanovení limitního viskozitního čísla [12]	28
Obr. 12. Určení konstant Mark-Houwinkovy rovnice [12]	30
Obr. 13. Strukturní vzorec celulózy [7]	32
Obr. 14. Struktura hydroxyethylcelulózy [19]	34
Obr. 15. Účinek koncentrace na viskozitu Natrosolu [19]	38
Obr. 16. Účinek smykové rychlosti na viskozitu roztoku Natrosolu [19]	39
Obr. 17. Nomograf pro odhad viskozity roztoku Natrosolu při různých teplotách [19]	40
Obr. 18. Závislost $\ln \eta_r/c$ na koncentraci HEC 250 LR	42
Obr. 19. Závislost smykového napětí na smykové rychlosti pro HEC 250 LR	43
Obr. 20. Závislost viskozity na smykové rychlosti pro HEC 250 LR	44
Obr. 21. Závislost $\ln \eta_r/c$ na koncentraci HEC 250 MBR	45
Obr. 22. Závislost smykového napětí na smykové rychlosti pro HEC 250 MBR	46
Obr. 23. Závislost viskozity na smykové rychlosti pro HEC 250 MBR	47
Obr. 24. Závislost $\ln \eta_r/c$ na koncentraci HEC 250 HBR	48
Obr. 25. Závislost smykového napětí na smykové rychlosti pro HEC 250 HBR	49
Obr. 26. Závislost viskozity na smykové rychlosti pro HEC 250 HBR	50
Obr. 27. Závislost $\ln \eta_r/c$ na koncentraci HEC 250 HHR	51
Obr. 28. Závislost smykového napětí na smykové rychlosti pro HEC 250 HHR	52
Obr. 29. Závislost viskozity na smykové rychlosti pro HEC 250 HHR	53
Obr. 30. Závislost $\ln \eta_r/c$ na koncentraci HEC 250 HHR-P	54
Obr. 31. Závislost smykového napětí na smykové rychlosti pro HEC 250 HHR-P	55

- Obr. 32. Závislost viskozity na smykové rychlosti pro HEC 250 HHR-P 56
- Obr. 33. Optický záznam tvaru kapky o velikosti 0,15 ml 1%-ního roztoku HEC Natrosol HHR-P v čase a) 0 min, b) 5 min, c) 10 min, d) 15 min, e) 20 min, f) 25 min při rychlosti rotace 100 ot/min. I
- Obr. 34. Optický záznam tvaru kapky o velikosti 0,15 ml 1%-ního roztoku HEC Natrosol HHR-P v čase a) 0 min, b) 5 min, c) 10 min, d) 15 min, e) 20 min, f) 25 min při rychlosti rotace 200 ot/min. III
- Obr. 35. Optický záznam tvaru kapky o velikosti 0,15 ml 1%-ního roztoku HEC Natrosol HHR-P v čase a) 0 min, b) 5 min, c) 10 min, d) 15 min, e) 20 min, f) 25 min při rychlosti rotace 250 ot/min. V
- Obr. 36. Optický záznam tvaru kapky o velikosti 0,15 ml 1%-ního roztoku HEC Natrosol HHR-P v čase a) 0 min, b) 5 min, c) 10 min, d) 15 min, e) 20 min, f) 25 min při rychlosti rotace 100 ot/min a koncentraci 0,025 g/ml ZnO s povrchem 60-70 m²/g. VII
- Obr. 37. Optický záznam tvaru kapky o velikosti 0,15 ml 1%-ního roztoku HEC Natrosol HHR-P v čase a) 0 min, b) 5 min, c) 10 min, d) 15 min, e) 20 min, f) 25 min při rychlosti rotace 200 ot/min a koncentraci 0,025 g/ml ZnO s povrchem 60-70 m²/g. IX
- Obr. 38. Optický záznam tvaru kapky o velikosti 0,15 ml 1%-ního roztoku HEC Natrosol HHR-P v čase a) 0 min, b) 5 min, c) 10 min, d) 15 min, e) 20 min, f) 25 min při rychlosti rotace 250 ot/min a koncentraci 0,025 g/ml ZnO s povrchem 60-70 m²/g. XI

