

**Štúdium tvorby povrchovej nabotnalej vrstvičky
hydrofilných polymérov a meranie vnútorného tlaku**

**Internal pressure determination from total thickness of
swollen surface layer measurement in natural polymer
system**

Silvia Jurasová

Diplomová práca
2005



Univerzita Tomáša Baťu v Zlíne
Fakulta technologická

Vložit oficiální zadání diplomové/bakalářské práce

Chcela by som poďakovať vedúcemu diplomovej práce Prof. Ing. Lubomírovi Lapčíkovi DrSc. za odborné vedenie v priebehu celej práce, ďakujem Ing. Barbore Lapčíkovej PhD., Mgr. Alešovi Mráčkovi za cenné rady a priradenky. Ďalej ďakujem aj Ing. Antonínovi Minaříkovi, Ing. Martinovi Surýnkovi a Ing. Pavlovi Urbanovi za pomoc pri spracovaní výsledkov.

V neposlednom rade by som chcela poďakovať laborantkám pani Lee Konečnej a pani Hane Michalíkovej za zaistenie technicko – odborných prostriedkov.

Ďakujem však najmä svojim rodičom za trpezlivosť, pomoc a podporu počas celého štúdia.

Táto diplomová práca o názve: Internal pressure determination from total thickness of swollen surface layer measurement in natural polymer system, bola spracovaná na Ústave fyziky a materiálového inžinierstva Fakulty technologickej Univerzity Tomáša Baťu v Zlíne za pomoci finančného zabezpečenia tejto inštitúcie. Je preto jej majetkom a akékoľvek údaje v tejto diplomovej práci obsiahnuté môžu byť využité literárne, technicky a technologicky len po spoločnom súhlase riaditeľa uvedeného ústavu a vedúceho diplomovej práce. V prípade publikovania výsledkov v odborných časopisoch budem uvedená ako spoluautor.

Prehlasujem, že som na celej diplomovej práci pracoval/a samostatne a použitú literatúru som citoval/a.

V Zlíne, 01. 06. 2005

.....

meno diplomanta

Abstrakt

Bola študovaná príprava planárnych filmov karboxymethylcelulózy o rozdielnej molekulovej hmotnosti a rovnakom stupni substitúcie na produktech priemyselnej výroby firmy Herkules Inc. Filmy boli pripravované odlieváním z vodných roztokov na Petriho miskách a po dokonalej dehydratácii boli podrobené štúdiu kinetiky tvorby povrchovej napučanej vrstvičky v procese inkorporácie kvapalnej vody mikrointerferometrickou metódou. Z teplotných závislostí hrúbky povrchovej napučanej vrstvičky, difúzného koeficientu H_2O a empirického člena $RA_{\delta,s}$ v rovnici Uebberreitera a Asmussena boli pomocou vzťahu zavedeného Lapčíkom a Valkom vypočítané hodnoty vnútorných tlakov v sústavách obsahujúcich približne 50 % jednotlivých zložiek.

Abstract

There was studied: a preparation of planar film of carboxymethylcellulose with different molecular weight substitution. The study of the same degrees of substitution. The study of samples where of industrial origin – a specific product Hercules Inc. The films were prepared by method of plaster- casting from diluted solutions on Petri dishes at laboratory temperature. By this way prepared samples where subjected to swelling in liquid water at temperature range from twenty to thirty degrees centigrade. There were determinate of swelling parameters: integral mean diffusion coefficient of water in a carboxymethylcellulose, activated enthalpy of diffusion connecting swelling, activated enthalpy of swelling and expansion work of polymer under an action work of internal pressure. The value of the last one was determinate from the equation introduced by Lapčík, Valko earlier.

OBSAH

ÚVOD	7
1 TEORETICKÁ ČASŤ	8
1.1 Celulóza	8
1.1.1 Štruktúra celulózy	8
1.1.2 Vlastnosti celulózy	9
1.1.3 Reakcie celulózy s vodou	11
1.1.4 Deriváty celulózy	11
1.1.5 Karboxymetylcelulóza (CMC)	12
1.2 Gelová forma makromolekulových sústav	13
1.3 Botananie	14
1.3.1 Difúzia	16
1.3.2 Difúzny koeficient	17
1.3.3 Difúzny proces rozpúšťania polymérov	19
1.3.4 Difúzny proces botnania polymérov	19
1.3.5 Povrchová nabotná vrstvička	20
1.3.6 Závislosť hrúbky povrchovej nabotnej vrstvičky na čase pri difúznom procese botnania	22
1.3.7 Časový priebeh difúzneho procesu rozpúšťania	24
1.3.8 Teplotná závislosť indukčnej periódy difúzneho procesu rozpúšťania	26
1.3.9 Rýchlosť difúzie	28
1.3.10 Interferometrické stanovenie difúzie	33
Schéma experimentálneho usporiadania	34
1.4 Viskozita	38
2 STANOVENIE CIEĽOV DIPLOMOVEJ PRÁCE	41
3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	42
3.1 Použité chemické látky	42
3.2 Použité prístroje a pomôcky	42
3.3 Príprava vzoriek	43
3.3.1 Príprava roztokov celulózy	43
3.3.2 Príprava klinových filmov pre interferometrické meranie difúzie	44
3.3.3 Príprava filmov pre ostatné merania	44
3.4 Termogravimetria (TGA)	44
3.5 Diferenčná termická analýza (DTA)	47
3.5.1 Teoretické základy metódy DTA	51
3.6 FTIR	53
3.6.1 Výber techniky a príprava vzoriek pre FTIR merania	54
3.7 Absorpcia v UV - VIS	55
3.8 Metódy a podmienky vyhodnocovania výsledkov	59
3.8.1 Meranie viskozity a určenie limitného viskozitného čísla	59
3.8.2 Meranie UV - VIS spektra	60
3.8.3 Meranie FTIR, DTA a DTG	60
3.8.4 Meranie interferometrických záznamov	61
DISKUSIA A VÝSLEDKY	62
ZÁVER	66
ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV	67
ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV	69
ZOZNAM OBRÁZKOV	73

ZOZNAM TABULIEK.....	74
ZOZNAM PRÍLOH.....	76

ÚVOD

Medzi najdôležitejšie fenomény materiálky hmotných sústav patria transportné procesy. Z hľadiska formálnej teórie sa tieto charakterizujú ako vyvolané zmeny účinkom gradientov. Gradient koncentrácie v systéme vyvoláva makromolekulárny pohyb zložiek z oblastí o vyššej koncentrácii do oblastí o nižšej koncentrácii. Podobne gradient elektrického náboja má za následok jeho vedenie z miesta o vyššom potenciáli do miesta o potenciáli nižšom. V oboch spomenutých prípadoch súbežne s transportom prvého druhu (napr. hmoty) dochádza aj k transportu náboja. Účinkom gradientových síl postupne dochádza k vzniku izotropného vyrovnania koncentrácií, nábojov, prípadne aj kinetických potenciálov, ak je transport spojený s vedením tepla.

Všeobecne prijímaná teória transportných procesov bola vypracovaná H. Eyringom a je založená na predstave vakantného mechanizmu tvorby voľného objemu, cez ktorú preskokom z jednej interstacionálnej polohy do druhej sa pohybujú nositelia kinetickej energie (molekuly, elektróny, voľné diery, ...).

Predmetom tejto diplomovej práce je štúdium transportného procesu napučievania hydrofilného gélu polárneho derivátu celulózy – karboxymethylcelulózy. Cieľom tohto štúdia je získanie fyzikálnych charakteristík pre tento transport, to je stredných vzájomných difúzných koeficientov vody a polyméru metódou stanovenia celkovej hrúbky povrchovej napučanej vrstvičky na fázovom rozhraní polymér/ rozpúšťadlo. Z týchto meraní sa za určitých zjednodušujúcich podmienok pokúsime exportovať hodnoty vnútorných tlakov v medzifázovom priestore napučaného gélu, to je v priestore v ktorom obidve zložky sú prítomné v pomere približne 1 : 1.

Verifikácia študovaného systému z hľadiska vecnej identifikácie molekúl je vykonaná pomocou UV –VIS a FTIR spektier a meraním DTA a TGA.

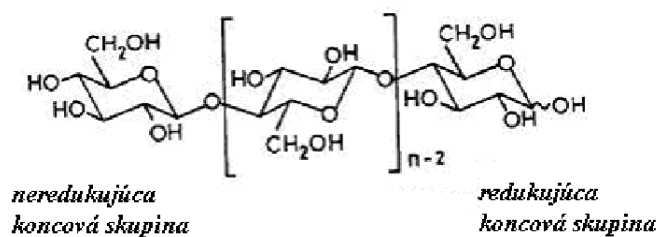
1 TEORETICKÁ ČASŤ

1.1 Celulóza

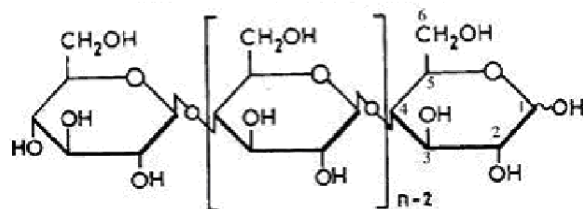
Celulóza je najrozšírenejšou vysokomolekulárnou látkou v prírode. Je to zároveň jediná vysokomolekulárna látka, ktorá sa vyskytuje prakticky v neobmedzenom množstve, pretože tvorí asi štvrtinu až tretinu celého rastlinného sveta [1]. Celulóza predstavuje veľmi dôležitý primárny materiál, ktorý sa uplatňuje v rôznych odvetviach priemyslu, poľnohospodárstva, humánnej a veterinárnej medicíny a ekologickej technológie [2].

1.1.1 Štruktúra celulózy

Podrobnými štúdiami bolo zistené, že základnou stavebnou jednotkou celulóзовého reťazce je β – D- glukóza (viz obr.1) [3].



Niekedy sa kreslí nasledovne:



Obr. 1 Štruktúrny vzorec celulózy

Zriedka sa vyskytuje v takmer čistej forme (niektoré baktérie, bavlna), je previazaná inými polysacharidmi, t.j. xylanom a mannanom (hemicelulózy) a lignínom, ktoré sa odstraňujú varom v zriedených alkáliách. [4]

Druh väzby ovplyvňuje konfiguráciu reťazce a výsledné vlastnosti polysacharidu. Celulóza sa skladá z dlhých a nevetviacich sa β – D- glukózových jednotiek spojených 1, 4 – glykozidickými väzbami. Polohy 1 a 4 sú na opačnom konci β – D- glukózových jednotiek a odpovedajúce C –O väzby sú takmer rovnobežné. Preto tvorí celulóza dlhé priame reťazce. [3]

1.1.2 Vlastnosti celulózy

Molekulová hmotnosť natívnych foriem sa odhaduje na $10^6 - 10^7$. Presné určenie nie je možné vzhľadom k nerozpustnosti celulózy. Pokiaľ sa prevádza do roztoku, dochádza vždy k degradácii. [4] Čistá celulóza nie je rozpustná vo vode a organickom rozpúšťadle, rozpúšťa sa však v Schweitzerovom činidle / med'nato-amoniakálny roztok/, nie je termoplastická a zahriatím na vyššiu teplotu sa postupne rozkladá [5]. Je polárna, hygroskopická, 3 voľné OH skupiny v každej glukózovej jednotke môžu vytvárať inter- a intramolekulárne H – väzby, ktoré sú zodpovedné za malú rozpustnosť, vysokú teplotu topenia (vyššia ako je teplota rozkladu), vysokú kryštalinitu a výborné mechanické vlastnosti. Poznáme 5 polymorfných kryštalických štruktúr celulózy:

- a) natívna celulóza
- b) regenerovaná celulóza - vzniká z natívnej celulózy pôsobením koncentrovaných roztokov alkálií pri rozpúšťaní a vyzrážaní
mercerizovaná celulóza - vzniká z natívnej celulózy pôsobením roztokov alkálií pri botnaní
regenerovaná aj mercerizovaná celulóza majú lepšiu pevnosť, lesk, farbitelnosť, premena z natívnej celulózy je však nevratná

- c) amoniakálna celulóza – vzniká pôsobením kvapalného NH_3 , monomethylamínu, monoethylamínu na natívnu celulózu alebo na regenerovanú popripade mercerizovanú celulózu
- d) vysokoteplotná celulóza – vzniká zahrievaním natívnej alebo regenerovanej (mercerizovanej) celulózy v glyceríne pri 280°C
- e) pôsobením HCl , H_3PO_4 vzniká celulóza, ktorá je podobná vysokoteplotnej celulóze

Natívna celulóza sa vyskytuje ako bavlna, konope, ľan, ramie alebo juta. V dreve je asi 50 % celulózy. Komerčne sa vyžíva hlavne celulóza z bavlny a dreva.

Pri výrobe regenerovanej celulózy vychádzame hlavne z drevnej celulózy. Oddelenie sprievodných látok sa koná rozpustením v alkáliách respektíve systémom chemických reakcií vedúcich k modifikácii sprievodných látok tak, aby sa tieto buď premenili na nízkomolekulárne zlúčeniny ľahko vypratelné vodou alebo sa zvýšila ich rozpustnosť. Pre plastikárske aplikácie sa nedá použiť priamo, pretože je vysoko kryštalická, nerozpustná a pri zahrievaní sa skôr rozloží ako roztopí. Preto je nutné ju modifikovať, aby mohla byť prevedená na vlákna a plasty.

Hydráty celulózy – v podstate sa jedná o výrobky zo zbotnalej celulózy.

Pergamenový papier – papierové pásy zo sulfitovej celulózy sa kontinuálne máčajú po 5 – 20 s v 70 – 79% H_2SO_4 pri teplote miestnosti a okamžite sa premývajú vodou. Potom s mäkkia glycerínom a sušia sa na valcoch. Používa sa na balenie mastných potravín.

Vulkanfiber – pásy makčeného papiera zo sulfátovej celulózy sa napúšťajú 70% roztokom ZnCl_2 pri $50 - 70^\circ\text{C}$, nechajú sa niekoľko týždňov zrieť a potom sa veľmi pomaly premývajú vodou (8 dní až rok), sušia a lisujú. Vulkanfiber má vysokú pevnosť v ťahu, rázuvzdornosť a odolnosť voči ohýbaniu. Používa sa pre výrobu kufrov a u textilných strojov, vyrábajú sa z neho gombíky, tesnenia a súčiastky pre elektrotechnickú aplikáciu.

Pri hydrolytickom štiepení celulózy vznikajú rôzne štiepne produkty / celopentóza, celotetróza, celotrióza, celobióza/ až po glukózu. [3]

Človek ani väčšina cicavcov nedokáže celulózu metabolizovať. Niektorí prežúvavce alebo termity dokážu štiepiť celulózu za pomoci symbiotických črevných mikroorganizmov.[5]

1.1.3 Reakcie celulózy s vodou

Schopnosť viazať fyzikálne vodu patrí k jej dôležitým vlastnostiam. Dochádza pri tom k najrozmanitejším premenám ako aj ku zmene jej vlastností. Väzbu medzi hydroxylovými skupinami celulózy a molekulami vody môžeme vysvetliť polaritou hydroxylových skupín a vody, najmä schopnosťou hydroxylových skupín vytvárať vodíkové mostíky. S ohľadom na submikroskopickú a mikroskopickú stavbu celulózovej vlákničky jestvujú aj ďalšie možnosti ako môže celulóza inkorporovať vodu: na povrchu vlákna a na tzv. vnútornom povrchu štruktúrnych reťazových zväzkov celulózy.

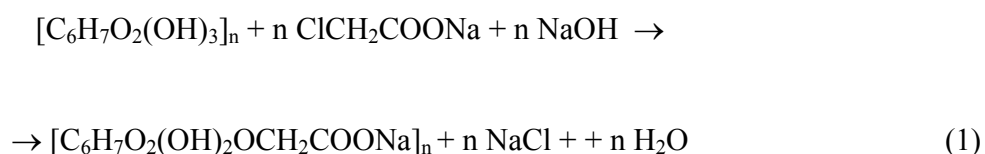
Predpokladá sa, že vo vode botná len amorfný podiel celulózy, zatiaľ čo usporiadané mriežkové útvary zostávajú nezmenené. [6]

1.1.4 Deriváty celulózy

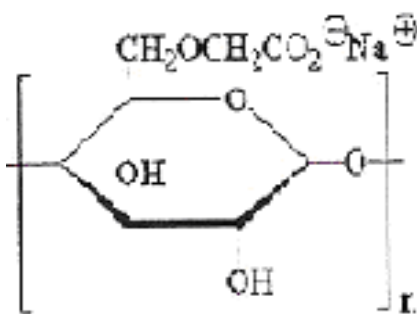
Pri derivatizácii celulózy sa predovšetkým modifikačnými reakciami transformujú jej hydroxylové skupiny. Tým sa obmedzí tvorba H – mostíkov. Deriváty celulózy sú potom rozpustné, tavitel'né a spracovateľné bežnými plastikárskymi technológiami. Medzi modifikáciami celulózy zaujíma významné postavenie esterifikácia organickými a anorganickými kyselinami.[4]

1.1.5 Karboxymetylcelulóza (CMC)

Patrí medzi vodorozpustné estery celulózy. Vzniká pôsobením chlóractanu sodného na celulózu v alkalickom prostredí hydroxidu sodného. Pretože reakcie prebiehajú v alkalickom prostredí, môže sa vynechať oddelená príprava alkaliceľulózy. Ktorá vzniká ako medziprodukt a ihneď reaguje ďalej:



CMC sa obvykle vyrába so stupňom substitúcie 0,3 – 1,2. Názvom CMC sa v praxi označuje vlastne jej sodná soľ. Je rozpustná v teplej aj studenej vode, nerozpustná v organických rozpúšťadlách a kompatibilná v systéme voda – alkohol. Používa sa ako zahusťovadlo, prípravok do potravín, náterových farieb a lakov, v kozmetike, v detergentoch, ako papierenské klížidlo, spevňovacia prísada, tapetové lepidlo a ochranný koloid pri polymeráciách, [3] ľahko vytvára gély o premenlivej koncentrácii a viskozite. Preto má zmysel zaoberať sa jej interakciou s vodou, tzv. botnaním jej gélových sústav.



Obr. 2: Štruktúrny vzorec
karboxymetylcelulózy

1.2 Gelová forma makromolekulových sústav

Gely sú koloidne disperzné systémy, v ktorých disperzný podiel nie je rozptýlený na izolované častice schopné samostatného translačného pohybu, ale vytvárajú súvislú sieťovitú štruktúru, prestupujúcu celým disperzným prostredím. Spojité je teda nielen disperzné prostredie, ale aj disperzný podiel. Navonok sa toto usporiadanie prejavuje tým, že gely majú mechanické vlastnosti charakteristické pre tuhý stav aj napriek tomu, že disperzné prostredie je kvapalné (sú elastické alebo aspoň plastické).

Jedným zo spôsobov ich vzniku je gelatinizácia koloidných roztokov (lyofilných aj lyofóbnych). Pri tomto procese vzniká sieťovitá štruktúra agregáciou dosiaľ samostatných disperzných častíc solú.

Vysušením gélu vzniká systém obsahujúci len disperzný podiel, ktorý nazývame xerogel. Xerogely sa svojimi vlastnosťami navzájom veľmi líšia. Tento rozdiel viedol k tomu, že rozdeľujeme xerogely do dvoch skupín podľa toho aký poskytujú xerogel:

1. Gély reverzibilné (elastické) sa pri sušení zmršťujú. Vznikajúci xerogel je menšieho objemu, ale kompaktný. Ak je uvedený do styku s pôvodným disperzným prostredím, pohlcuje ho a zväčšuje svoj objem – bobtná a môže opäť prejsť do pôvodného stavu. Tieto gely sú tvorené vysokomolekulárnymi zlúčeninami.
2. Gély ireverzibilné (neelastické, rigidné) dávajú sušením xerogely približne rovnakého objemu, ale porézne. Premena na xerogel nie je vratná. Vzniknutý porézny systém je síce schopný absorbovať určité množstvo disperzného prostredia, ale nevracia sa tým do pôvodného rôsolovitého stavu. Ireverzibilné gely vznikajú gelatinizáciou lyofóbnych solov.

Gél nie je sústava termodynamicky stála, dochádza tu k rôznym samovoľným zmenám, napr. k rekryštalizácii. Všetky takéto zmeny v géle prebiehajúce označujeme ako starnutie. Starnutím rastie počet styčných bodov, sieťovitá štruktúra sa zmršťuje a s ňou aj celý gél. V géle už nie je miesto pre celé disperzné prostredie povodne obsiahnuté, kvapalina je samostatne vytlačovaná a odmieša sa od gélu. Tento proces môžeme sledovať najmä

u čerstvých gélov, nezávisle na tom, či sú reverzibilné alebo ireverzibilné. Tento jav nazývame synerézia a je podporovaný zvyšujúcou sa teplotou a u mnohých gélov aj prídavkom elektrolytov. [7]

1.3 *Botnanie*

Najcharakteristickejšou vlastnosťou gélov je ich botnanie. Pod týmto pojmom rozumieme prijímanie kvapalín alebo pár vratnými xerogélmi (makromolekulovými látkami) za súčasného zvyšovania ich objemu a za vzniku sústav s vlastnosťami skôr elastickými ako viskozitnými.

Pevnosť gélu a jeho elastické vlastnosti sú dané stupňom zosieťovania makromolekuly. Rozlišujeme dva prípady, podľa toho, či xerogél je zosieťovaný hlavnými alebo vedľajšími väzbami. Pri makromolekulovej sieti, kde dotykové body majú fyzikálny charakter, bude napučiavanie neobmedzené, t.j. stupeň napučiavania bude vysoký a s časom sa gél celkom rozpustí (peptizácia). Pri zosieťovaní chemickými priečnymi väzbami napučiavanie je obmedzené a gél prijme len určité (maximálne) množstvo kvapaliny.

Pri obmedzenom napučiavaní sa dosiahne rovnovážny termodynamický stav, ktorý je charakterizovaný maximálnym stupňom napučiavania. Pričom stupeň napučiavania udáva počet mólov pohltenej kvapaliny vzhľadom na počet mólov monomérených článkov tvoriacich makromolekuly xerogélu.

Z Floryho - Hugginsovho vzťahu vyplýva, že čím je vnútorná sieť voľnejšia v dôsledku nižšieho stupňa zosieťovania, tým prijme gél väčšie množstvo rozpúšťadla. Dobré rozpúšťadlá a nízky stupeň zosieťovania vedú k vysokému stupňu napučania.

Gélom rovnako ako kvapalinám prislúcha pri každej teplote určité usporiadanie molekúl. Keď sa tento najpravdepodobnejší stav dostaví, sústava je v rovnováhe. Nad bodom topenia sa táto rovnováha dosiahne v konečnom čase. Nižšie tejto teploty však rovnováha nenastane, pretože sa zabrzdí pohyb čiastočiek. Zamrznuté gély označujeme ako sklá. Prechod medzi kvapalným a gélovitým stavom je sprevádzaný premenou viskózne kvapaliny, prípadne elastického gélu na pevné nepohyblivé sklo. Bod zamrznutia gélu sa znižuje s obsahom kvapaliny, ktorou bol gél napučaný.

Pri určitej teplote v sústavách s obmedzených stupňom napučievania neprebíha konštantnou rýchlosťou, ale sa riadi diferenciálnou rovnicou, ktorá charakterizuje monomolekulové reakcie:

$$\frac{dm}{dt} = k \cdot (m_{\max} - m) \quad (2)$$

kde $m_{\max}$ je hmotnosť prijatého rozpúšťadla, m je hmotnosť v čase t a k je rýchlostná konštanta napučievania. Rýchlostná konštanta napučievania klesá so stupňom zosieťovania a vzrastá s afinitou k rozpúšťadlu.

Pokiaľ je obsah rozpúšťadla v géle nižší ako pri rovnováhe, pričom sa čiastočne napučaný gél aj naďalej styka s rozpúšťadlom, nerovnaký tlak pár v oboch fázach bude príčinou vzniku tzv. tlaku napučievania. Tento tlak je analogický osmotickému tlaku, pričom úlohu membrány má nepohyblivé fázové rozhranie na povrchu gélu a jej vnútorná mriežka. Tlak napučievania sa stanovuje z protitlaku, ktorý je potrebný na to, aby sa kvapalina vylišovala z lyogélu. Pri dosiahnutí rovnovážneho stavu je tlak napučievania rovný nule a pri malom obsahu rozpúšťadla sa tlak napučievania blíži nekonečnu.

Vznik lyogélov pri napučívaní je spojený so zmenou celkového tepelného obsahu, v prípade procesu prebiehajúceho za stáleho tlaku je vyjadrením entalpie procesu. Najviac tepla sa uvoľní na začiatku napučievania, potom postupne klesá a pri dosiahnutí rovnováhy sa rovná nule. Teplá napučievania sa rádovo rovnajú hydratačným teplám, ak disperzným prostredím je voda.

Pri styku makromolekulárnej látky s nízkomolekulárnym rozpúšťadlom alebo zmesou rozpúšťadiel môžu nastať tieto prípady:

1. neobmedzené napučívanie - makromolekulárna látka napučíava neobmedzene a prechádza na homogénny roztok

2. obmedzené botnanie - jeho dôsledkom je odseparovanie obidvoch fáz; značne napučaný gél, tj. vymedzená gélová fáza (koacervát), je v termodynamickej rovnováhe so zriedeným koexistujúcim roztokom makromolekulárnej substancie (sólom)
3. obmedzené napučiavanie sieťovaných polymérov - sieťované polyméry vzhľadom ku svojej štruktúre rovnako iba obmedzene napučiavajú. Rozpúšťadlo v napučanom géle je v termodynamickej rovnováhe s rozpúšťadlom v koexistujúcej kvapalnej fáze.

Rozdiel pôsobenia rôznych rozpúšťadiel pri napučiavaní si možno vysvetliť takto: ak napučiava polymérna látka, dochádza tým k uvoľňovaniu konformácii reťazcových molekúl medzi bodmi zosieťovania. To spôsobuje z termodynamického hľadiska pokles voľnej energie. Napučiavanie môže preto pokračovať len tak dlho, pokiaľ bude prírastok entalpie spôsobený zmenou vnútornej energie interakciami makromolekúl a molekúl rozpúšťadla kompenzovaný zmenou entropie.[8]

1.3.1 Difúzia

Difúznymi dejmi sa súhrnne označujú procesy, pri ktorých dochádza k transportu hmoty v dôsledku gradientu chemického potenciálu v študovanom systéme. V systéme sa samovoľne vyrovnáva koncentrácia molekúl, iontov alebo koloidných častíc, a to vplyvom ich chaotického tepelného Brownovho pohybu. Difúzia je makroskopický prejav tepelného pohybu molekúl a prebieha tým rýchlejšie, čím je teplota vyššia. Dej je nevratný a pokračuje až do úplného vyrovnania koncentrácie, pričom chaotickému rozdeleniu častíc odpovedá maximálna entropia sústavy. [9]

Pre popis priebehu uvažovaných procesov používame dva základné vzťahy, známe ako Fickove zákony, vyplývajú z aplikácie zákonitostí termodynamiky vratných a nevratných dejov. V binárnej sústave, ak uvažujeme jednorozmernú difúziu, po polpriamke dostávame tieto vzťahy:

$$J_i = -D \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad \text{1.Fickov zákon} \quad (3)$$

(popisuje stacionárny proces)

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c_i}{\partial x} \right) \quad \text{2.Fickov zákon} \quad (4)$$

(popisuje nestacionárny proces)

kde J_i je difúzny tok zložky i , D je difúzny koeficient, c_i koncentrácia zložky i , t je čas a x je súradnica [10].

1.3.2 Difúzny koeficient

Difúzny koeficient je základný charakteristický parameter difúzneho procesu, vyjadruje tok látky jednotkovou plochou (kolmou na smer toku) za jednotku času a pri jednotkovom koncentračnom spáde. Jeho hodnota závisí na systéme, v ktorom proces prebieha. Pre difúziu nízkomolekulárnej látky v tuhom polyméri môže byť v rozmedzí od $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (u silno nabotnalých gélov) až po $10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (u vysoko kryštalických polymérov) [3].

Difúzny koeficient je v mnohých prípadoch závislý na koncentrácii. Pretože sa vždy študuje systém o určitom koncentračnom rozdiely, zavádza sa pojem tzv. stredného difúzneho koeficientu, pri ktorom sa zvažuje vystrednenie vzhľadom ku koncentrácii je definovaný vzťahom:

$$D = \frac{1}{c_2 - c_1} \int_{c_1}^{c_2} D(c) dC \quad (5)$$

kde c_1, c_2 sú hraničné hodnoty študovaného koncentračného intervalu. Za predpokladu, že pri zmiešaní komponent nedochádza k objemovým zmenám, možno difúziu v dvojzložkovom systéme popísať jediným difúznym koeficientom, ktorý sa označuje ako vzájomný difúzny koeficient D^V a je rovnaký pre každú zložku (môže sa meniť so zložením). To však predpokladá, že difúziu považujeme za vzájomný kooperatívny proces.

V mnohých prípadoch dvojzložkového systému jednotlivé druhy molekúl sa podstatne líšia svojou veľkosťou aj intenzitou náhodného tepelného pohybu molekúl, čo má za následok vznik toku hmoty, ktorý spomalí transport jedným smerom a urýchli transport druhým smerom. Dôsledkom je vyrovnanie veľkosti vtoku a výtoku v uvažovanom objemovom elemente. Preto Hartley a Crank [11] zavádzajú tzv. vnútorný difúzny koeficient pre každú zložku D na základe uvažovaného difúzneho toku látky danou rovinou, pohybujúcou sa takou rýchlosťou, že žiadny tok hmoty nevzniká. Za predpokladu konštantných parciálnych objemov tlakov platí vzťah:

$$D^V = V_1 C_1 (D_{II} + D_I) + D_I \quad (6)$$

kde C_I, C_{II} sú množstvá zložiek I a II obsiahnutých v objemovej jednotke systému, V_I, V_{II} sú objemy jednotkových množstiev zložiek I a II .

V niektorých prípadoch, obvykle je zmiešanie zložiek sprevádzané objemovou zmenou, preto sa volí prierez, cez ktorý prebieha transport, vzhľadom k jednej z oboch komponent, napr. vzhľadom k polyméru. V takomto zvolenom súradnicovom systéme je difúzia danej zložky (polyméru) nulová a difúzny koeficient sa potom označuje D_{II}^I . Pre systémy o konštantnom objeme platí:

$$D_{II}^I = D^V \cdot \varphi_{II}^2 \quad (7)$$

kde φ_{II} je objemový zlomok zložky II .

1.3.3 Difúzny proces rozpúšťania polymérov

Difúzny proces rozpúšťania polymérov pri teplotách pod T_g polyméru môžeme rozdeliť do dvoch procesov:

- difúzny proces botnania
- difúzny proces vlastného rozpúšťania (transport solvatovaných molekúl) z povrchovej nabotnalej vrstvičky do roztoku

Základnou podmienkou vlastného rozpúšťania je solvácia makromolekúl polyméru, uvoľnenie stesnaných reťazcov pevnej polymérnej fáze, prerušenie medzireťazcových interakcií polymér- polymér. Tento pochod je riadený difúziou rozpúšťadla dovnútra pevného polyméru a v niektorých prípadoch môže byť kvantitatívne popísaný rovnicami klasickej teórie difúzných dejov (fickovská difúzia).

1.3.4 Difúzny proces botnania polymérov

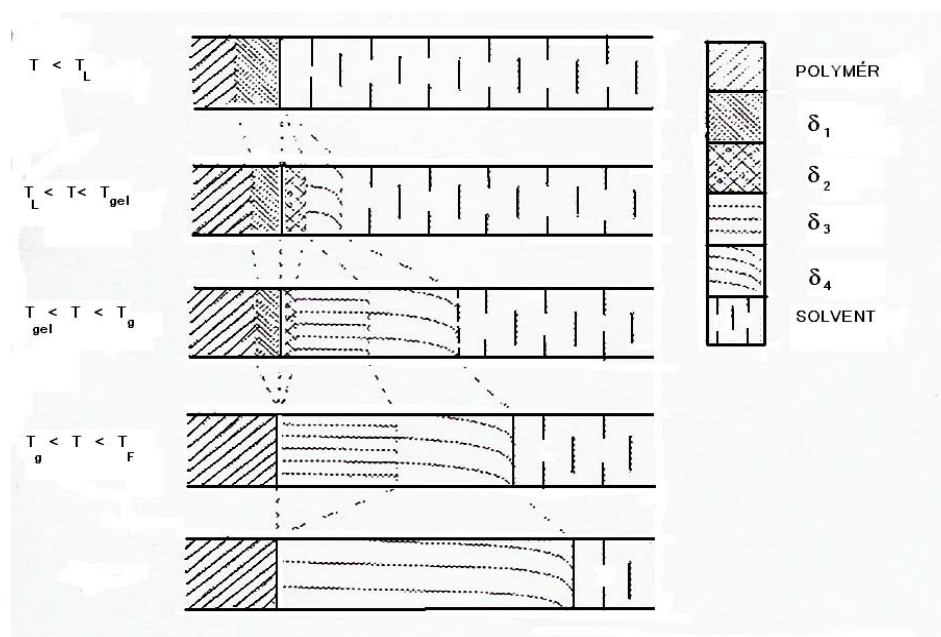
V priebehu transportu molekúl rozpúšťadla do polyméru (čas botnania – indukčná perióda rozpúšťania) dochádza k samovoľnému vzniku povrchovej nabotnalej vrstvičky, ktorá pre daný systém má presne definovanú štruktúru a hrúbku. Pohyb fázového rozhrania, tj. rozhranie medzi nabotnalou vrstvičkou a rozpúšťadlom je potrebné chápať ako vlastné botnanie. Pohyb fázového rozhrania difundujúcich molekúl rozpúšťadla, tj. pohyb tzv. optického fázového rozhrania, určuje rýchlosť botnania a rozpúšťania polymérov.

Zatiaľ čo botnanie má nestacionárny charakter, vlastné rozpúšťanie môže byť stacionárne alebo nestacionárne podľa toho, či sa rozpúšťanie koná v statickom alebo dynamickom usporiadaní. Pod pojmom statický sa rozumie samovoľné rozpúšťanie pevnej nepohyblivej fáze v nepohyblivom rozpúšťadle, pod pojmom dynamické rozpúšťanie polyméru v prúdiacom rozpúšťadle.

1.3.5 Povrchová nabotnalá vrstvička

Povrchová nabotnalá vrstvička polyméru predstavuje medzifázový odpor určitej hodnoty, ktorý rozhodujúcim spôsobom ovplyvňuje difúziu molekúl jedným aj druhým smerom od rozhrania. Ueberreiter a Asmussen [12]- [13]- [14] vo svojich prácach zistili, že má zložitú štruktúru. Hlavne pri teplotách pod T_g je jej hrúbka funkciou teploty, molárnej hmotnosti polyméru, kinetickej a termodynamickej aktivity rozpúšťadla a do určitej miery aj tepelnej histórie vzorky.

Ueberreiter a Asmussen [13] rozlišujú vo vnútri nabotnalej povrchovej vrstvičky štyri ďalšie vrstvy:



Obr. 3: Štruktúra povrchovej nabotnalej vrstvičky

Z obr.3 je vidieť, že pri teplote rozpúšťania nad teplotou tania (T_F), tj. $T > T_F$ je povrchová vrstvička zložená len z kvapalnej vrstvičky δ_1 . Keď sa zníži teplota rozpúšťania (T) pod bod tania (T_F), ale je vyššia ako T_g teda platí $T_g < T < T_F$, objaví sa ďalšia časť vrstvičky – kaučukovitá vrstvička δ_2 . V prípade, že je polymér pri rozpúšťaní v sklovitom stave, tj. teplota rozpúšťania leží v intervale medzi teplotou T_g a teplotou T_{gel} , tj. $T_{gel} < T < T_g$,

objaví sa ďalšia časť vrstvičky a síce gélová vrstvička δ_3 a infiltračná vrstvička δ_4 . V rozmedzí uvedených hodnôt rozpúšťania povrchová nabotnalá vrstvička vykazuje všetky štyri sub-vrstvičky. Pokiaľ sa teplota rozpúšťania ďalej znižuje pod teplotu gelovania, ale neklesne pod teplotu fázového prechodu rozpúšťadla (T_L), tj. $T_L < T < T_{gel}$, kaučukovitá vrstvička δ_2 zmizne a zostane len vrstvičky δ_1 , δ_3 a δ_4 .

Pri znížení teploty rozpúšťania pod teplotu T_L , tj. $T < T_L$, zmiznú vrstvičky δ_1 a δ_3 , takže vrstvičku tvorí len infiltračná vrstva δ_4 .

Posledné dva uvedené prípady je možné vysvetliť nasledujúcou úvahou: pri rozpúšťaní v rozmedzí teplôt T_{gel} a T_L tj. $T_L < T < T_{gel}$, dochádza k zoslabeniu kaučukovitej vrstvičky na takú hodnotu, že nie je viditeľná a nemá vplyv na proces botnania. Pri vysokých teplotách rozpúšťania je určujúcim procesom transport makromolekúl do rozpúšťadla. Nejedná sa už o rovnaký proces, aký prebieha pri teplotách nižších ako je teplota gelovania. Zdá sa, že v tomto rozsahu rýchlosť rozpúšťania určuje penetrácia prvej vrstvičky molekúl rozpúšťadla. Pri teplotách pod teplotou fázového prechodu rozpúšťadla $T < T_L$ musí infiltračná vrstvička ešte existovať a dovoľuje len prechod malých molekúl hmotou polyméru, podobne akou prechodu plynu membránou.

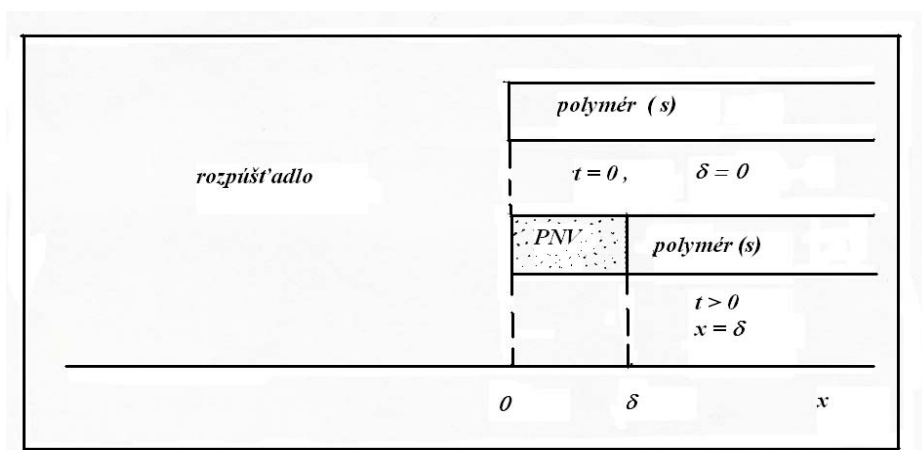
Kvapalná vrstvička je predovšetkým tvorená molekulami rozpúšťadla nahromadenými adsorpciou na povrchu polymérnej látky. Aj v prípade rozpúšťania v prúdiacom rozpúšťadle je rýchlosť prúdiacej kvapaliny v tejto vrstvičke nulová. Koncentrácia polyméru v tejto vrstvičke rastie takmer od nulovej hodnoty, ktorá je na rozhraní s prúdiacim rozpúšťadlom na určitú hodnotu φ_ξ , ktorá je na rozhraní s kaučukovitou vrstvičkou. Hrúbka tejto vrstvičky závisí rozhodujúcim spôsobom na rýchlosti prúdenia rozpúšťadla. S rastúcou rýchlosťou klesá až na limitnú hodnotu a ďalej sa nemení.

Kaučukovitá vrstvička má charakter kvapalnej fázy s fixovanou štruktúrou. Obsah molekúl rozpúšťadla je veľký a hrúbka vrstvičky je porovnateľná s hrúbkou kvapalnej vrstvičky.

1.3.6 Závislosť hrúbky povrchovej nabotnalej vrstvičky na čase pri difúznom procese botnania

Ak umiestnime vzorku polymérneho filmu medzi dve sklenené plantparalelné doštičky tak, že hrúbka filmu je v čase konštantná a polymérny film vystavíme jednostrannému účinku rozpúšťadla.

Vzhľadom k zvolenému experimentálnemu usporiadaniu prebieha difúzia molekúl rozpúšťadla len v smere osy „ x “ [15]. Tento pohyb rozpúšťadla smerom k polymérnemu filmu môžeme považovať za vnútorné botnanie a tento efekt poznáme pod pojmom Kirkedndallov jav [16]. Konštantná veľkosť plochy, cez ktorú prebieha difúzia molekúl rozpúšťadla v čase, je vymedzená nepohyblivými sklenenými doštičkami.



Obr. 4: Schéma experimentálneho usporiadania

Zaujímá nás, aká funkcia popisuje časový priebeh hrúbky povrchovej nabotnalej vrstvičky $\delta = \delta(t)$ pri konštantnej teplote. Keď zvolíme dĺžku filmu dostatočne veľkú, môžeme polymérnu vzorku považovať za polonekonečné teleso, ktoré má na ose „ x “ súradnice od $x = 0$ do ∞ . Ďalej predpokladáme, že transport molekúl rozpúšťadla do vnútra pevného polyméru je popísaný rovnicou druhého Fourier- Fickovho zákona v tvare:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (8)$$

Túto rovnicu je možné riešiť za nasledujúcich okrajových podmienok:

$$\begin{aligned} t = 0; \quad & c = 0 \text{ pre } x > 0 \\ & c = c_0 \text{ pre } x = 0 \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} t = t; \quad & c = c_0 \text{ pre } x = 0 \\ & c = 0 \text{ pre } x > 0 \end{aligned} \quad (10)$$

Pre úplnosť zdôrazníme, že pre oblasť nízkych koncentrácií predpokladáme:

$$D \neq D(c) \quad (11)$$

Podľa Crancka [17] je na rovnicu (8) je možné použiť Laplaceovu transformáciu, pričom za určitých zjednodušených predpokladov dostávame:

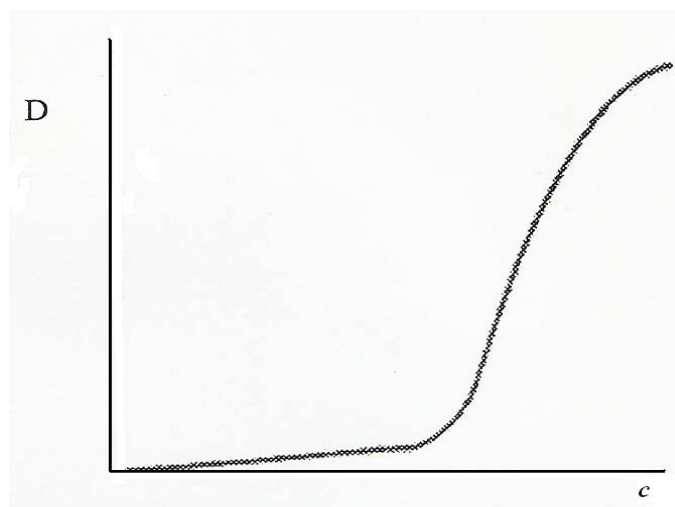
$$\delta = \sqrt{2Dt} \quad (12)$$

kde δ je hrúbka napučanej vrstvičky (m) a D je zdanlivý stredný difúzny koeficient rozpúšťadla ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Platnosť rovnice je podmienená splnením podmienky:

$$\sqrt{2Dt} \gg 0 \quad (13)$$

Táto podmienka je splnená hlavne na začiatku difúzneho procesu botnania. Podľa Cranckovej teórie sa predpokladá, že závislosť $D = D(c)$ je stupňovitá, pričom v prvých okamžikoch tvorby povrchovej nabotnalej vrstvičky je možné s istou pravdepodobnosťou predpokladať, že $D \neq D(c)$.



Obr. 5: Predpokladaná závislosť $D = f(c)$

1.3.7 Časový priebeh difúzneho procesu rozpúšťania

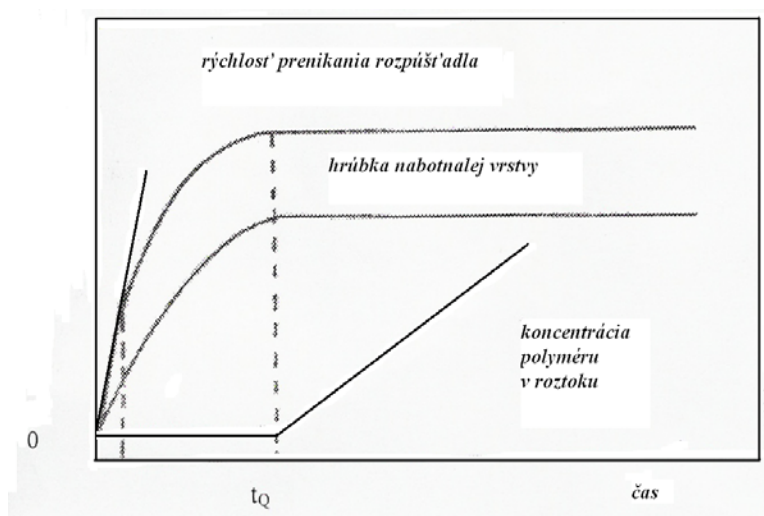
Časový priebeh a parametre, ktoré potrebujeme k zisteniu informácií o priebehu rozpúšťania je možné zistiť na základe teórie reakčnej kinetiky. Na rozdiel od termodynamiky, ktorá umožňuje zistiť len podmienky rozpúšťania, môže štúdium reakčnej kinetiky vychádzať z priamych časovo závislých experimentálnych dát. Priebehom a mechanizmom rozpúšťania amorfných polymérov sa ako prví začali zaoberať Ueberreiter a Asmussen [12]- [13]- [14]. Vyvinuli metódu merania rýchlosti rozpúšťania polymérov na základe sledovania indexu lomu čistého rozpúšťadla. Zistilo sa, že pri dodržiavaní nemennosti celkových hydrodynamických podmienok, konštantnej teploty a povrchu polymérneho materiálu, je rýchlosť rozpúšťania polymérov závislá na molekulovej hmotnosti daného polyméru. Ďalej zistili, že spôsob prípravy polymérneho vzorku môže ovplyvňovať rýchlosť rozpúšťania.