SEZNAM TABULEK

Tabulka I. Řádové odhady dynamické, η , a kinematické, ν , viskozity [5]	9
Tabulka II. Rozsah rychlostních gradientů [5]	12
Tabulka III. Přibližné hodnoty LVČ na druhu částice [13]	30
Tabulka IV. Obsah celulózy vybraných materiálů [8]	33
Tabulka V. Viskozitní měření – HEC 250 LR (T: $20 \pm 0,1$ °C)	42
Tabulka VI. Hodnoty viskozity a smykového napětí pro 3% HEC 250 LR	44
Tabulka VII. Viskozitní měření – HEC 250 MBR (T: $20 \pm 0,1$ °C)	45
Tabulka VIII. Hodnoty viskozity a smykového napětí pro 1% HEC 250 MBR	47
Tabulka IX. Viskozitní měření – HEC 250 HBR (T: $20 \pm 0,1$ °C)	48
Tabulka X. Hodnoty viskozity a smykového napětí pro 1% HEC 250 HBR	50
Tabulka XI. Viskozitní měření – HEC 250 HHR (T: $20 \pm 0,1$ °C)	51
Tabulka XII. Hodnoty viskozity a smykového napětí pro 1% HEC 250 HHR	53
Tabulka XIII. Viskozitní měření – HEC 250 HHR-P (T: $20 \pm 0,1$ °C)	54
Tabulka XIV. Hodnoty viskozity a smykového napětí pro 1% HEC 250 HHR-P	57
Tabulka XV. Hodnoty viskozity a smykového napětí pro 1% HEC 250 HHR-P o koncentraci 0,015 g/ml	57
Tabulka XVI. Hodnoty viskozity a smykového napětí pro 1% HEC 250 HHR-P o koncentraci 0,025 g/ml	58
Tabulka XVII. Přehled výsledků získaných z měření na Ubbelohdeho viskozimetru	60
Tabulka XVIII. Hodnoty geometrických charakteristik kapky 1%-ního roztoku HEC Natrosol HHR-P podle obrázku (Obr. 33) při $\omega = 100$ ot/min	II
Tabulka XIX. Hodnoty geometrických charakteristik kapky 1%-ního roztoku HEC Natrosol HHR-P podle obrázku (Obr. 34) při $\omega = 200$ ot/min	IV
Tabulka XX. Hodnoty geometrických charakteristik kapky 1%-ního roztoku HEC Natrosol HHR-P podle obrázku (Obr. 35) při $\omega = 250$ ot/min	VI
Tabulka XXI. Hodnoty geometrických charakteristik kapky 1%-ního roztoku HEC Natrosol HHR-P podle obrázku (Obr. 36) při $\omega = 100$ ot/min	VIII
Tabulka XXII. Hodnoty geometrických charakteristik kapky 1%-ního roztoku HEC Natrosol HHR-P podle obrázku (Obr. 37) při $\omega = 200$ ot/min	X
Tabulka XXIII. Hodnoty geometrických charakteristik kapky 1%-ního roztoku HEC Natrosol HHR-P podle obrázku (Obr. 38) při $\omega = 250$ ot/min	XII