Pri rozpúšťaní makromolekulárnych látok sa jedná v podstate o miešanie polyméru s rozpúšťadlom. Aj keď je rýchlosť rozpúšťania ovplyvnená viacerými faktormi, určujúcim faktorom je predovšetkým rýchlosť difúzie rozpúšťadla do polymérnej substancie, ktorá je opäť podmienená rýchlosťou tvorby vakantných miest a solvácie. Rýchlosť difúzie závisí na chemickej štruktúre polyméru a rozpúšťadla, na vzájomnej interakcii molekúl rozpúšťadla a

funkčných skupín polymérnych reťazcov (parameter rozpustnosti, hustota kohéznej energie), na teplote rozpúšťania, molárnej hmotnosti polyméru, a štruktúrnej usporiadanosti polyméru, na molekulárnom objeme rozpúšťadla apod.

Ak sa polymér dostane do kontaktu s rozpúšťadlom nastáva difúzia molekúl rozpúšťadla do polyméru a vytvorenie nabotnalej vrstvičky, ktorej hrúbka je funkciou teploty rozpúšťania, rýchlosti miešania a štruktúry polyméru. V tejto vrstve nastáva postupné uvoľňovanie jednotlivých segmentov polymérnej molekuly, prerušovanie medzireťazcových a vnútroreťazcových väzieb polymér- polymér za súčasného vzniku interakcií polymér- rozpúšťadlo. Samovoľné rozpúšťanie (transport makromolekúl z nabotnalej vrstvičky polyméru do rozpúšťadla) nastáva ako už bolo uvedené až po uplynutí určitej doby – indukčnej periódy rozpúšťania- t_Q . Čas $t > t_Q$ sa vyznačuje tým, že makromolekulárne klobká „naplnené“ molekulami rozpúšťadla predstavujú tak veľkú potenciálovú bariéru pre vstup ďalších molekúl rozpúšťadla do nabotnalej vrstvy polyméru, avšak segmentálny pohyb reťazcov je tak intenzívny, že dochádza ku zvýšenej tvorbe voľných vakancií pre inkorporácie ďalších molekúl rozpúšťadla až niektoré klobká začínajú prechádzať z nabotnalej vrstvy polyméru do roztoku.

Pri definovaných hydrodynamických podmienkach a konštantnej teplote má rozpúšťanie stacionárny charakter a mierou rýchlosti rozpúšťania je rýchlosť postupu optického fázového rozhrania do vnútra tuhej polymérnej fázy.



Obr. 6: Časový priebeh niektorých definovaných funkcií

1.3.8 Teplotná závislosť indukčnej periódy difúzneho procesu rozpúšťania

Difúzia molekúl rozpúšťadla do polyméru je často sprevádzaná neobvyklými efektmi, ktoré nemôžeme vysvetliť Fickovými zákonmi. Ne-Fickovské chovanie je charakterizované nasledujúcimi rysmi:

- 1) molekuly rozpúšťadla prenikajú do polyméru, rýchlo postupujú vrstvou a oddeľujú vnútornú oblasť od vonkajšej nabotnavej vrstvy
- 2) ak máme polymér, ktorý nebotná pod teplotou T_g , tak rýchlosť penetrácie rastie lineárne s časom

V oboch prípadoch uvažujeme, že hrúbka nabotnavej vrstvičky za konštantnej teploty je úmerná $t^{1/2}$ [18].

Na základe štúdia kinetiky rozpúšťania polystyrénu v jeho rozpúšťadlách Ueberreiter a Asmussen [14] odvodili závislosť hrúbky nabotnavej vrstvičky polyméru a teploty v tvare:

$$\delta = \delta_0 \exp\left(-\frac{A_\delta}{T}\right) \quad (14)$$

kde δ_0 je hypotetická hrúbka nabotnavej povrchovej vrstvičky pri nekonečnej teplote, A_δ je empirická konštanta a T je teplota rozpúšťania.

Nabotnalú vrstvičku charakterizujú ako medzifázovú potenciálovú bariéru na fázovom rozhraní kvapalina – pevná látka, ktorá spomaľuje prechod molekúl rozpúšťadla dovnútra makromolekulárnej látky [16]:

$$t_Q - \tau = \frac{n^2 \cdot \psi^2}{4\kappa D}; \quad n\psi = \delta \quad (15)$$

kde τ je počiatkový okamžik botnania ($\tau = 0$), n je efektívny počet makromolekulárnych kĺbkov v nabotnavej vrstvičke polyméru, ψ je efektívny priemer makromolekulárneho kĺbka, δ je celková hrúbka nabotnavej vrstvy, κ je parameter vystupujúci vo výraze pre rýchlosť

postupu optického rozhrania difundujúcich molekúl a D je vnútorný difúzny koeficient rozpúšťadla.

Vnútorný difúzny koeficient môžeme vyjadriť na základe Eyringovej teórie absolútnych rýchlostí teórie komplexu rovnicou [8]:

$$D = K\lambda^2 e^{\left(\frac{kT}{h}\right)} \exp\left(\frac{\Delta S_D^\ddagger}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_D^\ddagger}{RT}\right) \quad (16)$$

ktorá interpretuje predexponenciálny faktor D_0 v pôvodnej rovnici zavedenej Frankelom:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_D^\ddagger}{RT}\right) \quad (17)$$

kde K je transmisný koeficient difundujúcich molekúl rozpúšťadla (pre dobré rozpúšťadlá môže byť považovaný za jednotkový), λ je stredná vzdialenosť medzi dvomi následnými intersticiálnymi polohami molekúl rozpúšťadla v smere koordinály toku (pri prechode z jednej rovnovážnej polohy do druhej) a jeho hodnota sa pohybuje v rozmedzí (0 -1), $\Delta S_D^\ddagger$ je aktivačná entropia difúzie, $\Delta H_D^\ddagger$ je aktivačná entalpia difúzie, ostatné symboly (e , T , k , h , R) majú obvyklý význam.

Spojením rovníc (15), (16) a (17) dostaneme výraz [16]:

$$t_Q = t_Q^0 \exp\left(\frac{\Delta H_D^\ddagger}{RT}\right) \quad (18)$$

kde predexponenciálny faktor t_Q^0 je daný výrazom

$$t_Q^0 = \frac{\delta_0^2 \exp\left(-\frac{\Delta S_{D,s}^\ddagger}{R}\right)}{4K\kappa^2 e^{\left(\frac{kt}{h}\right)}} \quad (19)$$

a $\Delta H_s^\ddagger$ je zdanlivá hodnota aktivačnej entalpie botnania (J. mol⁻¹) definovaná vzťahom [19]:

$$\Delta H_s^\# = \Delta H_{D,s}^\# - 2RA_{\delta,s} \quad (20)$$

v ktorom $\Delta H_{D,s}^\#$ je zdanlivá hodnota aktivačnej entalpie difúzie spojennej s botnaním a $\Delta S_{D,s}^\#$ je zdanlivá hodnota aktivačnej entropie difúzie spojennej s botnaním.

1.3.9 Rýchlosť difúzie

Rýchlosť rozpúšťania makromolekulárnych látok je určovaná viacerými faktormi, a to najmä rýchlosťou difúzie rozpúšťadla do polymérnej vzorky.

Po celú dobu stacionárneho izotermického rozpúšťania hrúbka napučanej vrstvičky sa nemení. Potom rýchlosť pohybu fázového rozhrania polymér – rozpúšťadlo je veľkosťou aj smerom totožná s rýchlosťou pohybu optického rozhrania u_{RC} . Z výsledkov K. Ueberreitera a F. Asmusse [13] vyplýva, že v prvom priblížení možno rozloženie koncentrácie rozpúšťadla v napučanej vrstvičke efektívnej hrúbky δ aproximovať lineárnym koncentračným gradientom. Pretože difúzny koeficient je funkciou koncentrácie môžeme u_{RC} vyjadriť v tvare:

$$u_{RC} = \bar{D}_v / \delta \quad (21)$$

kde $\bar{D}_v$ je stredný vzájomný difúzny koeficient a δ je efektívna hrúbka napučanej vrstvičky.

Rýchlosť rozpúšťania je teda definovaná ako rýchlosť pohybu optického fázového rozhrania vzhľadom k centru symetrie (laboratórny súradný systém). Aplikáciou teórie aktivovaného komplexu na rozpúšťanie makromolekulových látok možno vyjadriť závislosť u_{RC} od teploty nasledovne [16]:

$$u_{RC} = u_{RC}^\circ \exp(-\Delta G_d^\# / RT) \quad (22)$$

kde u_{RC}° je predexponenciálny faktor definovaný rovnicou:

$$u_{RC}^\circ = Ke\lambda^2(kT/h\delta_0) \quad (23)$$

a

$$\Delta G_d^\ddagger = \Delta G_{D,d}^\ddagger - RA_{\delta,d} \quad (A_{\delta,d} > 0) \quad (24)$$

pričom $\Delta G_{D,d}^\ddagger$ je zmena aktivačnej voľnej entalpie spojennej s rozpúšťaním, $A_{\delta,d}$ je empirická konštanta takisto spojená s rozpúšťaním polyméru, k , T , h a R majú obvyklý význam.

Molekuly rozpúšťadla sa pohybujú skokom z jednej interstacionálnej polohy do druhej, pričom na preskok z jednej rovnovážnej polohy do druhej v smere gradientu koncentrácie je potrebná určitá aktivačná voľná entalpia $\Delta G_D^\ddagger$. $\Delta G_D^\ddagger$ znamená zmenu voľnej entalpie potrebnú na jednotkové premiestnenie – na jeden „skok“ – jedného mólu molekúl rozpúšťadla o vzdialenosti λ .

Možno predpokladať, že v jednotlivých častiach napučanej vrstvičky v smere koordináty postupu molekúl rozpúšťadla, aktivačná voľná entalpia má rôznu hodnotu. Pre zjednodušenie pod $\Delta G_D^\ddagger$ budeme rozumieť strednú efektívnu hodnotu pre celú napučanú vrstvičku. Na základe toho veličina $RA_{\delta,d}$ znižuje teda absolútnu hodnotu aktivačnej voľnej entalpie difúzie spojennej s rozpúšťaním. Na tento efekt možno pozeráť ako na pôsobenie „jednosmernej“ vonkajšej sily.

Na základe definície voľnej entalpie

$$\Delta G_d^\ddagger = \Delta H_d^\ddagger - T\Delta S_d^\ddagger \quad (25)$$

môžeme rovnicu (22) prepísať do tvaru [16]:

$$u_{RC} = u_{RC}^\circ \exp(\Delta S_d^\ddagger / R) \exp(-\Delta H_d^\ddagger / RT) \quad (26)$$

$\Delta G_d^\ddagger$, $\Delta H_d^\ddagger$ a $\Delta S_d^\ddagger$ sú aktivačná voľná entalpia, aktivačná entalpia a aktivačná entropia difúzneho procesu rozpúšťania. Aktivačnú entalpiu rozpúšťania $\Delta H_d^\ddagger$ možno určiť z experimentálnych údajov, z teplotnej závislosti u_{RC} .

Efektívna aktivačná energia rozpúšťania za konštantného tlaku $E_{d,P}$ a konštantného objemu $E_{d,V}$ sú definované rovnicami :

$$E_{d,P} = RT^2(\partial \ln u_{RC} / \partial T)_P = \Delta H_d^\ddagger \quad (27)$$

$$E_{d,V} = RT^2(\partial \ln u_{RC} / \partial T)_V = \Delta U_d^\ddagger \quad (28)$$

F. Bueche predpokladá, že segmenty polyméru sa môžu pohybovať alebo rotovať až vtedy, keď hustota segmentov v ich okolí klesne pod určitú hodnotu, ktorej zodpovedá určitý kritický objem V^c . Pre zjednodušenie možno proces zvýšeného rotačného a vibračného uvoľnenia makromolekulových segmentov pri prechode z napučanej vrstvičky do roztoku interpretovať ako expanziu makromolekulového kľbka pod účinkom vnútorného tlaku $P_{int} = P_i$. Potom aktivačný objem $\Delta V^\ddagger$ možno definovať ako [20]

$$\Delta V^\ddagger = V^c - V_M \quad (29)$$

kde symbolom V^c sme označili hodnotu kritického objemu jedného mólu segmentov, ktorý tieto musia zaujať, aby mohol nastať ich samovoľný prechod z jednej fázy do druhej a V_M je molárny objem jedného mólu segmentov polymérnych reťazcov v tuhej fáze pri danej teplote. Na základe Maxwellovej termodynamickej rovnice môžeme písať:

$$P_i = (\partial U / \partial V)_T = T(\partial P / \partial T)_V - P_{ext} = T(\alpha / \beta) - P_{ext} \quad (30)$$

kde β je koeficient stlačiteľnosti $\beta = -(1/V)(\partial V / \partial P)_T$ a P_i je vnútorný tlak $P_i = (\partial U / \partial V)_T$.

Môžeme predpokladať, že koeficient stlačiteľnosti β a koeficient rozťažnosti α sú nezávislé od tlaku. Rýchlosť rozpúšťania uvažujeme ako funkciu teploty a tlaku:

$$(\partial \ln u_{RC} / T)_V = (\partial \ln u_{RC} / T)_P + (\partial \ln u_{RC} / P)_T \cdot (\partial P / T)_V \quad (31)$$

pretože

$$T(\partial P / \partial T)_V = (\partial U / \partial V)_{T,P} + P \quad P_{ext} = P \quad (32)$$

$$E_{D,P}^d - E_{D,V}^d = (P_i + P)\Delta V_{D,d}^\# + (2/3)RT^2\alpha + \\ + (V_M / \beta) \sum_{j=0}^{\infty} (-1)^j [j! / (j+2)!] (\Delta V_{D,d}^\# / V_M)^{j+2} \quad (33)$$

kde p_i je stredná hodnota vnútorného tlaku v povrchovej napučanej vrstvičke, $\Delta V_{D,d}^\#$ je aktivačný objem difúzie spojennej s rozpúšťaním polymérnej vzorky, $\Delta V_{dil,d}^\#$ je aktivačný objem procesu zriedenia polyméru pri jeho prechode z povrchovej nabotnalej vrstvičky do koexistujúceho rozpúšťadla, β je koeficient izotermickej expanzie, ostatné symboly majú obvyklý význam. Vzájomnú súvislosť medzi aktivačnou energiou difúzie pri stálom objeme zistíme z rovnice (21). Na základe rovnice (28) a (38) môžeme písať:

$$E_{D,V}^d - E_{d,V}^d = RT^2 (\partial \ln \delta / \partial T)_V \equiv \Delta U_{D,V}^\# \quad (34)$$

kde δ je hrúbka nedeformovanej izotropnej povrchovej vrstvičky (nabotnalej vrstvičky). V prípade izotropného botnania siete polymérnych reťazcov $(\partial \ln \delta / \partial T)_V = 0$, takže

$$E_{D,V}^d - E_{d,V}^d = 0 \quad (35)$$

Pri hľadaní analytického tvaru pre aktivačný príspevok nemusíme žiadať splnenie podmienky $\Delta S_{D,d}^\# = \Delta S_{d,d}^\#$. Stačí sledovať, aby tieto aktivačné entrópie neboli funkciou teploty. Aktivačný príspevok môžeme vyjadriť touto rovnicou [19]:

$$RA_{\delta,d} = (P_i + P)(\Delta V_{D,d}^\# - \Delta V_d^\#) + (V_M / \beta) \sum_{j=0}^{\infty} (-1)^j [j! / (j+2)!] \left[(\Delta V_{D,d}^\# / V_M)^{j+2} - (\Delta V_d^\# / V_M)^{j+2} - (\Delta V_{zried}^\# / V_M) \right] \quad (36)$$

kde $\Delta V_{D,d}^\# - \Delta V_d^\# = V_{D,d}^c - V_d^c = \Delta V_d^c$.

Obdobne ako aktivačnú energiu difúzneho procesu rozpúšťania možno vyjadriť aj aktivačnú energiu difúzie spojenú s rozpúšťaním za stáleho tlaku $E_{D,P}^d$, resp. za stáleho objemu $E_{D,V}^d$:

$$E_{D,P}^d = RT^2 (\partial \ln D / \partial T)_P \equiv \Delta H_D^\# \quad (37)$$

$$E_{D,V}^d = RT^2 (\partial \ln D / \partial T)_V \equiv \Delta U_D^\# \quad (38)$$

Podľa H.Eyringa [21] môžeme difúzny koeficient vyjadriť takto:

$$D = K\lambda^2 (kT / h) \exp[-(\Delta G_D^\#) / RT] \quad (39)$$

kde K je transmisný koeficient, λ je stredná vzdialenosť dvoch intersticiálnych polôh, $\Delta G_D^\#$ je aktivačná voľná entalpia difúzie, $\Delta G_D^\# = \Delta H_D^\# - T\Delta S_D^\#$.

Z rovnice (35) bola odvodená rovnica pre rozdiel aktivačných energií $E_{D,P}^d - E_{D,V}^d$ [22]:

Rovnica (36) vyjadruje fyzikálny význam empirickej konštanty $RA_{\delta,d}$ pri rozpúšťaní polymérov.

Z rozboru vlastností rovnice vyplýva, že súčin RA_δ má význam izotermickej aktivačnej práce vykonanej systémom pri prechode makromolekulových klbkov z napučanej vrstvičky do roztoku v priebehu rozpúšťania. Keď zanedbáme vedľajšie členy rovnice (36), možno túto prácu vyjadriť takto[19]:

$$W_d \doteq RA_{\delta,D} \doteq P_i \Delta V_d^c; \quad P_i \gg P, \Delta V_d^c \gg 0 \quad (40)$$

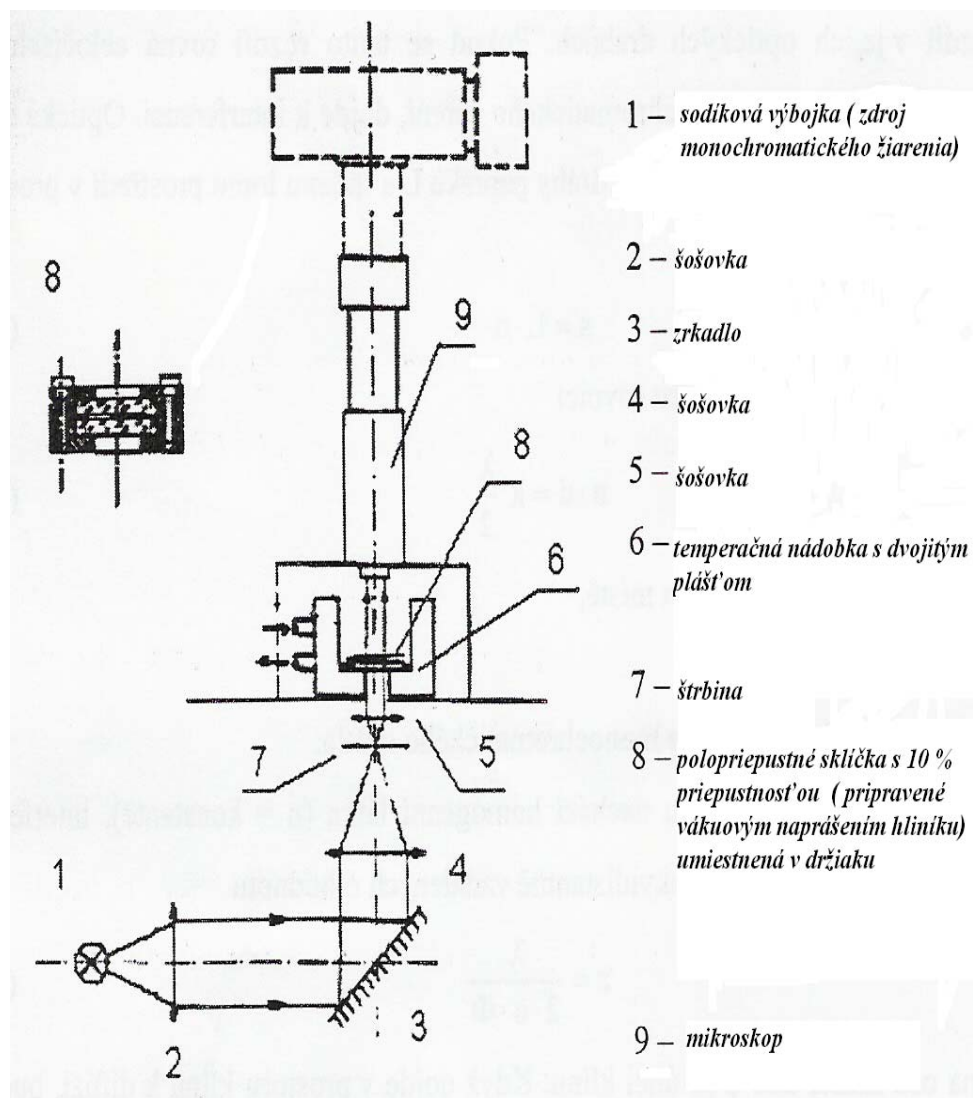
Jej číselná hodnota závisí len od rozdielu kritických objemov polymérnych segmentov $V_{D,d}^c$ – spojeného s difúziou kontrolujúcou rýchlosť rozpúšťania a V_d^c – kritického objemu neorientovaných makromolekulových klobiek vstupujúcich do zriedeného kvapalného roztoku. Všeobecne možno povedať, že pri difúzii rozpúšťadla spojenej s rozpúšťaním polymérov dochádza k expanzii makromolekulových klobiek pod vplyvom vnútorného tlaku P_i . Z rovnice vyplýva, že W_d zväčšuje rýchlosť rozpúšťania makromolekulových látok. Veľkosť tejto aktivačnej práce závisí od povahy rozpúšťadla a od štruktúry polyméru.

Jednotlivé členy v rovnici (39) majú takýto význam: výraz $P\Delta V_d^\#$ reprezentuje aktivačnú objemovú prácu systému pri expanzii o $\Delta V_d^\#$ proti vonkajšiemu tlaku P , $(2/3\alpha RT^2)$ je výraz pochádzajúci z teplotnej závislosti frekvenčného faktoru v rovnici. $P_i \Delta V_x^\#$, ($x = D, d$) je zmena vnútornej energie systému vyplývajúca z objemovej zmeny $\Delta V_x^\#$ proti vnútornému tlaku. Zatiaľ čo molekuly rozpúšťadla sa chovajú ako virtuálna kvapalina, molekuly polyméru menia svoj objem pri botnaní aj rozpúšťaní.

1.3.10 Interferometrické stanovenie difúzie

K určeniu difúzie v kvapalných alebo tuhých roztokoch s používajú takmer vždy používajú optické metódy. Sledujeme závislosť koncentrácie od polohy, ktorú určujeme na základe zmeny indexu lomu alebo gradientu indexu lomu s polohou. Využívame sa skutočnosti, že index lomu je v určitom rozsahu lineárnou funkciou koncentrácie.

Pre sledovanie difúzie v koncentrovaných roztokoch alebo géloch používame metódu na interferencii svetla v tenkej klinovej vrstve. Výhodou tejto metódy je, že pracujeme s malým množstvom vzorky, ktoré umiestňujeme medzi dve polopriepustné sklíčka a sledujeme správanie systému polymér – rozpúšťadlo [10].

Schéma experimentálneho usporiadania

Obr. 7: Schéma interferometrického mikrodifúzneho zariadenia

Po mnohonásobnom odrazení odraze zväzku monochromatických paprskov v klinovej vrstve vzniká v ich optických dráhach. Pokiaľ sa tento rozdiel rovná celočíselnému násobku polovlny použitého monochromatického žiarenia, dôjde k interferencii. Optická dráha s je definovaná súčinom geometrickej dráhy paprsku L a indexu lomu prostredia v prostredí klinu n :

$$s = L \cdot n \quad (41)$$

interferenčnú podmienku môžeme vyjadriť rovnicou:

$$n.d = k' \frac{\lambda}{2} \quad (42)$$

kde d je hrúbka filmu v danom mieste, k' je celé číslo, λ je vlnová dĺžka použitého monochromatického svetla. Pokiaľ sa v priestore klinu nachádza homogénna látka ($n =$ konštanta), interferenčné pole bude tvorené sústavou čiar ekvidistantne vzdialených o hodnotu

$$z = \frac{\lambda}{2.n.\Phi} \quad (43)$$

kolmých na ose klinu, kde Φ je uhol klinu. Keď dôjde v priestore klinu k difúzii, bude sa index lomu meniť lomu meniť v priestore s časom súhlasne so zmenou koncentrácie. Interferenčné čiary budú deformované a budú sledovať priebeh indexu lomu viz obr.8.



Obr. 8: Fotografický záznam povrchovej nabotnalej vrstvičky

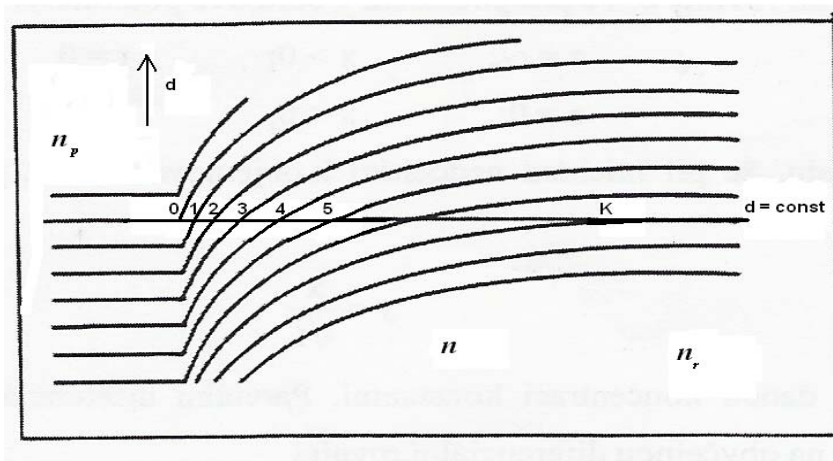
Vyhodnotenie interferometru sa robí metódou konštantnej hrúbky klinu. Princíp tejto metódy je znázornený na obr.9. Difúznym polom sa preloží priamka splývajúca s rovnobežnými úsekmi interferenčných čiar v čistom polyméri a v rozpúšťadle, čo je možné len keď je splnená nasledujúca podmienka:

$$n_r - n_p = \frac{\lambda}{2d} \quad (44)$$

kde λ je vlnová dĺžka, d je hrúbka filmu a n je index lomu čistého rozpúšťadla. Zmeraním polohy priesečníkov (x v relatívnej stupnici korigovanej na zväčšenie môžeme skonštruovať krivku $n - x$). Na základe aditivity indexu lomu k objemovému zloženiu sa v celom koncentračnom rozsahu použila lineárna závislosť :

$$n = n_p + k_n C_3 \quad (45)$$

na prepočet hodnôt indexu pre jednotlivé čiary na objemové zlomky rozpúšťadla C_2 . Dostávame tak závislosť $C_3 - x$, z ktorej sa počítajú hodnoty vzájomného difúzneho koeficientu DV pre jednotlivé koncentrácie.



Obr. 9: Interpretácia interferogramov metódou konštantnej hrúbky klinu.

Vzájomná difúzia v systéme polymér – rozpúšťadlo v podmienkach experimentu sa riadi jednorozmernou difúznou rovnicou:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D^v \frac{\partial c}{\partial x} \quad (46)$$

Boltzman riešil rovnicu č. 46 pre počiatkové a okrajové podmienky:

$$\begin{array}{lll} c = c_0; & x > 0 & t = 0 \\ c = 0; & x < 0 & t = 0 \end{array}$$

za predpokladu, že pri miešaní nedochádza k objemovej zmene, je účelné zavedenie novej premennej:

$$y = \frac{x}{\sqrt{t}} \quad (47)$$

ktorá je pre danú koncentráciu konštantná. Parciálna diferenciálna rovnica prejde touto transformáciou na obyčajnú diferenciálnu rovnicu:

$$-\frac{y}{2} \frac{dc}{dy} = \frac{d}{dy} \left[D^v \frac{dc}{dy} \right] \quad (48)$$

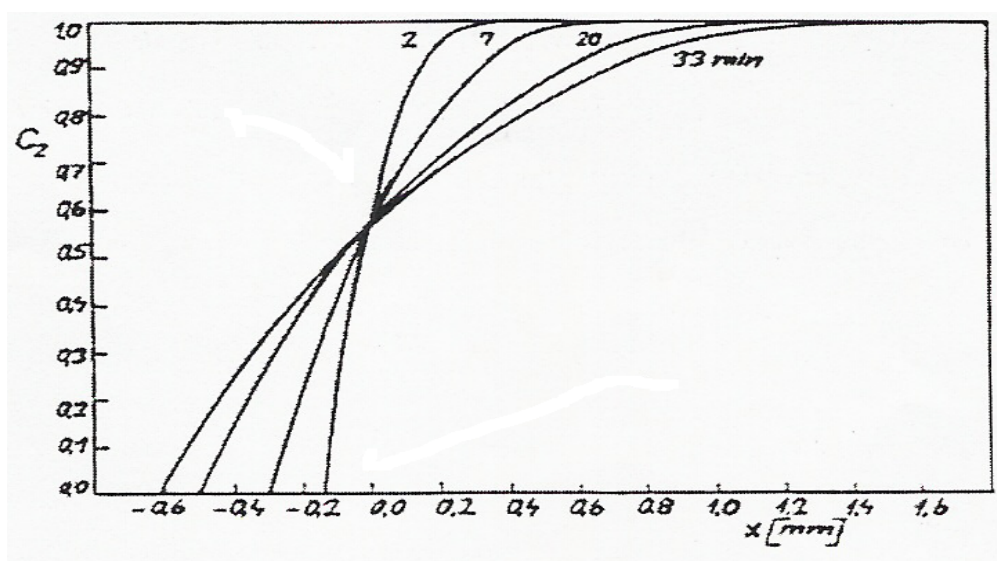
riešením tejto rovnice získame výraz

$$D^v = -\frac{1}{2t} \frac{dx}{dc} \int_0^c x dc \quad (49)$$

pritom súradný systém je definovaný podmienkou

$$\int_0^c x dc = 0 \quad (50)$$

Rovnica č. 49 sa používa na výpočet vzájomného difúzneho koeficientu D^v . Hodnoty derivácií a integrálov v rovnici sa určujú z kriviek koncentračného rozdelenia grafickou integráciou viz obr.16 a deriváciou metódou MATANO [23].



Obr. 10: Koncentračný profil v rôznych časových intervaloch

1.4 Viskozita

Z viskozitných charakteristík kvapalín sa najčastejšie určuje ich kinematická, alebo dynamická viskozita. Pre hodnotenie molekulárnej štruktúry polymérov sa určuje buď limitné viskozitné číslo, alebo len viskozitné číslo sledovaného polyméru, ktorý je rozpustený vo vhodnom nízkomolekulárnom rozpúšťadle [8].

Molekulové disperzie makromolekulárnych látok, ktorých molekuly sú tak veľké, že roztoky vykazujú vlastnosti roztokov koloidných sústav (ako sú bielkoviny, sacharidy apod.) vytvárajú tzv. lyofilné soly. Ich viskozita je už pri veľmi malých koncentráciách dispergovanej látky podstatne väčšia ako viskozita čistej dispergujúcej kvapaliny.[24]

Pre viskozimetriu nenewtonských kvapalín, tj. stanovenie viskozitnej funkcie za podmienok šmykového toku, sa hodia len také prístroje, ktoré:

- umožňujú realizovať kinematické podmienky šmykového toku,

- umožňujú stanoviť šmykovú rýchlosť a šmykové napätie z primárnych dát experimentu a kalibračných charakteristík prístroja

Podľa teórie viskozimetrických tokov existuje pomerne rozsiahla trieda kinematicky možných tokových situácií, pri ktorých napäťová odozva nenewtonskej kvapaliny je rovnaká ako pri prostom šmykovom toku. U týchto tokových situácií je možno vždy definovať varietu nedeformovaných, vzájomne šmykaných materiálových plôch. Šmyková rýchlosť v okolí daného materiálového bodu je konštantná, pre rôzne materiálové body však môže byť rôzna. Medzi viskozimetrické toky patrí napr.

- rektilineárne toky (materiálové body sa pohybujú po rovnobežných priamkach rýchlosti)
- cirkulárne toky (materiálové body sa pohybujú po kružniciach okolo spoločnej osy)
- helikálne toky (materiálové body sa pohybujú po koaxiálnych šrouboviciach)

Vo väčšine prakticky zaujímavých viskozimetrických tokov sú materiálové plochy identické so súradnicovými plochami kartézskeho, cylindrického alebo sférického súradnicového systému.

Striktne vzaté, žiadny viskozimetrický tok nemožno realizovať úplne presne – prúdenie v kapiláre musí niekde začínať a niekde končiť, rotujúci valec musí mať konečné rozmery, vlastná dynamika primárneho prúdenia (vplyv zotrvačnosti, povrchové napätie, normálových pnutí, gravitácia) môže ovplyvniť kinematiku (vznik sekundárnych prúdení). [25]

Intrinsická viskozita $[\eta]$ pre rozpúšťanie polymérov nie je závislá na konverzii a môže byť použitá na určenie priemernej molekulovej hmotnosti polymérov. Z meranie intrinsickej viskozity dokážeme určiť priemernú molekulovú hmotnosť a to výpočtom z empirickej Mark – Houwinkovej rovnice:

$$[\eta] = K \bar{M}_v^a \quad (51)$$

kde η je intrinsická viskozita, K a a sú parametre, ktoré závisia na systéme polymér/ rozpúšťadlo a $\bar{M}_v$ je priemerná molekulová hmotnosť polyméru.

Intrinsickú viskozitu môžeme vyjadriť aj pomocou špecifickej viskozity, ktorá je definovaná nasledujúcou rovnicou:

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0} \quad (52)$$

kde η_{sp} je špecifická viskozita, t je priemerný čas prietoku polyméru v rozpúšťadle cez danú kapiláru a t_0 je priemerný čas prietoku rozpúšťadla cez danú kapiláru.

Pre vyjadrenie intinsickej viskozity môžeme použiť aj limitnej hodnoty medzi špecifickou viskozitou a koncentráciou polyméru, keď koncentrácia polyméru sa blíži k nule:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (53)$$

Pre určenie špecifickej viskozity sa experimentálne zmerajú tri rôzne koncentrácie daného polyméru a stanovuje sa závislosť (η_{sp}/c) na koncentrácii polyméru a následne sa vyextrapoluje na nulovú koncentráciu [26].

2 STANOVENIE CIEĽOV DIPLOMOVEJ PRÁCE

Cieľom diplomovej práce je štúdium tvorby povrchovej nabotnalej vrstvičky roznych typov karboxymetylcelulózy vo vode a meranie vnútorného tlaku.

Na základe nameraných kinetických kriviek vyjadrujúcich časovú závislosť zmeny koncentrácie polyméru v koexistujúcom rozpúšťadle budú stanovené hodnoty kinetických a termodynamických parametrov:

- hrúbka nabotnalej vrstvičky δ
- difúzny koeficient D a zdanlivá hodnota aktivačnej entalpie difúzie spojennej s botnaním $\Delta H_{D,s}^{\neq}$
- hodnoty aktivačnej práce $RA_{\delta,s}$ spojennej s prechodom polymérnych klbiok z povrchovej nabotnalej vrstvičky do roztoku
- zdanlivý vnútorný tlak p_i

3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

3.1 Použité chemické látky

1. Natrosol – Carboxymethylcellulose, type: 7L, HERCULES
2. Natrosol – Carboxymethylcellulose, type: 7L2C, HERCULES
3. Natrosol – Carboxymethylcellulose, type: 7M31C, HERCULES
4. Natrosol – Carboxymethylcellulose, type: 9M31C, HERCULES
5. Natrosol – Carboxymethylcellulose, type: 7H4FX, HERCULES

3.2 Použité prístroje a pomôcky

1. Analytické váhy KERN EG (s presnosťou na 3 desatinné miesta)
2. Magnetické miešadlo s reguláciou ohrevu a otáčok, typ RCT BASIC, IKA LABORTECHNIK
3. Elektrické miešadlo, typ EUROSTAR DIGITAL, IKA LABORTECHNIK (s reguláciou otáčok)
4. Analytické váhy METTLER AE240 (s presnosťou na 5 desatinných miest)
5. Termostat Julabo 13
6. Ubbelohdeho viskozimeter typu UIa a UIIa
7. Stopky
8. Vákuová sušiareň
9. Polarizačný mikroskop JENAPOL (Zeiss)
10. Digitálny fotoaparát NIKON Coolpix 4500
11. Interferometrické difúzne zariadenie – UTB Zlín
12. UV – VIS HITACHI U 3300
13. DTG – 60 SHIMATZU – Diferenciálny termogravimetrický analyzátor
14. Fourier transform infrared spectrophotometer (FT-IR-8601 PC), SHIMADZU

3.3 *Príprava vzoriek*

Boli pripravené vzorky pre štúdium difúzie metódou klinovej interferometrie a vzorky pre meranie UV –VIS, TGA, DTA, FTIR a pre meranie limitného viskozitného čísla.

3.3.1 *Príprava roztokov celulózy*

Pre štúdium viskozity boli použité nasledujúce vodné roztoky :

3%	karboxymethylcelulóza – typ 7L v 0,1M NaCl
3%	karboxymethylcelulóza – typ 7L2C v 0,1M NaCl
3%	karboxymethylcelulóza – typ 7M31C v 0,1M NaCl
3%	karboxymethylcelulóza – typ 9M31C v 0,1M NaCl
1,5%	karboxymethylcelulóza – typ 7H4FX v 0,1M NaCl

Pre štúdium UV – VIS boli použité vodné roztoky o nižšej koncentrácii, pretože ich viskozita bola vysoká a dochádzalo k problémom s naplňaním kviet :

1,5 %	karboxymethylcelulóza – typ 7L
1,5 %	karboxymethylcelulóza – typ 7L2C
1 %	karboxymethylcelulóza – typ 7M31C
0,5 %	karboxymethylcelulóza – typ 9M31C
0,5 %	karboxymethylcelulóza – typ 7H4FX

Vodné roztoky boli pripravené nasledujúcim spôsobom: do kádinky sme si navážili hmotnostný podiel prášku voči rozpúšťadlu (voda) a nechali sme za sústavného miešania a zahrievania pri konštantnej teplote 40°C rozpúšťať pokiaľ sa prášok nerozpustil – (približne 2 hodiny pre CMC - 7L, 7L2C a 4 hodiny pre CMC – 7M31C, 9M31C a 7H4FX.

Napríklad pre prípravu 1,5 % roztoku CMC – 7L bolo navážené 1,5 g prášku, ktorý sme doliali destilovanou vodou na 100 ml a nechali rozpúšťať pri 40°C po dobu 2 hodín za sústavného miešania.

3.3.2 *Príprava klinových filmov pre interferometrické meranie difúzie*

Pre meranie difúzie bol použitý klinový film vyrobený z 1,5 % roztoku CMC – 7L pripravený podľa návodu uvedeného v bode 3.2.1. Filmy nemohli byť pripravené z povodných 3% roztokov, pretože ich hrúbka nevyhovovala podmienkam vytvoreným pre štúdium tvorby PNV, a preto sme volili nižšie koncentrácie 1,5 % až 0,5 %. Klínový film bol pripravený nasledovne – do polystyrénovej nádoby tvaru štvorca o dĺžke hrany 21,5 cm a výške nádoby 5 cm, podloženej na jednej strane pod uhlom 10° sme naliali 100 ml 1,5 % roztoku CMC- 7L. Pripravený systém sa nechal sušiť vo vákuovej sušiarňi tri, štyri dni. Rovnakým spôsobom sme pripravili klínové filmy pre rôzne typy CMC.

3.3.3 *Príprava filmov pre ostatné merania*

Pre meranie FTIR, DTG a DTA boli použité filmy, ktoré sa pripravovali odlievaním do Petriho misiek. Film bol pripravený nasledovne: pripravil sa roztok o potrebnej koncentrácii, potom sme naliali 20 ml roztoku do Petriho misky a nechali sušiť vo vákuovej sušiarňi tri dni.

3.4 *Termogravimetria (TGA)*

Termogravimetrická analýza alebo skratene termogravimetria (TG alebo TGA) je termická analýza, ktorá kvantitatívne sleduje zmenu hmotnosti (prírastok, úbytok) vzorky. Pri statickom usporiadaní sa posudzuje okamžitá hmotnosť w v závislosti na čase t pri konštantnej teplote (izotermná technika): $w = f(t)$, $T = \text{konštanta}$. Problém, ktorý môže aj nedefinované ovplyvniť analýzu, je počiatočné zahriatie vzorky na pracovnú teplotu, a otázka, do akej miery sa pri zahrievaní na izotermnú teplotu zmenia vlastnosti študovanej vzorky.

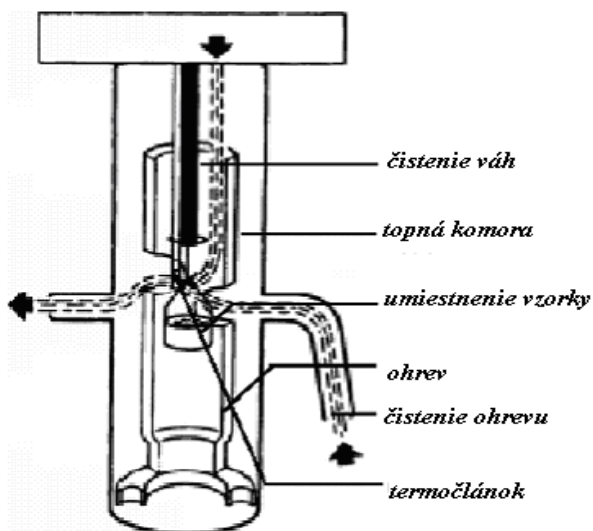
Termogravimetriou sa väčšinou označuje dynamický proces, kedy sa zaznamenáva hmotnosť vzorky w v závislosti na programovanom raste teploty $w = f(t)$. Teplota T je u väčšiny dostupných komerčných prístrojov lineárnou funkciou času

$$dT/dt = \emptyset \quad (54)$$

takže

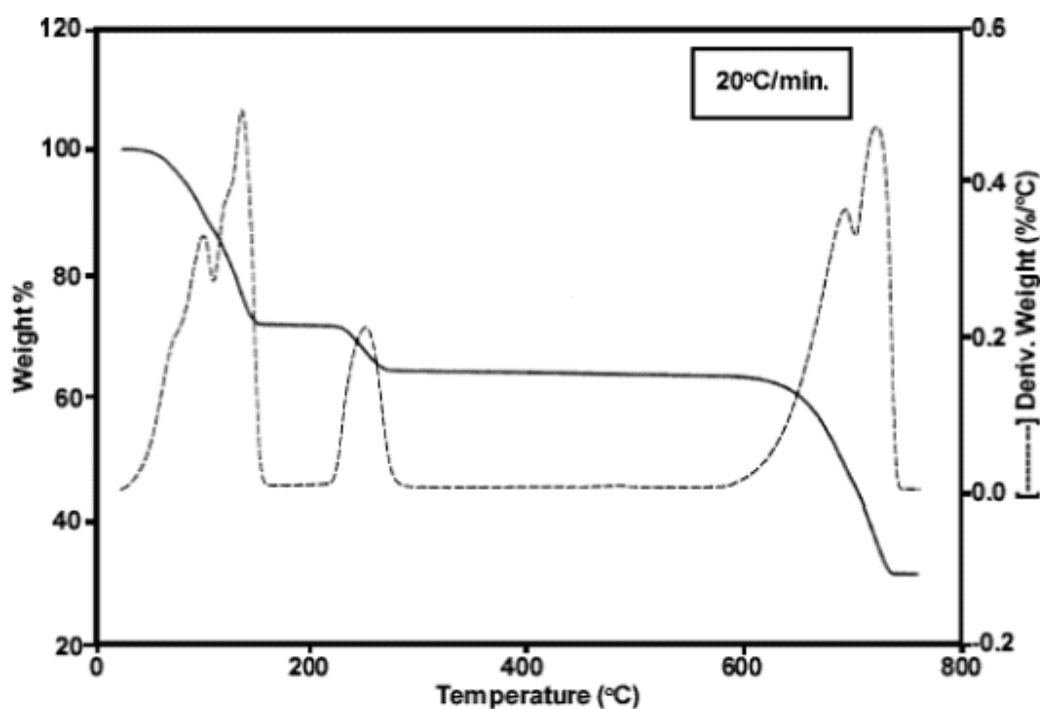
$$T = T_0 + \emptyset \cdot t \quad (55)$$

kde T_0 je počiatočná teplota vzorky, resp. merania. V súčasnej dobe existujú aj prístroje s možnosťou periodickej zmeny rýchlosti ohrevu, teda analógie TMDSC, ktoré môžeme označiť ako TMTGA. Prístroje pre TGA, tzv. termováhy, sú veľmi presné váhy v súčasnej dobe založené na kompenzačnom princípe – zmena hmotnosti vzorky je vyrovnávaná elektromagneticky a tak aj ľahko zaznamenávaná. Konštrukčné usporiadanie termováh môže byť v princípe dvojakého typu, horizontálne alebo vertikálne (častejšie). Každé má svoje výhody aj konštrukčné komplikácie. Konštrukcia prístroja musí umožňovať prácu pod definovanou atmosférou. Príklad konštrukcie TGA popisuje obr.11.