SEZNAM PŘÍLOH

P I : HEC 250 HHR-P, 100 ot/min

P II : HEC 250 HHR-P, 200 ot/min

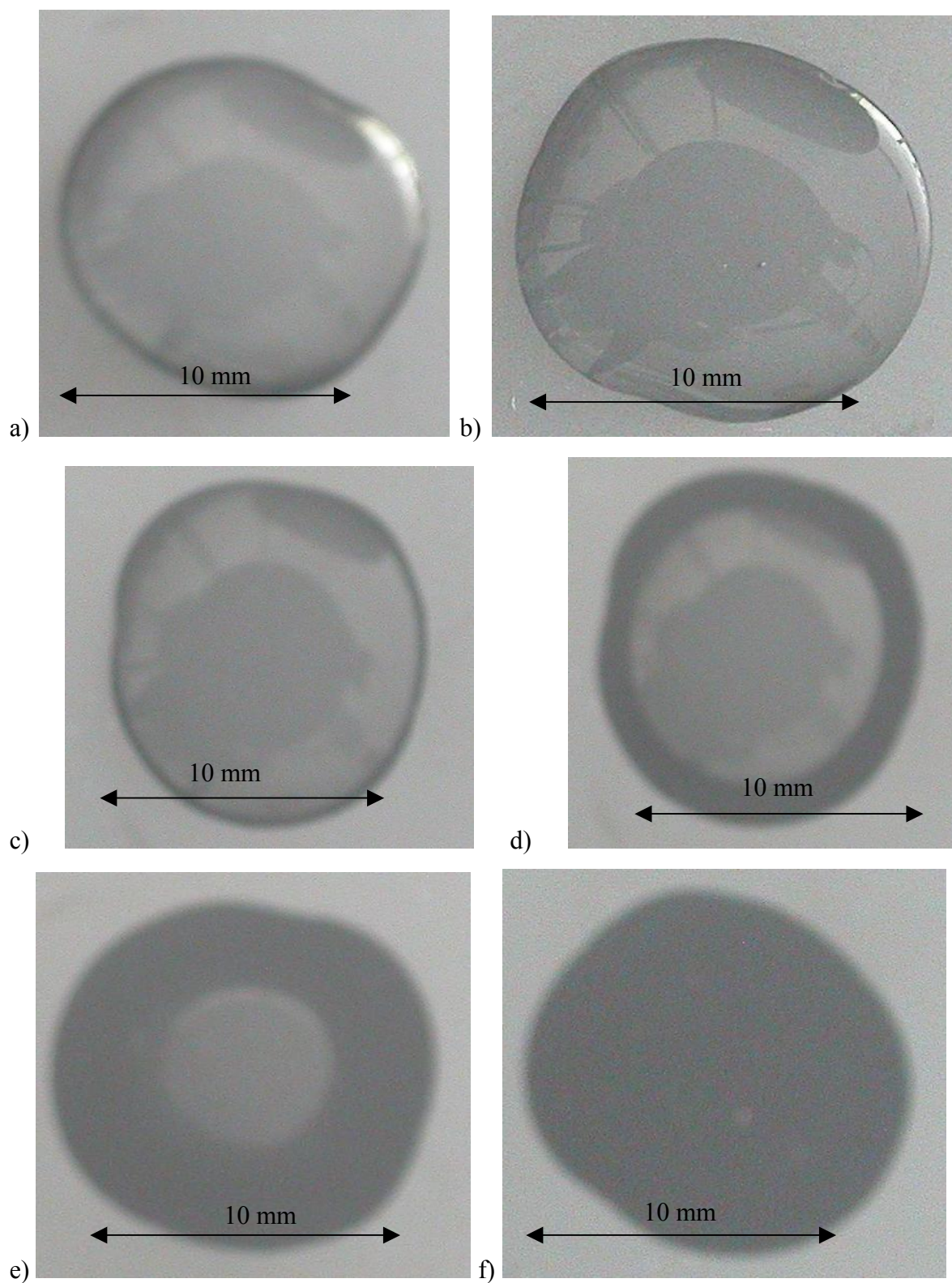
P III : HEC 250 HHR-P, 250 ot/min

P IV : HEC 250 HHR-P + ZnO, 100 ot/min

P V : HEC 250 HHR-P + ZnO, 200 ot/min

P VI : HEC 250 HHR-P + ZnO, 250 ot/min

PŘÍLOHA P I: HEC 250 HHR-P, 100 OT/MIN

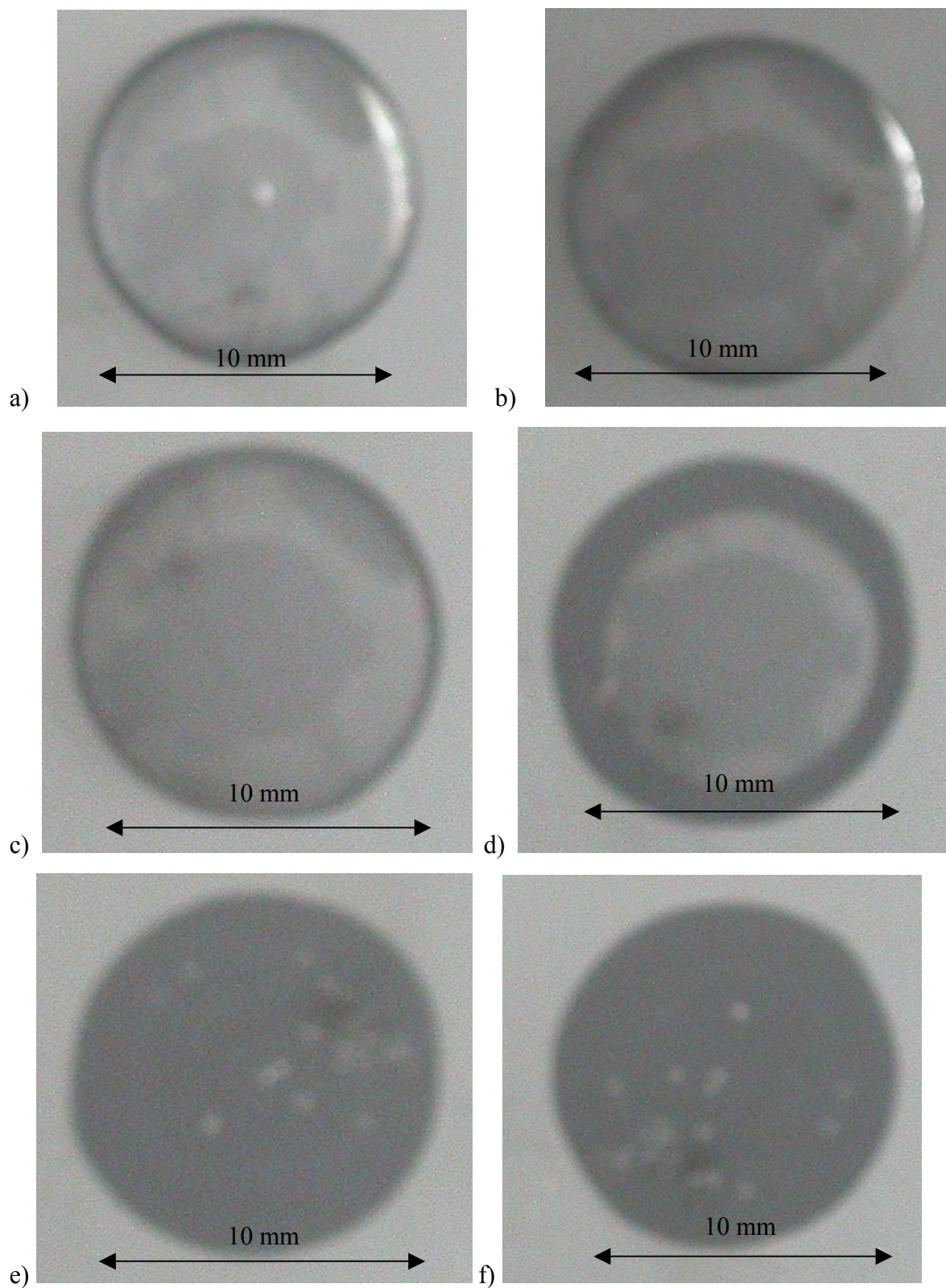


Obr. 33. Optický záznam tvaru kapky o velikosti 0,15 ml 1%-ního roztoku HEC Natrosol HHR-P v čase a) 0 min, b) 5 min, c) 10 min, d) 15 min, e) 20 min, f) 25 min při rychlosti rotace 100 ot/min.

Tabulka XVIII. Hodnoty geometrických charakteristik kapky 1%-ního roztoku HEC Natrosol HHR-P podle obrázku (Obr. 33) při $\omega = 100$ ot/min

doba rotace Si disku [min]	celková plocha pokrytí kapkou [mm²]	vnější efektivní hodnota poloměru [mm]	vnitřní efektivní hodnota poloměru [mm]
0	112,58	0	5,99
5	111,12	0,19	5,76
10	106,22	0,43	5,38
15	105,59	1,06	4,74
20	104,84	3,36	2,42
25	101,11	5,67	0