Obr. 11: Schéma TGA aparatury

Výsledkom merania je termogravimetrická krivka, ktorá uvádza okamžitú hmotnosť vzorky v závislosti na teplote a čase. Tvar krivky je ovplyvnený rýchlosťou ohrievania. Čím vyššia je rýchlosť ohrevu, tým užší je teplotný interval, v ktorom prebieha zmena hmotnosti. Vysoká rýchlosť ohrevu však môže viesť k opomenutiu malých zmien na krivke, ktoré môžu mať pre charakterizáciu daného materiálu značný význam. Niektoré prístroje zaznamenávajú vedľa termogravimetrickej krivky tiež jej prvú deriváciu (DTG), ktorá umožní lepšie rozlíšenie jednotlivých procesov.



Obr. 12: Příklad TG krivka a jej derivácie

Termogravimetrické meranie ovplyvňuje množstvo faktorov plynúcich z konštrukcie prístroja a z konštrukčného materiálu, z prevedenia experimentu (rýchlosť ohrevu, prenos tepla, atmosféra reakčného priestoru a prúdenia plynu, spôsob merania teploty atd.), z fyzikálnych a chemických vlastností vzorky (hmotnosť, veľkosť a geometria častíc, spôsob úpravy a histórie materiálu).

Metóda je najčastejšie využívaná ku kvalitatívnemu meraniu. Možnosti použitia TGA sú rozsiahle v prípadoch, kedy substancia uvoľňuje alebo viaže plynne látky. Teplotné zmeny hmotnosti získané TGA možno využiť k identifikácii polymérov, kopolymerov a ich zmesí, k posudzovaniu ich termickej a oxidačnej stability, k určeniu vplyvu aditív.

Každý polymér či vlákno má charakteristický priebeh termogramu pri rovnakej rýchlosti ohrevu v atmosfére a prietoku plynu a pri pokiaľ možno rovnakej geometrii aj množstve vzorky. Charakteristická je aj počiatočná teplota rozkladu. Zloženie kopolymerov a zmesí. Pomocou TGA môžeme usudzovať v priaznivých prípadoch na zloženie kopolymerov. Táto metóda je úspešná, ak majú jednotlivé zložky kopolyméru či zmesi rozdielne teploty

degradácie, prípadne ak odštiepuje niektorý z komonomérov kvantitatívne určitú funkčnú skupinu pri termickom namáhaní [27].

3.5 *Diferenčná termická analýza (DTA)*

Diferenčná termická analýza (DTA) je dynamická tepelne analytická metóda, pri ktorej sa sledujú teplotné efekty skúmanej vzorky. Toto je spojené s jej fyzikálnymi alebo chemickými zmenami pri plynulom, lineárnom ohreve alebo ochladzovaní vzorky. Touto metódou sa merajú teplotné rozdiely medzi skúmanou a porovnávacou (indiferentnou) vzorkou, vznikajúcimi pri ich súčasnom ohreve, ktorý je lineárnou funkciou času. Zatiaľ čo teplota porovnávacej vzorky sleduje zvolený teplotný program, teplota skúmanej vzorky podlieha zmenám, ktoré sú obrazom fyzikálnych a chemických premien, ktoré v nej prebiehajú.

Grafický záznam závislosti rozdielu teplôt oboch vzoriek na lineárne rastúcej alebo klesajúcej teplote systému vykazuje potom ostré zníženie alebo zvýšenie sledovaných teplotných rozdielov podľa toho, či sa pri prebiehajúcej premene spotrebováva alebo uvoľňuje teplo.

Metóda je teda založená na meraní teplotných rozdielov medzi skutočnou teplotou skúmanej vzorky a teplotou definovanou zvoleným teplotným programom. Touto metódou môžeme zaznamenať všetky fyzikálne alebo chemické zmeny hmoty, sprevádzané zmenou entalpie, ktorá sa prejavuje zmenou endotermnou alebo exotermnou. Môžu to byť fázové premeny prvého a druhého stupňa a aj chemické reakcie rozneho typu.

Prax termickej analýzy ukázala, že z teplotného efektu nemôžeme vyvodiť nič o druhej prebiehajúcej premene ani o tom, či ide o fázovú premenu alebo o chemickú reakciu a či táto zmena prebieha v jednom alebo niekoľkých stupňoch. Druh a mechanizmus zaregistrované premeny možno analyzovať len ďalšími fyzikálne- chemickými metódami.

Metóda má úzky vzťah k metóde kalorimetrickej. Rozdiel je však v tom, že pri kalorimetrickej metóde sa tepelné zafarbenie sledovanej zmeny, prebiehajúcej pri určitej teplote, určuje zo statických podmienok, kdežto pri metóde DTA ide o podmienky dynamické. Je tiež potrebné upozorniť na to, že pokiaľ ide o dosiahnutie súladu medzi skutočnou teplotou ohrievanej vzorky a teplotou naprogramovanou, je medzi metódou DTA a ostatnými

termoanalytickými metódami zásadný rozdiel. Zatiaľ čo napr. u termogravimetrie alebo dilatometrie sledujeme danú vlastnosť hmoty (hmotnosť, objem apod.) v závislosti na teplote, ktorej presné meranie je v súlade so zvoleným teplotným programom, je podmienkou správneho merania, u DTA je vznik teplotného rozdielu medzi teplotou skúmanej vzorky a teplotného programu (teda referenčnej vzorky) podstatnou podmienkou pre vznik meraného teplotného efektu.

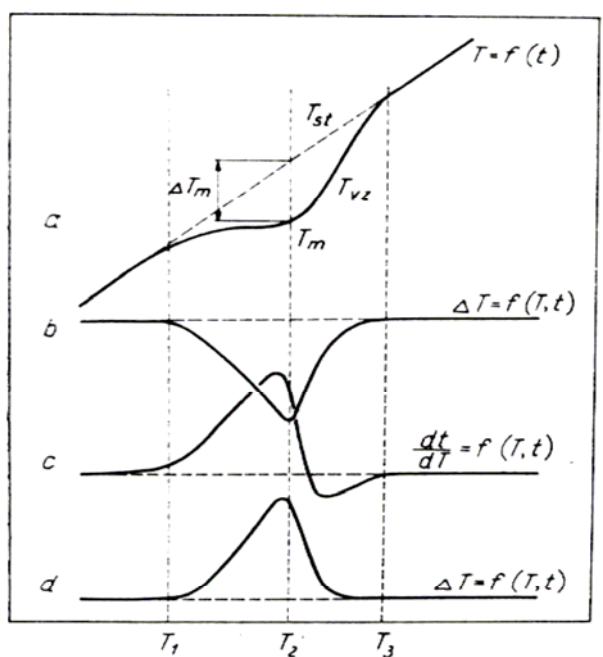
U metódy DTA sa stáva teplota vzorky v priebehu reakcie v zásade nekontrolovateľnou a teplotný efekt nevykazuje definovanú závislosť na stupni premeny. To do značnej miery neuľahčuje vyhodnocovanie kinetických dát z DTA kriviek.

Vznik metódy DTA je spojený s objavom termoelektrického článku, ktorý uľahčuje presné meranie teploty. V roku 1878 Le Chatelier použil termoelektrických článkov a fotografickej registrácie ku štúdiu minerálnych látok pri ohreve tak, že sledoval priamo teplotu vzorky pri jej ohrievaní a ochladzovaní. O zdokonalenie tejto metódy sa zaslúžil predovšetkým Roberts-Austen, ktorý ju poprvý krát modifikoval na metódu diferenciálnu.

DTA je metóda dynamická a nedochádza pri nej k ustáleniu rovnovážnych podmienok, takže ani teploty premien a reakcií touto cestou zistené, nemusia odpovedať termodynamickým rovnovážnym teplotám. Poloha jednotlivých teplotných efektov na teplotnej ose je za daných experimentálnych podmienok charakteristická pre sledovanú látku a môže slúžiť k ich identifikácii.

Energetické zmeny, ku ktorým dochádza pri ohreve alebo ochladzovaní vzorky, možno merať rôznymi metódami, líšiacimi sa od seba spôsobom, ktorým sa zaznamenáva teplota vzorku. Najčastejšie používané metódy sú:

- Priamy záznam krivky ohrevu a ochladzovania: spočíva v priamom meraní a zápise teploty vzorky, ktorá je vystavená plynulému ohrevu alebo ochladzovaniu pri známom lineárnom teplotnom programe. Ako plyní z obr. 12 je táto teplota funkciou času $T = f(t)$ a do okamžiku, kedy sledovaná vzorka nepodlieha zmene, má uvedená krivka tvar priamky. Jej smernica odpovedá rýchlosti ohrevu a je konštantná $\{ f'(t) = \text{konstanta} \}$. V okamžiku, kedy dochádza vo vzťahu ku zmene sprevádzanej exotermným alebo endotermným efektom, sa tvar krivky mení a smernica dotčnice nadobúda odlišné hodnoty.



Obr. 13: Krivky získané základnými metodami
termickej analýzy

- a) Krivka priameho ohrevu $T = f(t)$
- b) Derivovaná krivka priameho ohrevu
- c) Inverzná krivka rýchlosti ohrevu
- d) Diferenčná termická krivka

kde

T_1 je teplota počiatku efektu

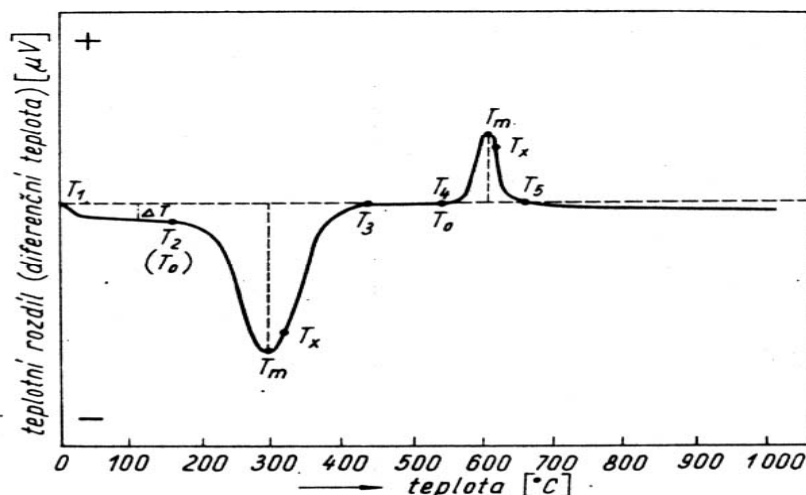
T_2 je maximálna teplotná diferencia

T_3 je teplotná diferencia s nulovou líniou

- Záznam inverznej krivky rýchlosti: spočíva v zázname času potrebného pre vzrast alebo pokles teploty vzorku o stály prírastok teploty napr. o 1 K. Krivka je daná vzťahom $dt/dT = f(T, t)$.
- Záznam diferenčne termické krivky: spočíva v plynulej registrácii rozdielu teplôt skúmaného systému a tepelne inertného (referenčného) systému. Experimentálny postup spočíva v ohrievaní alebo ochladzovaní oboch vzoriek súčasne za rovnakých podmienok, pri súčasnom plynulom zaznamenávaní teplotného rozdielu medzi oboma vzorkami a teplotou okolia systému.

Každá chemická reakcia alebo fyzikálna zmena môže vytvoriť na krivke DTA teplotný efekt nazývaný pík, z ktorého je možné za vhodných podmienok usudzovať na teplotu prebiehajúcej premeny, na jej reakčné teplo aj na rýchlosť prebiehajúceho procesu. Odvodenie charakteristík pre vyhodnocovanie krivky DTA je zrejmé z obr. 14, kde je schématicky znázornená idealizovaná krivka DTA. Od počiatočnej teploty T_1 až do teploty T_2 nedochádza k reakcii. Rozdiel teplôt oboch termoelektrických článkov (ΔT) je pri tom nulový. V okamžiku T_2 je rýchlosť reakcie, ktorá nastala už pred touto teplotou, tak veľká, že sa začína prejavovať endotermným efektom, ktorý dosahuje maximálneho rozdielu ($-\Delta T_{\max}$) v bode T_m . Tento bod nie je z hľadiska fyzikálne chemického významný, pretože jeho poloha na teplotnej ose závisí na teplotnej vodivosti vzorky, na rýchlosti, akou je v dôsledku prebiehajúcej premeny teplo absorbované, a na celkovom usporiadaní nosiča vzorky.

Reakcia prebieha ďalej až k bodu T_x , v bode T_3 vzorka dosiahla opäť rovnakej teploty ako inertný materiál ($\Delta T = 0$). Obdobným spôsobom možno vyhodnotiť aj nasledujúci exotermný efekt. Touto analýzou krivky DTA môžeme pomerne ľahko získať základnú predstavu o kvalite a kvantite sledovaného deja.



Obr. 14: Modelová krivka DTA (idealizovaná)

T_1 je teplota počiatku záznamu, T_2 charakterizuje teplotu počiatku odklonu krivky od nulovej línie, T_m je teplota piku (maximum alebo minimum efektu), T_x je teplota ukončenia premeny, T_3 je teplota návratu k nulové línii a T_4 je charakteristická teplota počiatku exotermického procesu.

3.5.1 Teoretické základy metódy DTA

Teoretické riešenie vzťahov pre procesy prebiehajúce pri diferenčnej termickej analýze (DTA) neexistuje. Analyticky možno získať len približné vzťahy, ktoré vyjadrujú niektoré zákonitosti termogramu. Aj takéto vzťahy sú užitočné, pretože umožňujú vyjadriť závislosti medzi rôznymi experimentálnymi faktormi a charakteristikami termogramov.

Všetky teoretické úvahy rieši vzťah plochy efektu k parametrom vzorky a použitého experimentálneho usporiadania. Sledované fyzikálne a chemické javy sú vysvetľované na základe matematickej teórie prenosu tepla a transportu hmoty (difúzie). Obidva tieto mechanizmy transportu sú neoddeliteľne spojené a zúčastňujú sa podstatne ako na tepelnej kinetike určenej mechanizmom a rýchlosťou prenosu tepla, tak na reakčnej kinetike. U tuhých látok prevláda mechanizmus prenosu tepla vedením, ktorého sa tiež u väčšiny odvodených teoretických rovníc pre krivku DTA používa. Avšak v komplexných systémoch s množstvom fázových rozhraní a v systémoch obsahujúce tuhé látky v práškovej alebo vláknaťnej forme, ako

je tomu pri DTA väčšinou, je mechanizmus prenosu tepla zložitejší, môže prebiehať komplikovanejšie a neodpovedá niektorým zjednodušeniam, zavedených do matematického riešenia krivky. Matematické vyhodnotenie krivky súvisiace priamo s použitým konštrukčným riešením a zavedenie konštrukčného riešenia a zavedenie zjednodušenia, hlavne pokiaľ ide o otázky tepelného prenosu, nemajú univerzálnu platnosť. Vychádzajú obvykle zo zjednodušujúceho predpokladu, že prenos tepla sa deje konvekciou, že fyzikálne konštanty vzorku (napr. difuzivita) sa nemení a rýchlosť ohrevu je lineárna.

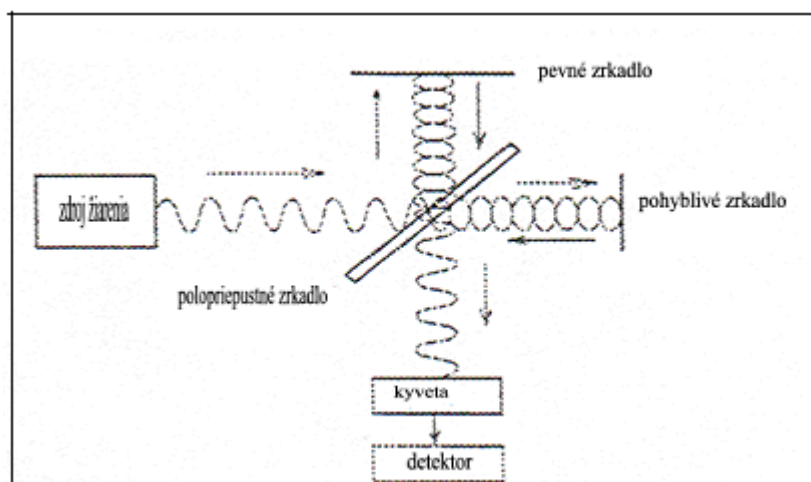
Požiadavka konvekčného prenosu tepla je prakticky riešený používaním nosiča vzorky v tvare kompaktného bloku s dvomi alebo viac otvormi, v ktorých je umiestnená vzorka a štandard. [27]

3.6 FTIR

Infračervená spektroskopia je analytická technika určená predovšetkým pre identifikáciu a štruktúrnú charakterizáciu organických zlúčenín a tiež pre stanovenie anorganických látok. Táto technika meria pohltenie infračerveného žiarenia o rôznej vlnovej dĺžke analyzovaným materiálom. Infračerveným žiarením je elektromagnetické žiarenie v rozsahu vlnových dĺžok 0,78 – 1000 mm, čo odpovedá rozsahu vlnočtov $12800 - 10 \text{ cm}^{-1}$. Celá oblasť býva rozdelená na blízku ($13000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$), strednú ($4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$) a vzdialenú infračervenú oblasť ($200 - 10 \text{ cm}^{-1}$), pričom najpoužívanější je stredná oblasť. Princípom metódy je absorpcia infračerveného žiarenia pri prechode vzorkou, pri ktorej dochádza k zmenám rotačne vibračných energetických stavov molekuly v závislosti na zmenách dipólového momentu molekuly. Analytickým výstupom je infračervené spektrum, ktoré je grafickým zobrazením funkčnej závislosti energie, väčšinou vyjadrenej v percentách transmitancie (T) alebo jednotkách absorbancie (A) na vlnovej dĺžke dopadajúceho žiarenia. Transmitancia (priepustnosť) je definovaná ako pomer intenzity žiarenia, ktoré prešlo vzorkou (I), k intenzite žiarenia vychádzajúceho zo zdroja (I_0). Absorbancia je definovaná ako dekadický logaritmus I/I_0 . Závislosť energie na vlnovej dĺžke je logaritmická, preto sa používa vlnočet, ktorý je definovaný ako prevrátená hodnota vlnovej dĺžky a teda uvedená závislosť energie na vlnočte bude funkciou lineárnou. Absorpčné pásy, ktoré majú vrcholy v intervale $4000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ sú vhodné pre identifikáciu funkčných skupín (napr. -OH , C=O , N-H , CH_3 aj.). Pásy v oblasti $1500 - 400 \text{ cm}^{-1}$ sú nazývané oblasťou „otisku palca“ (fingerprint region). Pomocou „Search programov“ a digitalizovaných knižníc infračervených spektier je možno identifikovať neznámu analyzovanú látku. V súčasnej dobe sa objavujú softwary, ktoré umožňujú simulovať infračervené spektrum organických molekúl.

Infračervená spektroskopia je používaná k identifikácii chemickej štruktúry látok už od tridsiatych rokov 20. storočia. Avšak spektrometry pracujúce na princípe rozkladu svetla (disperzné spektrometre) neumožňovali analýzu silno absorbujúcich matric. Analýza pevných vzoriek bola väčšinou obmedzená na práškové materiály, ktoré boli merané vo forme zmesi s halogenidmi alkalických kovov lisované do tenkých tabliet, alebo metódou kapilárnej vrstvy, suspenzie prášku v ľahkom alifatickom oleji medzi okienkami z monokryštálov halogenidov alkalických kovov alebo kovov alkalických zemín. Kvapalné aj plynné vzorky boli možno merať v zásade bez obmedzení. S rozvojom výpočetnej

techniky v osemdesiatych rokoch 20. storočia dochádza k praktickému rozšíreniu infračervených spektrometrov s Fourierovou transformáciou (FTIR spektrometre). Jedná sa o prístroje pracujúce na princípe interferencie spektra, ktoré na rozdiel od disperzných prístrojov meria interferogram modulovaného zväzku žiarenia po prechode vzorkou. Tieto prístroje vyžadujú matematickú metódu Fourierovej transformácie, aby sme získali klasický spektrálny záznam. FTIR spektrometre vykazujú celú škálu výhod. Pri meraní dopadá na detektor vždy celý zväzok žiarenia. Také usporiadanie umožňuje aj experimenty, pri ktorých dochádza k veľkým energetickým stratám, tj. meranie silno absorbujúcich vzoriek alebo meranie s nástavcami pre analýzu pevných či kvapalných vzoriek v odrazenom svetle - reflektančná infračervená spektroskopia. Rozvoj FTIR spektrometrie umožnil aj rozvoj infračervenej mikroskopie.



Obr. 15: Schéma FTIR spektrometru

3.6.1 Výber techniky a príprava vzoriek pre FTIR merania

Pevné vzorky

- Vzorky rozpustné v tradične používaných rozpúšťadlách (CHCl_3 , CCl_4) sú merané vo forme v bežných kyvetách určených pre kvapalné vzorky
- Je možné tiež pripraviť tenký film vzorky jeho rozpustením v určitom rozpúšťadle, ktoré necháme odpariť a potom môžeme zmerať infračervené spektrum vzorky. Niektorí autori používajú túto techniku aj pre meranie látok rozpustných vo vode. Ako okienko používajú napr. ZnSe , Si alebo AgCl . Pre kvantitatívnu analýzu môže

byť pri tejto technike použiť aj vnútorný štandard (napr. KSCN). Ten však musí byť homogénne rozptýlený vo vzorky, nesmie reagovať s analyzovanou vzorkou.

- Pevné vzorky bývajú pomleté v malom vibračnom mlynčeku s KBr. Tento výsledný homogénny prášok je potom zlisovať do tenkej tablety, ktorá je ďalej analyzovaná.
- Ďalšou variantou je tzv. nujolová technika, v ktorej je prášková vzorka homogenizovaná s malým množstvom parafrínového oleja a výsledná suspenzia je potom meraná medzi dvomi KBr alebo NaCl okienkami vo forme tenkej vrstvy. Vzhľadom k tomu, že parafrínový olej silno absorbuje v oblasti valenčných a deformačných vibrácií C-H väzieb, je meranie v Nujolu dopĺňované meraním v oleji Fluorolube, ktorý je polymérom $-(CF_2-CFCl)-$. Nevýhodou tejto techniky je obtiažne dosiahnutie rovnakej vrstvy a technika teda nie je vhodná pre kvantitatívnu analýzu.
- Ďalšou možnosťou je použitie reflektančných techník. Priehľadné tenké filmy, povrchové laky, fólie na lesklom kovovom podklade a rovné tenké výbrusy a leštené vzorky možno merať zrkadlovou odraznosťou, známou pod názvom zrkadlová (spekulárna) reflektancia.

Oproti tomu pre vzorky s nerovným a nepravidelným povrchom alebo práškové látky je výhodné použitie difúznej reflektancie, ktorá je známa ako diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFT). Oproti spekulárnej reflektancii je meraná difúzne rozptýlená zložka žiarenia. Ak je analyzovaná látka nerozpustná v bežne používaných rozpúšťadlách a nie je z nej možné pripraviť tenkú fóliu alebo práškovú vzorku, je k dispozícii zaujímavá DRIFT technika, ktorá spočíva v adjustácii vzorky na papierový kotúčik obsahujúci na povrchu práškový karbid kremíku. Vzorka je jednoducho „nabrúsená“ na brusnú vrstvu a výsledná vrstva je meraná pomocou DRIFT techniky. Infračervené spektrum SiC je možné digitálne odčítať [28].