PŘÍLOHA P II: HEC 250 HHR-P, 200 OT/MIN

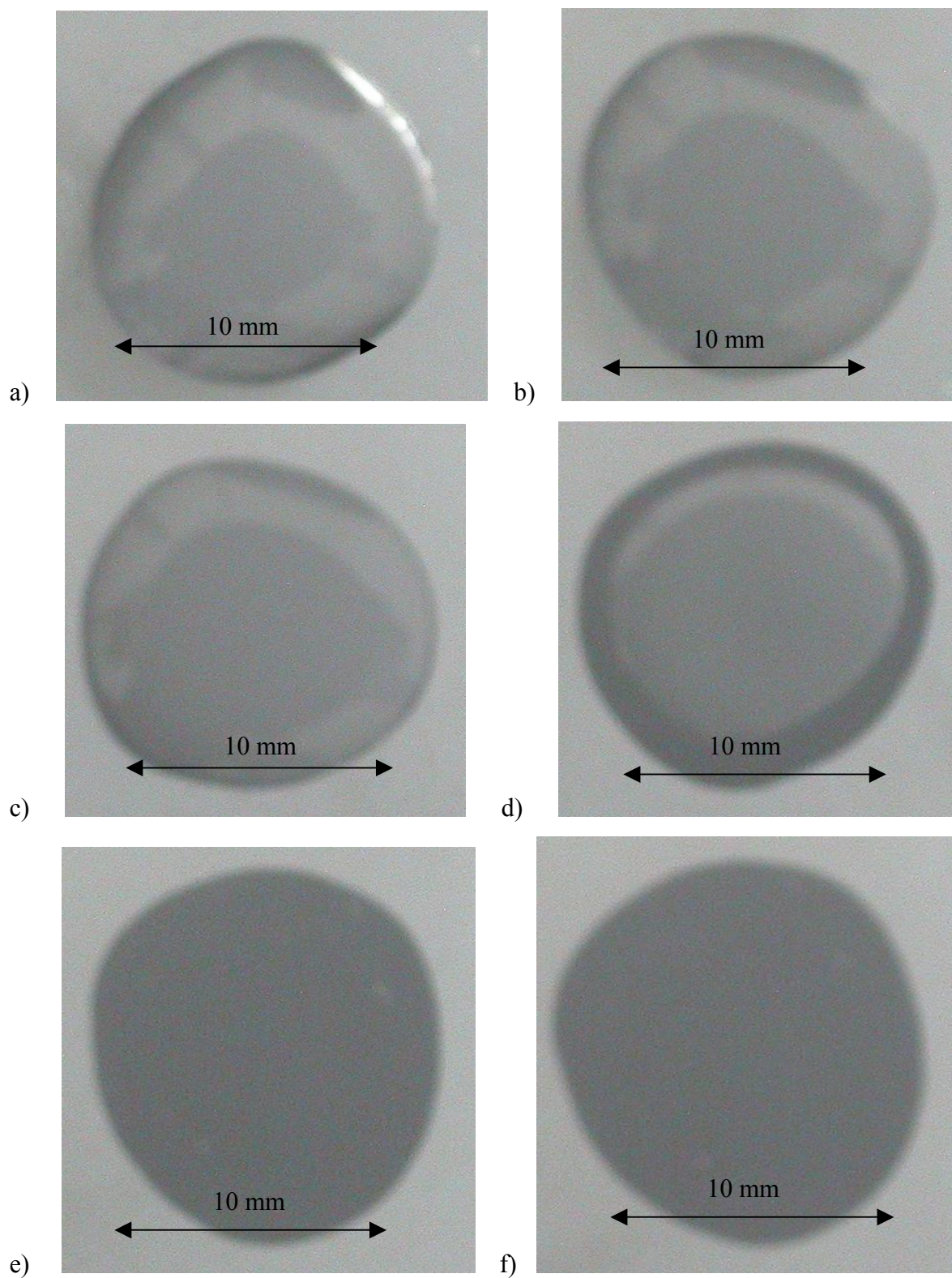


Obr. 34. Optický záznam tvaru kapky o velikosti 0,15 ml 1%-ního roztoku HEC Natrosol HHR-P v čase a) 0 min, b) 5 min, c) 10 min, d) 15 min, e) 20 min, f) 25 min při rychlosti rotace 200 ot/min.

Tabulka XIX. Hodnoty geometrických charakteristik kapky 1%-ního roztoku HEC Natrosol HHR-P podle obrázku (Obr. 34) při $\omega = 200$ ot/min

doba rotace Si disku [min]	celková plocha pokrytí kapkou [mm²]	vnější efektivní hodnota poloměru [mm]	vnitřní efektivní hodnota poloměru [mm]
0	135,32	0,00	5,76
5	134,84	0,20	5,52
10	134,29	0,37	5,25
15	134,12	1,16	4,42
20	133,15	3,28	2,30
25	132,17	5,57	0,00