3.7 Absorpcia v UV - VIS

Absorpčná spektroskopia v ultrafialovej oblasti (UV – VIS), je vedná disciplína, ktorá skúma interakcie látky s elektromagnetickým žiarením v obore energií 150- 650 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, (t.j. 800-180 nm). Táto oblasť spektra sa člení na ďalekú UV, blízku UV a

viditeľnú oblasť. Absorpcia žiarenia v UV- VIS oblasti je spojená s prechodom molekuly zo základného do elektrónovo excitovaného stavu. UV – VIS absorpčné spektrum teda odráža elektrónovú štruktúru molekuly. Poloha absorpčného signálu sa v UV- VIS spektroskopii charakterizuje vlnovou dĺžkou λ (udáva sa v nm) absorbovaného žiarenia. Pre energiu absorbovaného žiarenia platí:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (56)$$

kde h je Planckova konštanta, c rýchlosť svetla.

Intenzita absorpcie sa charakterizuje transmitanciou T

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad (57)$$

alebo častejšie absorbanciou A (táto veličina sa tiež niekedy nazýva optická hustota)

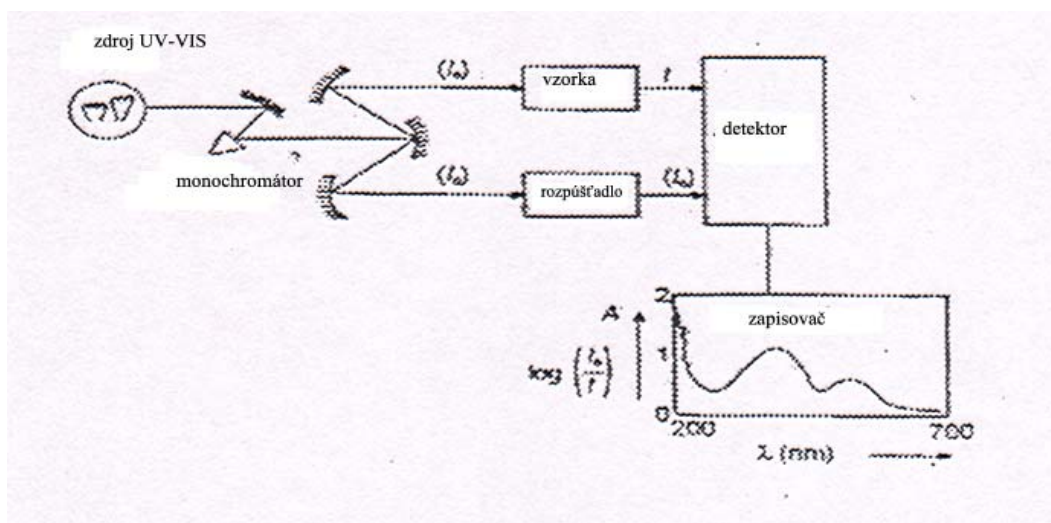
$$A = \log \frac{\Phi_0}{\Phi} = -\log T = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (58)$$

kde Φ_0 a Φ je žiarivý tok dopadajúci a prechádzajúci vzorkou. Druhá časť rovnice, vyjadrujúca vzťah medzi koncentráciou látky vo vzorke a absorbanciou , sa nazýva Lambert- Beerov zákon, ε je molárny absorpčný koeficient (tiež extikčný), ktorého jednotka v SI sústave je $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, c je koncentrácia absorbujúcej látky vo vzorke a d je optická hrúbka vzorky.

Elektróny v základnom stave molekuly sa v prvom priblížení môžu rozdeliť na tri základné typy:

1. vnútorné elektróny, ktoré sa nachádzajú na podvalenčných hladinách atómov molekuly. Tieto elektróny majú malý vplyv na chemickú väzbu a môžeme ich považovať za elektróny na atómových orbitaloch atómov,

2. elektróny valenčných hladín atómov, ktoré sa nachádzajú na molekulových orbitaloch delokalizovaných cez viac atómov molekuly. Tieto elektróny sa zúčastňujú na tvorbe chemických väzieb (tzv. σ , π elektróny),
3. elektróny valenčných hladín atómov, ktoré v molekule vytvárajú voľné elektrónové páry. Sú umiestnené na molekulových orbitaloch lokalizovaných na jednotlivých atómoch molekuly (väzobné, n elektróny).



Obr. 16: Schéma UV – VIS spektrometru

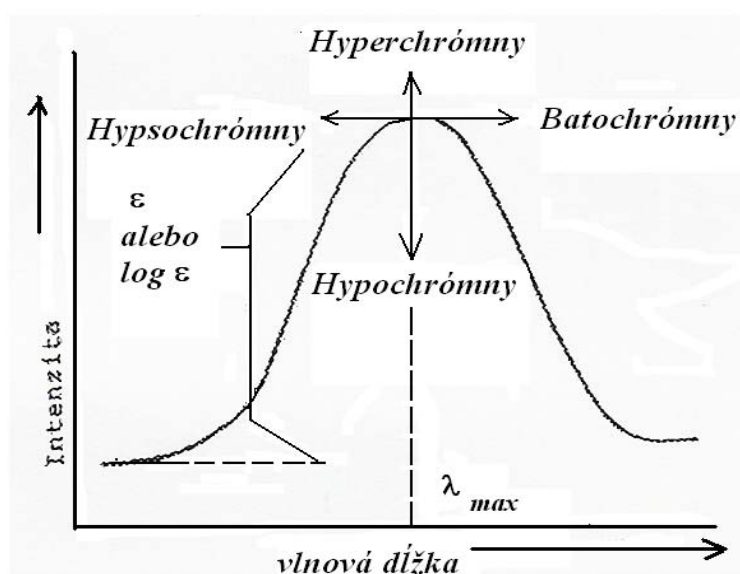
Systém σ , π a n molekulových orbitalov organických zlúčenín dopĺňujú antivazobné σ^* , π^* molekulové orbitály, v základnom stave neobsadené. Úroveň energie molekulových orbitalov všeobecne stúpa v poradí :

$$\sigma < \pi < n < \pi^* < \sigma^*$$

Pri zmene štruktúry molekuly alebo zmenou vonkajších podmienok (napr. zmenou rozpúšťadla, chemickou reakciou a podobne) sa môže jej absorpčné spektrum meniť

Bola zavedená následná klasifikácia:

- batochrómny posuv (červený posuv) – posuv polohy absorpčného pásu do oblastí vyšších vlnových dĺžok,
- hypsochrómny posuv (modrý posuv) – posuv polohy do absorpčného pásu do oblasti menších vlnových dĺžok,
- hyperchrómny efekt – zvýšenie intenzity absorpcie
- hypochrómny efekt - zníženie intenzity absorpcie



Obr. 17: Posuvy absorpčných pásiem

Elektrónové absorpčné spektrá organických látok sa na základe elektrónových prechodov klasifikujú nasledovne:

1. prechody medzi väzobnými a antivazobnými molekulovými orbitalmi, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ prechody, ktoré sú pomerne intenzívne a ležia vo vákuovej oblasti vlnových dĺžok 120 až 200 nm a sú to jediné prechody, ktoré sú tiež pomerne intenzívne a ležia v UV oblasti. Tieto prechody sú charakteristické pomerne vysokou hodnotou molárneho extinkčného koeficientu rádovo 10^2 až $10^4 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$,

2. prechody typu $n \rightarrow \sigma^*$ (ďaleká UV oblasť) a $n \rightarrow \pi^*$ (blízka UV a viditeľná oblasť). Intenzita absorpcie žiarenia pri týchto prechodoch je pomerne nízka, obvykle ε je v rozmedzí $10 - 100 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. Prvé pozorujeme u nasýtených zlúčenín s voľnými elektrónovými párami, druhé u nenasýtených zlúčenín s voľnými elektrónovými párami,
3. prechody spojené s prenosom elektrónu na hladinu s vyšším kvantovým číslom, tzv. Rydbergove prechody. Tieto sa nachádzajú v ďalekej UV oblasti,
4. CT – prechody (tzv. charge transfer prechody) alebo prechody s prenosom náboja medzi donorovou a akceptorovou molekulou. Tieto CT- absorpčné pásy ležia obvykle v blízkej UV a viditeľnej oblasti.

V UV – VIS spektroskopii organických molekúl sú najpočetnejšie $\pi \rightarrow \pi^*$ a $n \rightarrow \pi^*$ prechody, vzácnejšie potom CT a $n \rightarrow \sigma^*$ [29].

3.8 Metódy a podmienky vyhodnocovania výsledkov

3.8.1 Meranie viskozity a určenie limitného viskozitného čísla

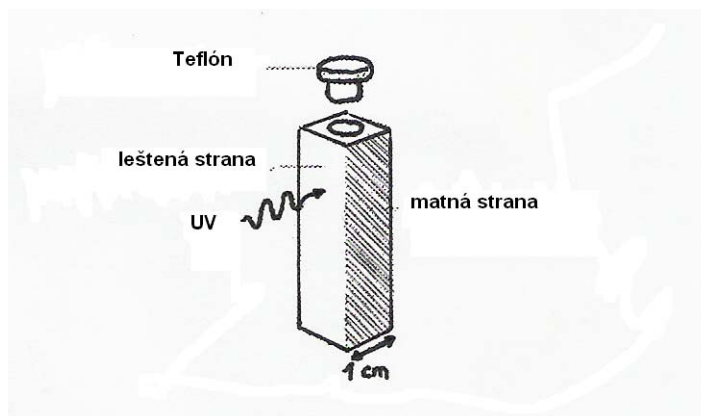
Viskozitu síce nemôžeme merať priamo, pretože meriame odozvu materiálu na pôsobiacu silu, ale to neznižuje jej význam a potrebnosť určenia tejto veličiny. Požívajú sa rôzne metódy od merania dráhy stekajúcej kvapky za čas, cez meranie doby výtoku z merných pohárikov a cez guľčkové viskozimetre až po najmodernejšie automatické kapilárne viskozimetre. Ich použitie je však značne obmedzené, pretože merajú spoľahlivo len viskozitu newtonských kvapalín. Viskozita newtonských kvapalín nezávisí na šmykovej rýchlosti. V ostatných prípadoch sa viskozita mení v závislosti na šmykovej rýchlosti, prípadne aj čase. K meraniu viskozít kvapalín s presnosťou 1% sa používajú prietokové kapilárne viskozimetre v temperačnej lázni.

Pre meranie viskozity sme používali Ubbelohdeho viskozimetre, ktoré merajú rýchlosti prietokových časov resp.dobu výtoku. Pre roztoky CMC – 7L a CMC – 7L2C, pripravených na meranie viskozity bol použitý viskozimeter typu U Ia s priemerom kapiláry 0,836 mm a pre CMC – 7M31C, CMC – 9M31C a 7H4FX to bol viskozimeter

typu U IIa s priemerom kapiláry 1,48 mm. Kapilára musela byť zvolená s ohľadom na minimálnu dobu prietoku, ktorá bola 120 s. Prietokové doby boli merané pri teplote 20°C. Pre výpočet molekulovej hmotnosti bola použitá Mark- Houwinkova rovnica (51) a konštanty pre výpočet limitného viskozitného čísla boli zistené z literatúry pre $K = 0,122 \text{ ml.mol.g}^{-2}$ a pre $a = 0,71$. Výsledky merania sú uvedené v prílohe P5, P6.

3.8.2 Meranie UV–VIS spektra

Pre meranie UV- VIS boli pripravené vzorky viz.3.1. Tieto roztoky boli merané v kremíkových kyvetách v rozsahu vlnových dĺžok 190 – 400nm. Štandardom pre porovnávanie a pre meranie tzv. baseliny boli ich rozpúšťadlá (v našom prípade voda).



Obr. 18: Štandardná kremiková kyveta
pre meranie UV- VIS

3.8.3 Meranie FTIR, DTA a DTG

Pre tieto metódy boli použité vzorky z Petriho misiek pripravené podľa bodu 3.3. Pre meranie DTA a DTG bola potrebná navážka v rozmedzí 5 – 7 mg. Meranie prebiehalo v inej atmosfére dusíka, v teplotnom rozmedzí od 40°C do 600°C a interval ohrevu bol 10K/ min.

3.8.4 Meranie interferometrických záznamov

Pre meranie sa použili klinové filmy pripravené podľa bodu 3.2, ktoré sa nastrihali na tenké pásiky o približných rozmeroch 5x10 mm. Takto pripravený pásik filmu sa vložil medzi dve hliníkom poprášené sklička. Záznam interferenčných čiar bol získaný pomocou digitálneho fotoaparátu NIKON Coolpix 4500, pripevneného na mikroskop s 30 násobným zväčšením, ktorý je súčasťou interferometrického mikrodifúzneho zariadenia. Meranie prebiehalo pri teplotách: 25, 30, 35, 40, 45, 50°C a na rovnakú teplotu bola temporovaná aj voda, ktorá sa používala na zaliatie filmov. Záznamy napučanej vrstvičky boli fotené v čase 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 300, 360, 420, 480 a 540s.

DISKUSIA A VÝSLEDKY

Difúzny transport hmoty v sústave tuhý polymér – kvapalné rozpúšťadlo môže nastať charakter odvislý od konkrétnej termodynamickej situácie na fázovom rozhraní kvapalina/ tuhá fáza ako aj od pohybového stavu kooperujúcich segmentov reťazových molekúl. Výsledky štúdia procesu napučievania sodnej soli karboxymethylcelulózy vo vode ako konformačnom činidle sú determinované mimo už spomenutého aj disociačnou rovnováhou v okolí ionizačných centier reťazovej molekuly, to je $\text{-COO}^- \text{Na}^+$ skupiny. Zvyšovanie elektronegativity disperzného prostredia kvapalnej vody potlačuje ionizáciu čím zväčšujú repulziu rovnako nabitých karboxylových entít. Tvorba voľného objemu vhodného pre vakantný mechanizmus prestupu H_2O dovnútra tuhej vzorky závisí od pohyblivého stavu základných segmentov málo ohybnej molekuly polysacharidu ztuhenej medzi segmentálnymi β - glykozidickými väzbami. Dá sa preto predpokladať, že expanzná práca kĺbiek CMC bude pre tieto prípady nadobúdať nižších hodnôt v porovnaní s reťazovými molekulami substituovaných polyolefínov (PVAL, PVAC, PVC, ...). Výsledky štúdia získané v systéme CMC/ H_2O sú zhrnuté v prílohovej časti vo forme tabuliek a grafov z toho dôvodu, aby sa tieto mohli komplexnejšie zhodnotiť v prípade potreby. K tým výsledkom, ktoré majú špecifický význam bude zaujaté stanovisko v tejto časti. Experimentálne merania boli vykonané interferometrickou metódou postupom zavedeným autormi [18] resp. [22]. Na obr. je uvedené interferenčne optické pole fázového rozhrania CMC(s)/ $\text{H}_2\text{O}(l)$. Z obrázkov uvedených v prílohe 21- 37 je zrejmé, že koncentračné pole molekúl rozpúšťadla v povrchovej nabotnalej vrstvičke má v prvom priblížení tvar odpovedajúci podmienke zavedenej Matanom a Boltzmannom. Oddelenie fázovej fronty rozpúšťadla od tuhého polyméru je zreteľné a tým aj jednoznačné. Pre každé meranie bola odčítaná hrúbka najmenej dvakrát, pričom bol zohľadnený izotropný charakter povrchovej nabotnalej vrstvičky, aby sa zamedzilo, resp. obmedzil vplyv lokálnych štruktúrnych diskontinuí.

Je pochopiteľné, že s postupujúcim procesom inkorporácie rozpúšťadla do povrchovej vrstvy polyméru klesá fickovský charakter difúzneho procesu a začínajú sa prejavovať difúzne anomálie. Z tohoto dôvodu pre výpočet strednej hodnoty integrálneho koeficientu boli využité hodnoty počiatkových časových úsekov a z týchto pre časovú koordinátu $\tau = 300\text{s}$, bola za rozdielných teplotných podmienok odčítaná stredná hrúbka PNV, z ktorej jednoduchým spôsobom bola vypočítaná hodnota difúzneho koeficientu. Takto bolo možné na základe Arrheniovských výnosov

$$\ln \delta = f(1/T)$$

spočítať termodynamický parameter – aktivačnú energiu difúzneho procesu botnania a z podobného výnosu

$$\ln D = f(1/T)$$

aj aktivačnú energiu difúzneho procesu spojeného s napučiavaním a na základe ich rozdielu stanoviť hodnotu aktivačnej objemovej práce spojenej s napučiavaním odpovedajúcu hodnote člena $RA_{\delta,s}$ v empirickej rovnici uvedenej K. Ueberreiterom a F. Asmussenom. Pomocou neskôr zavedenej rovnice Lapčíkom a Valkom vypočítať hodnotu vnútorného tlaku P_i za predpokladu, že aktivačný objem $\Delta V^\#$ možno stotožniť s molárnym objemom H_2O . Možno teda na základe zanedbania druhých členov v rovnici:

$$RA_{\delta,s} = (P_i + P)(\Delta V_{D,s}^\# - \Delta V_s^\#) + (V_M / \beta) \sum_{j=0}^{\infty} (-1)^j [j! / (j+2)!] \left[(\Delta V_{D,s}^\# / V_M)^{j+2} - (\Delta V_s^\# / V_M)^{j+2} - (\Delta V_{zried}^\# / V_M) \right] \quad (59)$$

s dobrou aproximáciou a dobrou presnosťou predpokladať:

$$W_s \doteq RA_{\delta,s} \doteq P_i \Delta V_s^c; P_i \gg P, \Delta V_s^c \gg 0 \quad (60)$$

Na základe týchto predpokladov spočítané hodnoty tlakov sú uvedené v sumárnych tabuľkách (Tab. I – V).

D_0 ($m.s^{-2}$)	$\Delta H_{D,s}$ (J/mol)	RA_δ (J/mol)	ΔH_s (J/mol)	P_i (MPa)
$1,86 \cdot 10^{-7}$	9291,7	6252,5	3039,2	347,4

Tab. I. Difúzny koeficient, aktivačná entalpia, aktivačná práca a zdanlivý vnútorný tlak pre CMC- 7L

D_0 ($m.s^{-2}$)	$\Delta H_{D,s}$ (J/mol)	RA_δ (J/mol)	ΔH_s (J/mol)	P_i (MPa)
$7,35 \cdot 10^{-7}$	14281,8	7010,2	7271,6	389,5

Tab. II. Difúzny koeficient, aktivačná entalpia, aktivačná práca a zdanlivý vnútorný tlak pre CMC- 7L2C

D_0 ($m.s^{-2}$)	$\Delta H_{D,s}$ (J/mol)	RA_δ (J/mol)	ΔH_s (J/mol)	P_i (MPa)
$1,09 \cdot 10^{-5}$	22101,1	13087,9	9013,2	727,1

Tab. III. Difúzny koeficient, aktivačná entalpia, aktivačná práca a zdanlivý vnútorný tlak pre CMC- 7M31C

D_0 ($m.s^{-2}$)	$\Delta H_{D,s}$ (J/mol)	RA_δ (J/mol)	ΔH_s (J/mol)	P_i (MPa)
$7,7 \cdot 10^{-3}$	14290,9	14187,1	103,9	788,2

Tab. IV. Difúzny koeficient, aktivačná entalpia, aktivačná práca a zdanlivý vnútorný tlak pre CMC- 9M31C

D_0 ($m.s^{-2}$)	$\Delta H_{D,s}$ (J/mol)	RA_δ (J/mol)	ΔH_s (J/mol)	P_i (MPa)
$1,69 \cdot 10^{-6}$	17338,9	8564,3	8774,6	475,8

Tab. V. Difúzny koeficient, aktivačná entalpia, aktivačná práca a zdanlivý vnútorný tlak pre CMC- 7H4FX

Z nich je zrejmé, že hodnota aktivačnej entalpie difúzie spojennej s napučiavaním pre jednotlivé študované vzorky sa pohybuje v rozmedzí od 10 –22 kJ/ mol, zatiaľ čo aktivačná entalpia procesu botnania nadobúda približne polovičnej hodnoty. Hodnoty vnútorných tlakov P_i sa pohybujú rádovo od 300 do 800 MPa, čo dobre korešponduje s údajmi vnútorných tlakov asociatívnych kvapalín uvedených v [30] resp. [31].

Priložené UV- VIS spektrá CMC sa vyznačujú charakteristickým maximom 200 nm, čo odpovedá údajom uvedených v literatúre, rovnako ako aj FTIR spektrá skúmaných vzoriek CMC. Významný absorbný pás v oblasti 190 – 230 nm zodpovedá $\pi-\pi^*$ excitácii karbonylovej skupiny karboxylového chromofóru a nevýrazný pás okolo 280 nm prislúcha prechodom $n-\pi$ početných hydroxylových skupín v molekule CMC.

Krivky DTA a TGA skúmaných vzoriek CMC nevykazujú osobité zvláštnosti od tých popísaných v literatúre. V oblasti termogravimetrickej analýzy mierne klesajúce plató

od 100 do 260°C sa spojuje s postupnou liberalizáciou H₂O chemicky viazanej. Tomu zodpovedajú aj endotermy pri 290 – 301°C a 360 – 400°C na krivkách DTA.

ZÁVER

1. Bola študovaná kinetika tvorby PNV v systéme CMC/ H₂O metódou interferenčnej spektroskopie. Zistilo sa, pri zreteľnom rozlíšení vnútorného koncentračného poľa, že v tento proces v počiatočných časových okamžikoch má výrazne fickovský charakter.
2. Na základe časovej závislosti kvadrátu celkovej hrúbky PNV od času boli vypočítané stredné hodnoty integrálneho difúzneho koeficientu molekúl vody do povrchovej vrstvy CMC gélu.
3. Na základe teórie difúzneho procesu botnania polymérov boli z teplotných závislostí stanovené hodnoty aktivačných parametrov a to : aktivačnej entalpie spojennej s rozpúšťaním $\Delta H_d^\#$ a aktivačnej entalpie procesu napučievania $\Delta H_s^\#$ a z ich rozdielu vypočítaná hodnota aktivačnej objemovej práce pod účinkom vnútorného tlaku RA_δ
4. Pomocou rovnice interpretujúcej aktivačnú objemovú prácu ako účinok vnútorného tlaku boli za zjednodušujúceho predpokladu rovnosti aktivačného objemu a molárneho objemu H₂O vypočítané hodnoty vnútorných tlakov v CMC/ H₂O sústavách.
5. K dokompletizácii základnej charakteristiky študovaných polymérov boli namerané spektrá UV- VIS roztokov CMC v H₂O, ktoré nevykazujú špecifické zvláštnosti a odpovedajú údajom v základnej literatúre. Podobne aj infračervené spektrá FTIR filmov CMC odliatych z vodných roztokov vykazujú charakteristické prvky tejto makromolekuly.
6. Z kriviek DTA a TGA získaných štandardným postupom na vzorkách filmov študovaných polymérov je zrejmé, že tieto sú charakterizované vysokým stupňom čistoty zabezpečenej príslušným označením „ For scientific use only“ firmou producenta Hercules Inc.

ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV

- [1] KOMÁREK J., MRÁZEK J., ŠRÁMEK M.: *Deriváty celulózy*, STNL Praha, 1966
- [2] MACHÁČKOVÁ A., MRÁČEK A., LAPČÍK L. jr., KUBÍČEK P., TOMEČEK P., LAPČÍK L.: *Cellulosics the most effective products of the solar energy storage*, *J.Polymer Sci.*, 2004
- [3] RYBNÍKÁŘ F.: *Makromolekulární chemie II*, Vysoké učení technické v Brně, Brno 1985
- [4] *Celulóza*: otvorená encyklopédia [on-line] [2005-04-21] dostupný z webu:
<http://encyklopedie.biom.cz/wiki/index.php/Celul%C3%B3za>
- [5] *Polysacharidy*: referáty [on-line] [2005-04-21] dostupný z webu:
<http://skorda.wz.cz/che/ch12.doc>
- [6] KÜRSCHNER K.: *Chémia dreva*, Drevársky výskumný ústav v Bratislave, 1952
- [7] VAVRUCH J., POUCHLÝ J.: *Fyzikální chemie koloidních soustav*, STNL Praha, 1960
- [8] KELLO V., TKÁČ A.: *Fyzikálna chémia*, Alpha Bratislava, 1977
- [9] VOJUCKIJ S.: *Kurz koloidnej chemie*, STNL, Praha, 1984
- [10] MINAŘÍK A.: *Diplomová práce*, UTB Zlín, 2004
- [11] HARTLEY G.S., CRANCK J.: *Trans Faraday Soc*, 45, 801, (1949)
- [12] UEBERREITER K., ASMUSSEN F.: *Polymer Sci.* 57, 187 (1962)
- [13] UEBERREITER K., ASMUSSEN F.: *Polymer Sci.* 57, 199 (1962)
- [14] UEBERREITER K., ASMUSSEN F.: *Polymer Sci.* 23, 75 (1975)
- [15] SKLENAŘÍK J.: *Studium difúzního procesu rozpouštění vodorozpusných derivátů celulózy*, UTB Zlín, 2002
- [16] LAPČÍK L., VALKO L.: *J. Polymer Sci. Polymer. Part A – 2*, 9, 633 (1971)
- [17] CRANCK J.: *The mathematics of Diffusion*, Oxford, 1956
- [18] LAPČÍK L., OČADLÍK J., KELLO V.: *Chem. Zvesti* 26, 18 (1905)
- [19] VALKO L., LAPČÍK L.: *Sborník prac CHTF*, SVŠt Bratislava, 1967, 47
- [20] LAPČÍK L., VALKO L., MIKULA M., JANČOVIČOVÁ V.: *Progress in colloid and polymer science*, 77, 221 (1988)
- [21] EYRING H., LAIDLER K., GLADSTONE S.: *The Theory of rate process*, McGraw – Hill Book Company, New York, 1941
- [22] KELLO V., OČADLÍK J., POLAVKA J., LAPČÍK L., PANÁK J.: *Study of interfacial diffusion in the system solid poly (vinyl acetate) – solvent by the Matano- Boltzmann Method Numerical processing of experimental data*, *Chemické zvesti* 33(3) 347 – 356, 1979

- [23] BRDIČKA R., DVOŘÁK J.: *Základy fyzikálnej chémie*, Československá akadémia vied, Praha 1977
- [24] WEIN O.: *Úvod do reologie*, Chemická fakulta VUT v Brne
- [25] VEGA, E.L.LIMA, J.C.PINTO: *In- line monitoring of weight average molecular weight in solution polymerizations using intrinsic viscosity measurements*, Polymer 42, (2001)
- [26] VANÍČEK J.: *Metody termické analýzy*, Katedra textilních materiálů, TF, TÚ Liberec
- [27] VŠCHT PRAHA, *Laboratorium molekulovej spektroskopie* [on-line] [2005-05-09]: dostupný z webu: <http://lms.vscht.cz/Zverze/Infrared.htm>
- [28] KALOUS V.: *Metody chemického výskumu*, STNL Bratislava, 1987
- [29] *CHEM magazín*, číslo 1, ročník XIV, 2004, [on-line] [2005-05-03] dostupný z webu: http://www.chemmagazin.cz/Texty/CHXIV_1_cl11.pdf
- [30] MOELWYN J., HUYGGINS: *Physical Chemistry*, vol. I, II, Oxford, 1960
- [31] BONDY A.: *Physical properties of molecular crystal*, J. Willy, New York, 1968

ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV

a	parameter, ktorý závisí na systéme polymer/ rozpúšťadlo (Mark – Houwinkova rovnica)
A	absorbancia resp. optická hustota, (-)
A_δ	empirická konštanta
c	koncentrácia absorbujúcej látky vo vzorke, ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
c	rychlost svetla, ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
c	koncentrácia, ($\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$)
c_i	koncentrácia zložky i, (m^{-3})
C'	koncentrácia penetrantu mimo polymérny systém, (m^{-3})
c_1, c_2	hraničné hodnoty študovaného koncentračného intervalu
C_I, C_{II}	množstvo zložiek I a II obsiahnutých v objemovom jednotke systému
d	optická hrúbka vzorky, (m)
D	zdanlivý stredný difúzny koeficient, ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
D	vnútorný difúzny koeficient rozpúšťadla, ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
D_0	predexponenciálny faktor, ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
D_{III}	difúzny koeficient zložky I do zložky II, ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
D^V	stredný vzájomný difúzny koeficient, ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
$E_{D,P}^d$	aktivačná energia difúzie spojennej s rozpúšťaním za stáleho tlaku, ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
$E_{D,V}^d$	aktivačná energia difúzie spojennej s rozpúšťaním za stáleho objemu, ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
h	Planckova konštanta, (J.s)
J_i	difúzny tok zložky i, ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
k	rýchlostná konštanta botnania
k'	celé číslo
K	transmisný koeficient
K	parameter, ktorý závisí na systéme polymer/ rozpúšťadlo (Mark – Houwinkova rovnica)
L	geometrická dráha paprsku, (m)

m	hmotnosť v čase, (g)
$m_{\max}$	hmotnosť prijatého rozpúšťadla, (g)
M_v	priemerná molekulová hmotnosť polyméru, ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)
n	efektívny počet makromolekulárnych kĺbiek v nabotnalej vrstvičke polyméru
n	index lomu prostredia v prostredí klinu
n	index lomu čistého rozpúšťadla
P_i	vnútorný tlak, ($\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$)
R	univerzálna plynová konštanta, ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
RA_δ	aktivačná objemová práca vykonaná účinkom vnútorného tlaku pri jeho prechode z čistého polymérneho gélu do povrchovej nabotnalej vrstvičky, ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
t	čas, (s)
t	priemerný čas prietoku polyméru rozpúšťadla cez danú kapiláru, (s)
t_0	priemerný čas prietoku rozpúšťadla cez danú kapiláru, (s)
t_0	indukčná perióda rozpúšťania, (s)
t_Q	indukčná perióda rozpúšťania, (s)
t_Q^0	predexponenciálny faktor, (s)
T	teplota rozpúšťania, (K)
T	absolútna teplota, (K)
T	transmitancia (-)
T_F	teplota tania, (K)
T_g	teplota skelného prechodu, (K)
T_{gel}	teplota gelovatenia, (K)
T_L	teplota fázového prechodu rozpúšťadla, (K)
u_{RC}	optické rozhranie
u_{RC}^0	predexponenciálny faktor, ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
V^c	kritický objem jedného molu segmentov, aby mohol nastať ich samostatný prechod z jednej fázy do druhej
V_M	molárny objem jedného mólu segmentov polymérnych reťazcov v tuhej fáze pri danej teplote, ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$)

$V_{D,d}^c$	kritický objem spojený s difúziou kontrolujúcou rýchlosť rozpúšťania, ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
V_d^c	kritický objem neorientovaných makromolekulových klbk vstupujúcich do zriedeného kapalného roztoku, ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
V_I, V_{II}	objemy jednotkových množstiev zložiek I a II, (m^3)
w	okamžitá hmotnosť, (g)
W_d	izotermická aktivačná práca, (J)
x	osová súradnica
α	koefficient rozťažnosti
β	koefficient stlačiteľnosti
δ	hrúbka nedeformovaného izotropnej povrchovej vrstvičky (nabotnalej vrstvičky), (m)
δ_0	hypotetická hrúbka nabotnalej povrchovej vrstvičky pri nekonečnej teplote, (m)
δ_1	hrúbka kvapalinovej vrstvičky, (m)
δ_2	hrúbka kaučukovitej vrstvičky, (m)
δ_3	hrúbka veľkej vrstvičky, (m)
δ_4	hrúbka infiltračnej vrstvičky, (m)
δ	hrúbka nabotnalej vrstvičky, (m)
ε	molárny absorpčný (extinkčný) koefficient, ($\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
Φ	uhol klínu
Φ	žiarivý tok prechádzajúci vzorkou
Φ_0	žiarivý tok dopadajúci na vzorku
$[\eta]$	intrinická viskozita resp. limitné viskozitné číslo, ($\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$)
η_{sp}	špecifická viskozita, (s)
φ_{II}	objemový zlomok zložky II
κ	parameter vystupujúci vo výraze pre rýchlosť postupu optického rozhranič difundujúcich molekúl
λ	stredná vzdialenosť medzi dvoma následnými interstaciálnymi polohami molekúl rozpúšťadla, (nm)

λ	stredná vzdialenosť divoch interstacionálnych poloch, (nm)
λ	vlnová dĺžka použitého monochromatického svetla, (nm)
τ	počiatočný okamžik botnania, (s)
ψ	efektívny priemer makromolekulárneho kľbka, (m)
$\Delta G_d^\#$	aktivačná voľná entalpia difúzného procesu rozpúšťania, (J.mol ⁻¹)
$\Delta G_D^\#$	stredná efektívna hodnota aktivačnej voľnej entalpie, (J.mol ⁻¹)
$\Delta G_{D,d}^\#$	zmena aktivačnej voľnej entalpie difúzie spojennej s rozpúšťaním, (J.mol ⁻¹)
$\Delta H_d^\#$	aktivačná entalpia difúzného procesu rozpúšťania, (J.mol ⁻¹)
$\Delta H_D^\#$	aktivačná entalpia difúzie, (J.mol ⁻¹)
$\Delta H_s^\#$	zdanlivá hodnota aktivačnej entalpie botnania, (J.mol ⁻¹)
$\Delta H_{D,s}^\#$	zdanlivá hodnota aktivačnej entalpie difúzie spojennej s botnaním, (J.mol ⁻¹)
$\Delta S_d^\#$	aktivačná entropia difúzného procesu rozpúšťania, (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
$\Delta S_D^\#$	aktivačná entropia difúzie, (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
$\Delta S_{D,s}^\#$	zdanlivá hodnota aktivačnej entropie difúzie spojennej s botnaním, (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
$\Delta V^\#$	aktivačný objem, (m ³ .mol ⁻¹)
$\Delta V_{D,d}^\#$	aktivačný objem difúzie spojennej s rozpúšťaním polymérnej vzorky, (m ³ .mol ⁻¹)

ZOZNAM OBRÁZKOV

<i>Obr. 1: Štruktúrny vzorec celulózy.....</i>	<i>8</i>
<i>Obr. 2: Štruktúrny vzorec.....</i>	<i>12</i>
<i>Obr. 3: Štruktúra povrchovej nabotnalej vrstvičky.....</i>	<i>20</i>
<i>Obr. 4: Schéma experimentálneho usporiadania.....</i>	<i>22</i>
<i>Obr. 5: Predpokladaná závislosť $D = f(c)$</i>	<i>24</i>
<i>Obr. 6: Časový priebeh niektorých definovaných funkcií.....</i>	<i>25</i>
<i>Obr. 7: Schéma interferometrického mikrodifúzneho zariadenia.....</i>	<i>34</i>
<i>Obr. 8: Fotografický záznam povrchovej nabotnalej vrstvičky</i>	<i>35</i>
<i>Obr. 9: Interpretácia interferogramov metódou konštantnej.....</i>	<i>36</i>
<i>Obr. 10: Koncentračný profil v rôznych časových intervaloch</i>	<i>38</i>
<i>Obr. 11: Schéma TGA aparatury.....</i>	<i>45</i>
<i>Obr. 12: Príklad TG krivka a jej derivácie</i>	<i>46</i>
<i>Obr. 13: Krivky získané základnými metodami.....</i>	<i>49</i>
<i>Obr. 14: Modelová krivka DTA (idealizovaná)</i>	<i>51</i>
<i>Obr. 15: Schéma FTIR spektrometru.....</i>	<i>54</i>
<i>Obr. 16: Schéma UV – VIS spektrometru</i>	<i>57</i>
<i>Obr. 17: Posuvy absorpčných pásiem.....</i>	<i>58</i>
<i>Obr. 18: Štandardná kremíková kyveta</i>	<i>60</i>
<i>Obr. 19: Fotografický záznam hrúbky PNV pre CMC – 7H4FX v čase 0s.....</i>	<i>100</i>
<i>Obr. 20: Fotografický záznam hrúbky PNV pre CMC – 7H4FX v čase 30s.....</i>	<i>100</i>
<i>Obr. 21: Fotografický záznam hrúbky PNV pre CMC – 7H4FX v čase 60s.....</i>	<i>101</i>
<i>Obr. 22: Fotografický záznam hrúbky PNV pre CMC – 7H4FX v čase 89s.....</i>	<i>101</i>
<i>Obr. 23: Fotografický záznam hrúbky PNV pre CMC – 7H4FX v čase 119s.....</i>	<i>102</i>
<i>Obr. 24: Fotografický záznam hrúbky PNV pre CMC – 7H4FX v čase 150s.....</i>	<i>102</i>
<i>Obr. 25: Fotografický záznam hrúbky PNV pre CMC – 7H4FX v čase 180s.....</i>	<i>103</i>
<i>Obr. 26: Fotografický záznam hrúbky PNV pre CMC – 7H4FX v čase 239s.....</i>	<i>103</i>
<i>Obr. 27: Fotografický záznam hrúbky PNV pre CMC – 7H4FX v čase 299s.....</i>	<i>104</i>
<i>Obr. 28: Fotografický záznam hrúbky PNV pre CMC – 7H4FX v čase 359s.....</i>	<i>104</i>
<i>Obr. 29: Fotografický záznam hrúbky PNV pre CMC – 7H4FX v čase 419s.....</i>	<i>105</i>
<i>Obr. 30: Fotografický záznam hrúbky PNV pre CMC – 7H4FX v čase 479s.....</i>	<i>105</i>
<i>Obr. 31: Fotografický záznam hrúbky PNV pre CMC – 7H4FX v čase 539s.....</i>	<i>106</i>

ZOZNAM TABULIEK

Tab. I. Difúzny koeficient, aktivačná entalpia, aktivačná práca a zdanlivý vnútorný tlak pre CMC-7L.....	63
Tab. II. Difúzny koeficient, aktivačná entalpia, aktivačná práca a zdanlivý vnútorný tlak pre CMC-7L2C.....	63
Tab. III. Difúzny koeficient, aktivačná entalpia, aktivačná práca a zdanlivý vnútorný tlak pre CMC-7M31C.....	64
Tab. IV. Difúzny koeficient, aktivačná entalpia, aktivačná práca a zdanlivý vnútorný tlak pre CMC-9M31C.....	64
Tab. V. Difúzny koeficient, aktivačná entalpia, aktivačná práca a zdanlivý vnútorný tlak pre CMC-7H4FX.....	64
Tab. VI. Výpočet molekulovej hmotnosti CMC – 7L.....	84
Tab. VII. Výpočet molekulovej hmotnosti CMC – 7L2C.....	84
Tab. VIII. Výpočet molekulovej hmotnosti CMC – 7M31C.....	84
Tab. IX. Výpočet molekulovej hmotnosti CMC – 9M31C.....	84
Tab. X. Výpočet molekulovej hmotnosti CMC – 7H4FX.....	84
Tab. XI. Výpočet difúzného koeficientu CMC – 7L.....	90
Tab. XII. Výpočet hrúbky PNV CMC – 7L pre čas $t = 300s$	90
Tab. XIII. Výpočet difúzného koeficientu CMC – 7L2C.....	92
Tab. XIV. Výpočet hrúbky PNV CMC – 7L2C pre čas $t = 300s$	92
Tab. XV. Výpočet difúzného koeficientu pre CMC – 7M31C.....	94
Tab. XVI. Výpočet hrúbky PNV CMC – 7M31C pre čas $t = 300s$	94
Tab. XVII. Výpočet difúzného koeficientu pre CMC – 9M31C.....	96
Tab. XVIII. Výpočet hrúbky PNV CMC – 9M31C pre čas $t = 300s$	96
Tab. XIX. Výpočet difúzného koeficientu pre CMC – 7H4FX.....	98
Tab. XX. Výpočet hrúbky PNV CMC – 7H4FX pre čas $t = 300s$	98
Tab. XXI. Určenie koncentrácie na reálnej pozícii v čase $t = 30s$	113
Tab. XXII. Určenie koncentrácie na reálnej pozícii v čase $t = 60s$	113
Tab. XXIII. Určenie koncentrácie na reálnej pozícii v čase $t = 89s$	113
Tab. XXIV. Určenie koncentrácie na reálnej pozícii v čase $t = 119s$	114
Tab. XXV. Určenie koncentrácie na reálnej pozícii v čase $t = 150s$	114
Tab. XXVI. Určenie koncentrácie na reálnej pozícii v čase $t = 180s$	114
Tab. XXVII. Určenie koncentrácie na reálnej pozícii v čase $t = 239s$	115
Tab. XXVIII. Určenie koncentrácie na reálnej pozícii v čase $t = 299s$	115
Tab. XXIX. Určenie koncentrácie na reálnej pozícii v čase $t = 359s$	115
Tab. XXX. Určenie koncentrácie na reálnej pozícii v čase $t = 419s$	116
Tab. XXXI. Určenie koncentrácie na reálnej pozícii v čase $t = 479s$	116
Tab. XXXII. Určenie koncentrácie na reálnej pozícii v čase $t = 539s$	116
Tab. I. Difúzny koeficient, aktivačná entalpia, aktivačná práca a zdanlivý vnútorný tlak pre CMC-7L.....	63
Tab. II. Difúzny koeficient, aktivačná entalpia, aktivačná práca a zdanlivý vnútorný tlak pre CMC-7L2C.....	63
Tab. III. Difúzny koeficient, aktivačná entalpia, aktivačná práca a zdanlivý vnútorný tlak pre CMC-7M31C.....	64
Tab. IV. Difúzny koeficient, aktivačná entalpia, aktivačná práca a zdanlivý vnútorný tlak pre CMC-9M31C.....	64
Tab. V. Difúzny koeficient, aktivačná entalpia, aktivačná práca a zdanlivý vnútorný tlak pre CMC-7H4FX.....	64
Tab. VI. Výpočet molekulovej hmotnosti CMC – 7L.....	84
Tab. VII. Výpočet molekulovej hmotnosti CMC – 7L2C.....	84
Tab. VIII. Výpočet molekulovej hmotnosti CMC – 7M31C.....	84
Tab. IX. Výpočet molekulovej hmotnosti CMC – 9M31C.....	84
Tab. X. Výpočet molekulovej hmotnosti CMC – 7H4FX.....	84
Tab. XI. Výpočet difúzného koeficientu CMC – 7L.....	90
Tab. XII. Výpočet hrúbky PNV CMC – 7L pre čas $t = 300s$	90

Tab. XIII: Výpočet difúzného koeficientu CMC – 7L2C.....	92
Tab. XIV: Výpočet hrúbky PNV CMC – 7L2C pre čas $t = 300s$	92
Tab. XV: Výpočet difúzného koeficientu pre CMC – 7M31C.....	94
Tab. XVI: Výpočet hrúbky PNV CMC – 7M31C pre čas $t = 300s$	94
Tab. XVII: Výpočet difúzného koeficientu pre CMC – 9M31C.....	96
Tab. XVIII: Výpočet hrúbky PNV CMC – 9M31C pre čas $t = 300s$	96
Tab. XIX: Výpočet difúzného koeficientu pre CMC – 7H4FX.....	98
Tab. XX: Výpočet hrúbky PNV CMC – 7H4FX pre čas $t = 300s$	98
Tab. XXI: Určenie koncentrácie na reálnej pozícii v čase $t = 30s$	113
Tab. XXII: Určenie koncentrácie na reálnej pozícii v čase $t = 60s$	113
Tab. XXIII: Určenie koncentrácie na reálnej pozícii v čase $t = 89s$	113
Tab. XXIV: Určenie koncentrácie na reálnej pozícii v čase $t = 119s$	114
Tab. XXV: Určenie koncentrácie na reálnej pozícii v čase $t = 150s$	114
Tab. XXVI: Určenie koncentrácie na reálnej pozícii v čase $t = 180s$	114
Tab. XXVII: Určenie koncentrácie na reálnej pozícii v čase $t = 239s$	115
Tab. XXVIII: Určenie koncentrácie na reálnej pozícii v čase $t = 299s$	115
Tab. XXIX: Určenie koncentrácie na reálnej pozícii v čase $t = 359s$	115
Tab. XXX: Určenie koncentrácie na reálnej pozícii v čase $t = 419s$	116
Tab. XXXI: Určenie koncentrácie na reálnej pozícii v čase $t = 479s$	116
Tab. XXXII: Určenie koncentrácie na reálnej pozícii v čase $t = 539s$	116