PŘÍLOHA P III: HEC 250 HHR-P, 250 OT/MIN

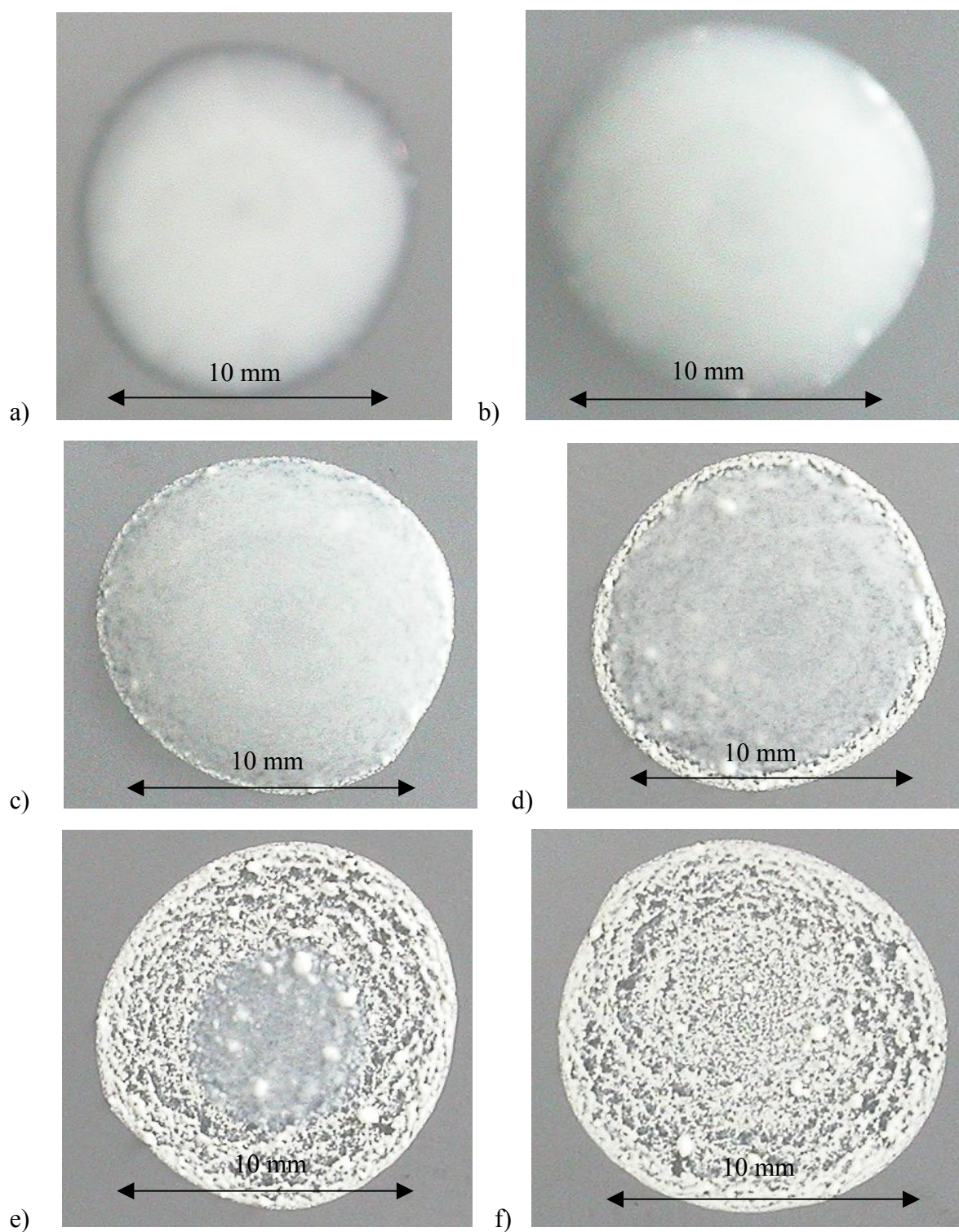


Obr. 35. Optický záznam tvaru kapky o velikosti 0,15 ml 1%-ního roztoku HEC Natrosol HHR-P v čase a) 0 min, b) 5 min, c) 10 min, d) 15 min, e) 20 min, f) 25 min při rychlosti rotace 250 ot/min.

Tabulka XX. Hodnoty geometrických charakteristik kapky 1%-ního roztoku HEC Natrosol HHR-P podle obrázku (Obr. 35) při $\omega = 250$ ot/min

doba rotace Si disku [min]	celková plocha pokrytí kapkou [mm²]	vnější efektivní hodnota poloměru [mm]	vnitřní efektivní hodnota poloměru [mm]
0	135,32	0,00	6,56
5	134,84	0,23	6,32
10	134,29	0,46	6,08
15	134,12	1,52	5,01
20	133,15	3,93	2,58
25	132,17	6,48	0,00

PŘÍLOHA P IV: HEC 250 HHR-P + ZnO, 100 OT/MIN

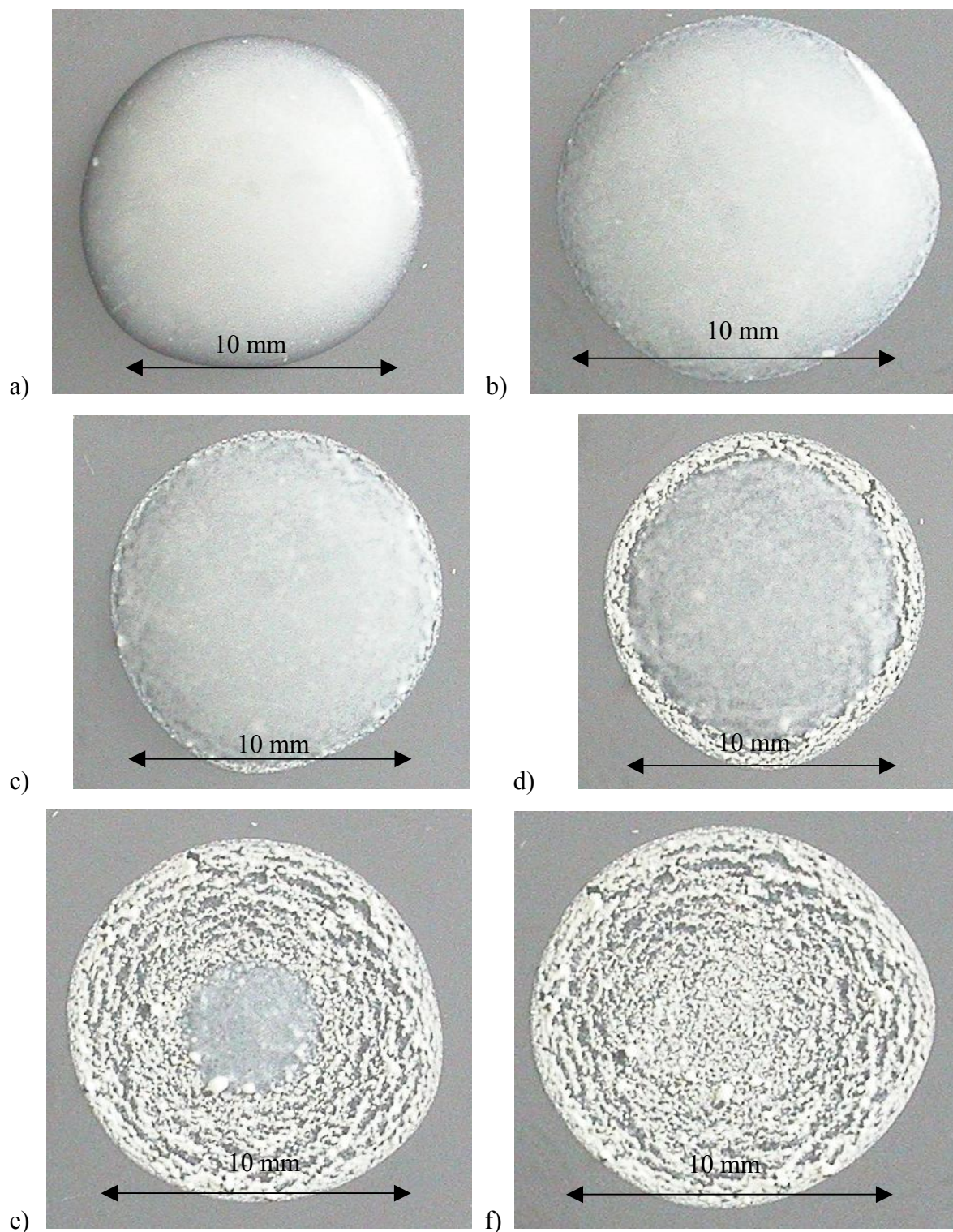


Obr. 36. Optický záznam tvaru kapky o velikosti 0,15 ml 1%-ního roztoku HEC Natrosol HHR-P v čase a) 0 min, b) 5 min, c) 10 min, d) 15 min, e) 20 min, f) 25 min při rychlosti rotace 100 ot/min a koncentraci 0,025 g/ml ZnO s povrchem 60-70 m²/g

Tabulka XXI. Hodnoty geometrických charakteristik kapky 1%-ního roztoku HEC Natrosol HHR-P podle obrázku (Obr. 36) při $\omega = 100$ ot/min

doba rotace Si disku [min]	celková plocha pokrytí kapkou [mm²]	vnější efektivní hodnota poloměru [mm]	vnitřní efektivní hodnota poloměru [mm]
0	118,92	0	6,15
5	118,74	0,2	5,95
10	115,94	0,43	5,64
15	115,82	0,65	5,42
20	115,23	3,12	2,94
25	115,16	6,05	0

PŘÍLOHA P V: HEC 250 HHR-P + ZnO, 200 OT/MIN

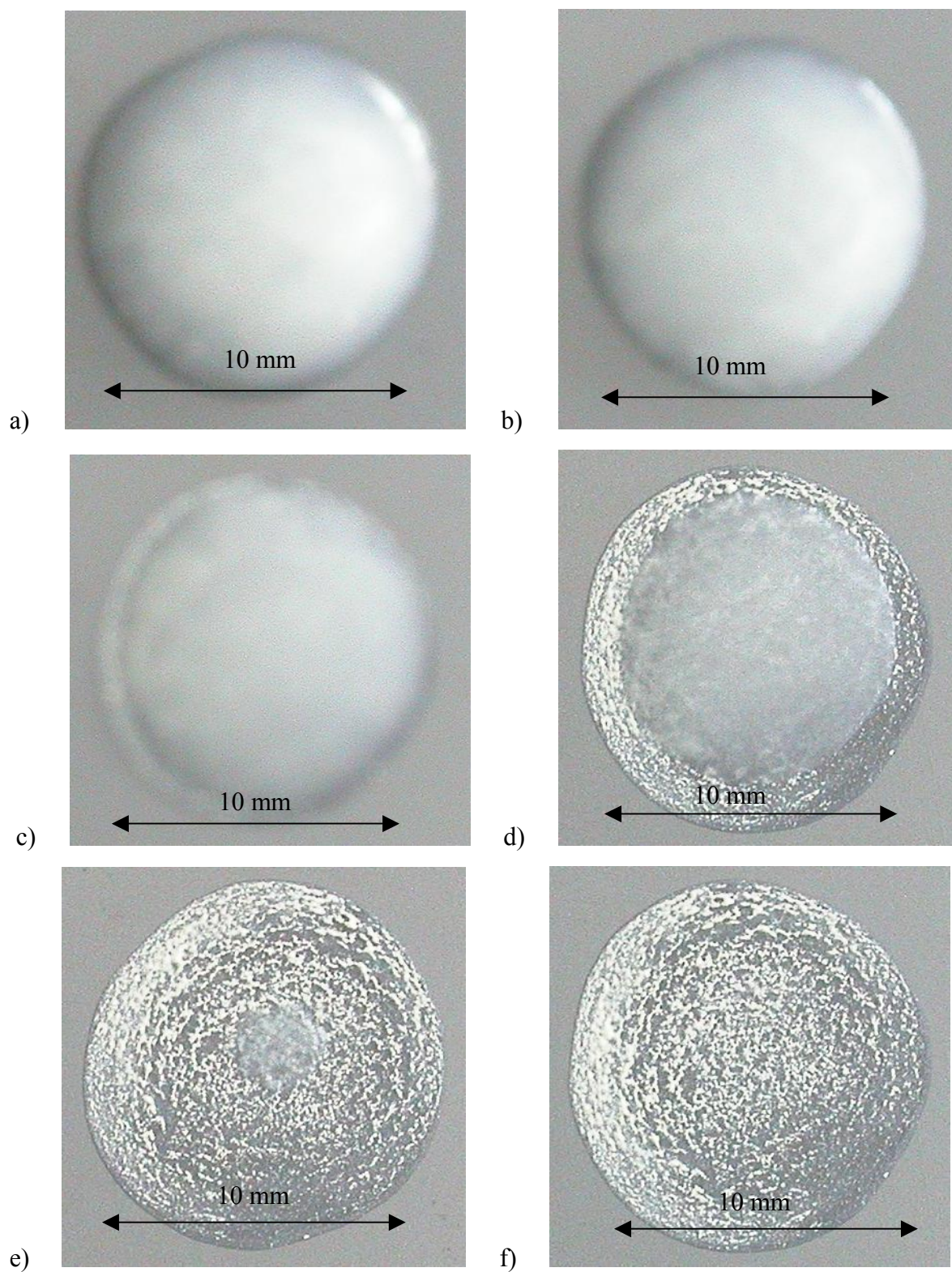


Obr. 37. Optický záznam tvaru kapky o velikosti 0,15 ml 1%-ního roztoku HEC Natrosol HHR-P v čase a) 0 min, b) 5 min, c) 10 min, d) 15 min, e) 20 min, f) 25 min při rychlosti rotace 200 ot/min a koncentraci 0,025 g/ml ZnO s povrchem 60-70 m²/g

Tabulka XXII. Hodnoty geometrických charakteristik kapky 1%-ního roztoku HEC Natrosol HHR-P podle obrázku (Obr. 37) při $\omega = 200$ ot/min

doba rotace Si disku [min]	celková plocha pokrytí kapkou [mm²]	vnější efektivní hodnota poloměru [mm]	vnitřní efektivní hodnota poloměru [mm]
0	119,69	0	6,17
5	118,00	0,38	5,75
10	117,72	0,65	5,47
15	116,60	1,02	5,07
20	114,75	3,76	2,29
25	113,28	6,00	0

PŘÍLOHA P VI: HEC 250 HHR-P + ZnO, 250 OT/MIN



Obr. 38. Optický záznam tvaru kapky o velikosti 0,15 ml 1%-ního roztoku HEC Natrosol HHR-P v čase a) 0 min, b) 5 min, c) 10 min, d) 15 min, e) 20 min, f) 25 min při rychlosti rotace 250 ot/min a koncentraci 0,025 g/ml ZnO s povrchem 60-70 m²/g

Tabulka XXIII. Hodnoty geometrických charakteristik kapky 1%-ního roztoku HEC Natrosol HHR-P podle obrázku (Obr. 38) při $\omega = 250$ ot/min

doba rotace Si disku [min]	celková plocha pokrytí kapkou [mm²]	vnější efektivní hodnota poloměru [mm]	vnitřní efektivní hodnota poloměru [mm]
0	116,90	0	6,1
5	116,58	0,21	5,88
10	116,17	0,64	5,44
15	113,30	1,26	4,75
20	111,55	4,64	1,32
25	111,55	5,96	0