ZOZNAM PRÍLOH

<i>P 1 : Tabuľky odčítaných hodnôt hrúbky naboťnalej vrstvičky v rôznom čase a pre rôzne teploty pre CMC – 7L (1,5%)</i>	78
<i>P 2 : Tabuľky odčítaných hodnôt hrúbky naboťnalej vrstvičky v rôznom čase a pre rôzne teploty pre CMC – 7L2C (1,5%)</i>	79
<i>P 3 : Tabuľky odčítaných hodnôt hrúbky naboťnalej vrstvičky v rôznom čase a pre rôzne teploty pre CMC – 7M31C (1%)</i>	80
<i>P 4 : Tabuľky odčítaných hodnôt hrúbky naboťnalej vrstvičky v rôznom čase a pre rôzne teploty pre CMC – 9M31C (0,5%)</i>	81
<i>P 5 : Tabuľky odčítaných hodnôt hrúbky naboťnalej vrstvičky v rôznom čase a pre rôzne teploty pre CMC – 7H4FX (0,5%)</i>	82
<i>P 6 : Grafy pre určenie limitného viskozitného čísla</i>	83
<i>P 7 : Tabuľky pre určenie limitného viskozitného čísla a molekulovej hmotnosti CMC</i>	84
<i>P 8 : Grafy UV – VIS spektrá pre CMC – 7L a CMC – 7L2C</i>	85
<i>P 9 : Grafy UV – VIS spektrá pre CMC – 7M31C a CMC – 9M31C</i>	86
<i>P 10 : Graf UV – VIS spektrá pre CMC – 7H4FX</i>	87
<i>P 11 : FTIR spektrum pre rôzne typy CMC</i>	88
<i>P 12 : Grafy získané interferometrickým meraním pre výpočet difúzného koeficientu a RA_δ pre CMC- 7L</i>	89
<i>P 13 : Grafy a tabuľky získané interferometrickým meraním pre výpočet difúzného koeficientu a RA_δ pre CMC- 7L</i>	90
<i>P 14 : Grafy získané interferometrickým meraním pre výpočet difúzného koeficientu a RA_δ pre CMC- 7L2C</i>	91
<i>P 15 : Grafy tabuľky získané interferometrickým meraním pre výpočet difúzného koeficientu a RA_δ pre CMC- 7L2C</i>	92
<i>P 16 : Grafy získané interferometrickým meraním pre výpočet difúzného koeficientu a RA_δ pre CMC- 7M31C</i>	93
<i>P 17 : Grafy a tabuľky získané interferometrickým meraním pre výpočet difúzného koeficientu a RA_δ pre CMC- 7M31C</i>	94
<i>P 18 : Grafy získané interferometrickým meraním pre výpočet difúzného koeficientu a RA_δ pre CMC- 9M31C</i>	95
<i>P 19 : Grafy získané interferometrickým meraním pre výpočet difúzného koeficientu a RA_δ pre CMC- 9M31C</i>	96
<i>P 20 : Grafy získané interferometrickým meraním pre výpočet difúzného koeficientu a RA_δ pre CMC- 7H4FX</i>	97
<i>P 21 : Grafy a tabuľky získané interferometrickým meraním pre výpočet difúzného koeficientu a RA_δ pre CMC- 7H4FX</i>	98
<i>P 22 : Záznamy DTA a TGA</i>	99
<i>P 23 : Fotografický záznam hrúbky PNV na čase pre CMC - 7H4FX při $T = 25^\circ\text{C}$ v čase 0s a v čase 30 s 100</i>	
<i>P 24 : Fotografický záznam hrúbky PNV na čase pre CMC - 7H4FX při $T = 25^\circ\text{C}$ v čase 60s a v čase 89 s</i>	101

<i>P 25 :Fotografický záznam hrúbkyPNV na čase pre CMC - 7H4FX při $T = 25^{\circ}\text{C}$ v čase 119 s a v čase 150 s</i>	<i>102</i>
<i>P 26 :Fotografický záznam hrúbkyPNV na čase pre CMC - 7H4FX při $T = 25^{\circ}\text{C}$ v čase 180 s a v čase 239 s</i>	<i>103</i>
<i>P 27 :Fotografický záznam hrúbkyPNV na čase pre CMC - 7H4FX při $T = 25^{\circ}\text{C}$ v čase 299 s a v čase 359 s</i>	<i>104</i>
<i>P 28 :Fotografický záznam hrúbkyPNV na čase pre CMC - 7H4FX při $T = 25^{\circ}\text{C}$ v čase 419 s a v čase 479 s</i>	<i>105</i>
<i>P 29 :Fotografický záznam hrúbkyPNV na čase pre CMC - 7H4FX při $T = 25^{\circ}\text{C}$ v čase 539 s .</i>	<i>106</i>
<i>P 30 :Grafy koncentračného rozdelenia pre CMC – 7H4FX pri teplote $T = 25^{\circ}\text{C}$ v čase 30 s a 60s</i>	<i>107</i>
<i>P 31 :Grafy koncentračného rozdelenia pre CMC – 7H4FX pri teplote $T = 25^{\circ}\text{C}$ v čase 89 s a 119 s</i>	<i>108</i>
<i>P 32 :Grafy koncentračného rozdelenia pre CMC – 7H4FX pri teplote $T = 25^{\circ}\text{C}$ v čase 150 s a 180 s</i>	<i>109</i>
<i>P 33 :Grafy koncentračného rozdelenia pre CMC – 7H4FX pri teplote $T = 25^{\circ}\text{C}$ v čase 239 s a 299 s</i>	<i>109</i>
<i>P 34 :Grafy koncentračného rozdelenia pre CMC – 7H4FX pri teplote $T = 25^{\circ}\text{C}$ v čase 359 s a 419 s.....</i>	<i>111</i>
<i>P 35 :Grafy koncentračného rozdelenia pre CMC – 7H4FX pri teplote $T = 25^{\circ}\text{C}$ v čase 479 s a 539 s</i>	<i>112</i>
<i>P 36 :Tabuľky koncentračného rozdelenia pre CMC – 7H4FX pri teplote $T = 25^{\circ}\text{C}$ v čase 30 s, 60 s,89 s.....</i>	<i>113</i>
<i>P 37 :Tabuľky koncentračného rozdelenia pre CMC – 7H4FX pri teplote $T = 25^{\circ}\text{C}$ v čase 119s, 150s a 180s.....</i>	<i>114</i>
<i>P 38 :Tabuľky koncentračného rozdelenia pre CMC – 7H4FX pri teplote $T = 25^{\circ}\text{C}$ v čase 239 s, 299 s a 359 s.....</i>	<i>115</i>
<i>P 39 :Tabuľky koncentračného rozdelenia pre CMC – 7H4FX pri teplote $T = 25^{\circ}\text{C}$ v čase 419 s, 479 s a 539 s.....</i>	<i>116</i>

P 1 : Tabuľky odčítaných hodnôt hrúbky nabotnalej vrstvičky v rôznom čase a pre rôzne teploty pre CMC – 7L (1,5%)

T=25°C

t (s)	α (m)	δ^2 (m ²)
30	$3,70 \cdot 10^{-4}$	$1,369 \cdot 10^{-7}$
61	$5,50 \cdot 10^{-4}$	$3,025 \cdot 10^{-7}$
91	$6,00 \cdot 10^{-4}$	$3,600 \cdot 10^{-7}$
122	$7,30 \cdot 10^{-4}$	$5,329 \cdot 10^{-7}$
151	$8,00 \cdot 10^{-4}$	$6,400 \cdot 10^{-7}$
180	$8,60 \cdot 10^{-4}$	$7,396 \cdot 10^{-7}$
240	$9,00 \cdot 10^{-4}$	$8,100 \cdot 10^{-7}$
300	$9,50 \cdot 10^{-4}$	$9,025 \cdot 10^{-7}$
360	$9,80 \cdot 10^{-4}$	$9,604 \cdot 10^{-7}$
420	$1,02 \cdot 10^{-3}$	$1,040 \cdot 10^{-6}$
480	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$1,210 \cdot 10^{-6}$
540	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$1,323 \cdot 10^{-6}$

T=30°C

t (s)	α (m)	δ^2 (m ²)
30	$3,80 \cdot 10^{-4}$	$1,444 \cdot 10^{-7}$
61	$6,00 \cdot 10^{-4}$	$3,600 \cdot 10^{-7}$
91	$8,00 \cdot 10^{-4}$	$6,400 \cdot 10^{-7}$
121	$9,50 \cdot 10^{-4}$	$9,025 \cdot 10^{-7}$
152	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$1,000 \cdot 10^{-6}$
181	$1,10 \cdot 10^{-4}$	$1,210 \cdot 10^{-6}$
240	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$1,440 \cdot 10^{-6}$
301	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$1,690 \cdot 10^{-6}$
362	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$1,960 \cdot 10^{-6}$
421	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$2,250 \cdot 10^{-6}$
481	$1,60 \cdot 10^{-3}$	$2,560 \cdot 10^{-6}$
542	$1,70 \cdot 10^{-3}$	$2,890 \cdot 10^{-6}$

T=35°C

t (s)	α (m)	δ^2 (m ²)
30	$4,50 \cdot 10^{-4}$	$2,025 \cdot 10^{-7}$
60	$6,00 \cdot 10^{-4}$	$3,600 \cdot 10^{-7}$
91	$7,00 \cdot 10^{-4}$	$4,900 \cdot 10^{-7}$
120	$8,00 \cdot 10^{-4}$	$6,400 \cdot 10^{-7}$
150	$9,00 \cdot 10^{-4}$	$8,100 \cdot 10^{-7}$
180	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,000 \cdot 10^{-6}$
240	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$1,323 \cdot 10^{-6}$
302	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$1,563 \cdot 10^{-6}$
362	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$1,960 \cdot 10^{-6}$
422	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$2,250 \cdot 10^{-6}$
481	$1,60 \cdot 10^{-3}$	$2,560 \cdot 10^{-6}$
541	$1,70 \cdot 10^{-3}$	$2,890 \cdot 10^{-6}$

T=40°C

t (s)	α (m)	δ^2 (m ²)
30	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$2,500 \cdot 10^{-7}$
61	$6,00 \cdot 10^{-4}$	$3,600 \cdot 10^{-7}$
89	$6,50 \cdot 10^{-4}$	$4,225 \cdot 10^{-7}$
120	$7,50 \cdot 10^{-4}$	$5,625 \cdot 10^{-7}$
150	$8,50 \cdot 10^{-4}$	$7,225 \cdot 10^{-7}$
181	$9,50 \cdot 10^{-4}$	$9,025 \cdot 10^{-7}$
239	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,000 \cdot 10^{-6}$
300	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$1,103 \cdot 10^{-6}$
361	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$1,323 \cdot 10^{-6}$
419	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$1,563 \cdot 10^{-6}$
484	$1,35 \cdot 10^{-3}$	$1,823 \cdot 10^{-6}$
540	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$2,250 \cdot 10^{-6}$

T=45°C

t (s)	α (m)	δ^2 (m ²)
30	$6,50 \cdot 10^{-4}$	$4,225 \cdot 10^{-7}$
60	$7,50 \cdot 10^{-4}$	$5,625 \cdot 10^{-7}$
90	$8,00 \cdot 10^{-4}$	$6,400 \cdot 10^{-7}$
120	$9,00 \cdot 10^{-4}$	$8,100 \cdot 10^{-7}$
151	$9,50 \cdot 10^{-4}$	$9,025 \cdot 10^{-7}$
180	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,000 \cdot 10^{-6}$
240	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$1,210 \cdot 10^{-6}$
300	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$1,563 \cdot 10^{-6}$
359	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$1,960 \cdot 10^{-6}$
420	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$2,250 \cdot 10^{-6}$
479	$1,60 \cdot 10^{-3}$	$2,560 \cdot 10^{-6}$
541	$1,70 \cdot 10^{-3}$	$2,890 \cdot 10^{-6}$

T=50°C

t (s)	α (m)	δ^2 (m ²)
30	$3,70 \cdot 10^{-4}$	$1,369 \cdot 10^{-7}$
57	$6,50 \cdot 10^{-4}$	$4,225 \cdot 10^{-7}$
87	$8,50 \cdot 10^{-4}$	$7,225 \cdot 10^{-7}$
117	$9,50 \cdot 10^{-4}$	$9,025 \cdot 10^{-7}$
147	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$1,210 \cdot 10^{-6}$
176	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$1,323 \cdot 10^{-6}$
238	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$1,563 \cdot 10^{-6}$
297	$1,35 \cdot 10^{-3}$	$1,823 \cdot 10^{-6}$
357	$1,45 \cdot 10^{-3}$	$2,103 \cdot 10^{-6}$
417	$1,55 \cdot 10^{-3}$	$2,403 \cdot 10^{-6}$
478	$1,65 \cdot 10^{-3}$	$2,723 \cdot 10^{-6}$
537	$1,75 \cdot 10^{-3}$	$3,063 \cdot 10^{-6}$

P 2 : Tabuľky odčítaných hodnôt hrúbky nabotnalej vrstvičky v rôznom čase a pre rôzne teploty pre CMC – 7L2C (1,5%)

T=25°C

t (s)	$\delta(m)$	$\delta^2(m^2)$
30	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$1,600 \cdot 10^{-7}$
60	$6,00 \cdot 10^{-4}$	$3,600 \cdot 10^{-7}$
90	$7,00 \cdot 10^{-4}$	$4,900 \cdot 10^{-7}$
120	$8,00 \cdot 10^{-4}$	$6,400 \cdot 10^{-7}$
150	$9,00 \cdot 10^{-4}$	$8,100 \cdot 10^{-7}$
180	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,000 \cdot 10^{-6}$
240	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$1,210 \cdot 10^{-6}$
301	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$1,440 \cdot 10^{-6}$
360	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$1,690 \cdot 10^{-6}$
421	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$1,960 \cdot 10^{-6}$
480	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$2,250 \cdot 10^{-6}$
540	$1,60 \cdot 10^{-3}$	$2,560 \cdot 10^{-6}$

T=30°C

t(s)	$\delta(m)$	$\delta^2(m^2)$
30	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$2,500 \cdot 10^{-7}$
60	$6,00 \cdot 10^{-4}$	$3,600 \cdot 10^{-7}$
90	$7,50 \cdot 10^{-4}$	$5,625 \cdot 10^{-7}$
120	$8,50 \cdot 10^{-4}$	$7,225 \cdot 10^{-7}$
150	$9,50 \cdot 10^{-4}$	$9,02 \cdot 10^{-7}$
180	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$1,103 \cdot 10^{-6}$
240	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$1,440 \cdot 10^{-6}$
301	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$1,690 \cdot 10^{-6}$
361	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$1,960 \cdot 10^{-6}$
420	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$2,250 \cdot 10^{-6}$
480	$1,60 \cdot 10^{-3}$	$2,560 \cdot 10^{-6}$
540	$1,70 \cdot 10^{-3}$	$2,890 \cdot 10^{-6}$

T=35°C

t(s)	$\delta(m)$	$\delta^2(m^2)$
30	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$2,500 \cdot 10^{-7}$
60	$6,50 \cdot 10^{-4}$	$4,225 \cdot 10^{-7}$
90	$8,00 \cdot 10^{-4}$	$6,400 \cdot 10^{-7}$
120	$9,00 \cdot 10^{-4}$	$8,100 \cdot 10^{-7}$
149	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,000 \cdot 10^{-6}$
180	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$1,210 \cdot 10^{-6}$
240	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$1,440 \cdot 10^{-6}$
301	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$1,690 \cdot 10^{-6}$
360	$1,35 \cdot 10^{-3}$	$1,823 \cdot 10^{-6}$
420	$1,45 \cdot 10^{-3}$	$2,103 \cdot 10^{-6}$
480	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$2,250 \cdot 10^{-6}$
540	$1,55 \cdot 10^{-3}$	$2,403 \cdot 10^{-6}$

T=40°C

t(s)	$\delta(m)$	$\delta^2(m^2)$
30	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$2,500 \cdot 10^{-7}$
60	$6,50 \cdot 10^{-4}$	$4,225 \cdot 10^{-7}$
91	$8,00 \cdot 10^{-4}$	$6,400 \cdot 10^{-7}$
120	$9,00 \cdot 10^{-4}$	$8,100 \cdot 10^{-7}$
150	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,000 \cdot 10^{-6}$
180	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$1,210 \cdot 10^{-6}$
240	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$1,563 \cdot 10^{-6}$
302	$1,35 \cdot 10^{-3}$	$1,823 \cdot 10^{-6}$
362	$1,45 \cdot 10^{-3}$	$2,103 \cdot 10^{-6}$
422	$1,55 \cdot 10^{-3}$	$2,403 \cdot 10^{-6}$
481	$1,60 \cdot 10^{-3}$	$2,560 \cdot 10^{-6}$
541	$1,70 \cdot 10^{-3}$	$2,890 \cdot 10^{-6}$

T=45°C

t(s)	$\delta(m)$	$\delta^2(m^2)$
30	$5,50 \cdot 10^{-4}$	$3,025 \cdot 10^{-7}$
59	$7,00 \cdot 10^{-4}$	$4,900 \cdot 10^{-7}$
89	$8,00 \cdot 10^{-4}$	$6,400 \cdot 10^{-7}$
119	$9,50 \cdot 10^{-4}$	$9,025 \cdot 10^{-7}$
151	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$1,103 \cdot 10^{-6}$
180	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$1,440 \cdot 10^{-6}$
240	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$1,690 \cdot 10^{-6}$
299	$1,45 \cdot 10^{-3}$	$2,103 \cdot 10^{-6}$
364	$1,55 \cdot 10^{-3}$	$2,403 \cdot 10^{-6}$
420	$1,65 \cdot 10^{-3}$	$2,723 \cdot 10^{-6}$
480	$1,75 \cdot 10^{-3}$	$3,063 \cdot 10^{-6}$
540	$1,80 \cdot 10^{-3}$	$3,240 \cdot 10^{-6}$

T=50°C

t(s)	$\delta(m)$	$\delta^2(m^2)$
30	$6,00 \cdot 10^{-4}$	$3,600 \cdot 10^{-7}$
59	$8,00 \cdot 10^{-4}$	$6,400 \cdot 10^{-7}$
89	$9,50 \cdot 10^{-4}$	$9,025 \cdot 10^{-7}$
119	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$1,103 \cdot 10^{-6}$
149	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$1,323 \cdot 10^{-6}$
182	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$1,690 \cdot 10^{-6}$
239	$1,45 \cdot 10^{-3}$	$2,103 \cdot 10^{-6}$
299	$1,60 \cdot 10^{-3}$	$2,560 \cdot 10^{-6}$
359	$1,70 \cdot 10^{-3}$	$2,890 \cdot 10^{-6}$
419	$1,80 \cdot 10^{-3}$	$3,240 \cdot 10^{-6}$
479	$1,90 \cdot 10^{-3}$	$3,610 \cdot 10^{-6}$
539	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$4,000 \cdot 10^{-6}$

P 3 : Tabuľky odčítaných hodnôt hrúbky nabotnalej vrstvičky v rôznom čase a pre rôzne teploty pre CMC – 7M31C (1%)

T=25°C

t (s)	α (m)	δ^2 (m ²)
30	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$1,600 \cdot 10^{-7}$
60	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$2,500 \cdot 10^{-7}$
93	$6,00 \cdot 10^{-4}$	$3,600 \cdot 10^{-7}$
121	$7,00 \cdot 10^{-4}$	$4,900 \cdot 10^{-7}$
151	$8,00 \cdot 10^{-4}$	$6,400 \cdot 10^{-7}$
181	$8,50 \cdot 10^{-4}$	$7,225 \cdot 10^{-7}$
241	$9,00 \cdot 10^{-4}$	$8,100 \cdot 10^{-7}$
301	$9,50 \cdot 10^{-4}$	$9,025 \cdot 10^{-7}$
362	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,000 \cdot 10^{-6}$
427	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$1,103 \cdot 10^{-6}$
481	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$1,210 \cdot 10^{-6}$
541	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$1,323 \cdot 10^{-6}$

T=30°C

t (s)	α (m)	δ^2 (m ²)
30	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$2,500 \cdot 10^{-7}$
60	$6,00 \cdot 10^{-4}$	$3,600 \cdot 10^{-7}$
90	$7,00 \cdot 10^{-4}$	$4,900 \cdot 10^{-7}$
120	$7,50 \cdot 10^{-4}$	$5,625 \cdot 10^{-7}$
150	$8,00 \cdot 10^{-4}$	$6,400 \cdot 10^{-7}$
180	$8,50 \cdot 10^{-4}$	$7,225 \cdot 10^{-7}$
240	$9,00 \cdot 10^{-4}$	$8,100 \cdot 10^{-7}$
300	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,000 \cdot 10^{-6}$
360	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$1,210 \cdot 10^{-6}$
420	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$1,323 \cdot 10^{-6}$
480	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$1,440 \cdot 10^{-6}$
540	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$1,563 \cdot 10^{-6}$

T=35°C

t (s)	α (m)	δ^2 (m ²)
30	$5,50 \cdot 10^{-4}$	$3,025 \cdot 10^{-7}$
60	$7,00 \cdot 10^{-4}$	$4,900 \cdot 10^{-7}$
89	$8,00 \cdot 10^{-4}$	$6,400 \cdot 10^{-7}$
120	$9,00 \cdot 10^{-4}$	$8,100 \cdot 10^{-7}$
150	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,000 \cdot 10^{-6}$
179	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$1,210 \cdot 10^{-6}$
240	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$1,440 \cdot 10^{-6}$
300	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$1,690 \cdot 10^{-6}$
361	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$1,960 \cdot 10^{-6}$
420	$1,45 \cdot 10^{-3}$	$2,103 \cdot 10^{-6}$
481	$1,55 \cdot 10^{-3}$	$2,403 \cdot 10^{-6}$
539	$1,60 \cdot 10^{-3}$	$2,560 \cdot 10^{-6}$

T=40°C

t (s)	α (m)	δ^2 (m ²)
30	$2,50 \cdot 10^{-4}$	$6,250 \cdot 10^{-8}$
59	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$2,500 \cdot 10^{-7}$
90	$6,00 \cdot 10^{-4}$	$3,600 \cdot 10^{-7}$
132	$7,50 \cdot 10^{-4}$	$5,625 \cdot 10^{-7}$
149	$8,00 \cdot 10^{-4}$	$6,400 \cdot 10^{-7}$
178	$9,50 \cdot 10^{-4}$	$9,025 \cdot 10^{-7}$
238	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$1,103 \cdot 10^{-6}$
300	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$1,323 \cdot 10^{-6}$
359	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$1,690 \cdot 10^{-6}$
418	$1,35 \cdot 10^{-3}$	$1,823 \cdot 10^{-6}$
478	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$1,960 \cdot 10^{-6}$
539	$1,45 \cdot 10^{-3}$	$2,103 \cdot 10^{-6}$

T=45°C

t (s)	α (m)	δ^2 (m ²)
33	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$9,000 \cdot 10^{-8}$
67	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$2,500 \cdot 10^{-7}$
93	$6,50 \cdot 10^{-4}$	$4,225 \cdot 10^{-7}$
123	$7,50 \cdot 10^{-4}$	$5,625 \cdot 10^{-7}$
153	$8,50 \cdot 10^{-4}$	$7,225 \cdot 10^{-7}$
184	$9,50 \cdot 10^{-4}$	$9,025 \cdot 10^{-7}$
244	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$1,103 \cdot 10^{-6}$
305	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$1,323 \cdot 10^{-6}$
364	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$1,563 \cdot 10^{-6}$
425	$1,35 \cdot 10^{-3}$	$1,823 \cdot 10^{-6}$
484	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$1,960 \cdot 10^{-6}$
548	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$2,250 \cdot 10^{-6}$

T=50°C

t (s)	α (m)	δ^2 (m ²)
30	$7,00 \cdot 10^{-4}$	$4,900 \cdot 10^{-7}$
60	$8,00 \cdot 10^{-4}$	$6,400 \cdot 10^{-7}$
90	$9,00 \cdot 10^{-4}$	$8,100 \cdot 10^{-7}$
120	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,000 \cdot 10^{-6}$
150	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$1,210 \cdot 10^{-6}$
180	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$1,440 \cdot 10^{-6}$
240	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$1,690 \cdot 10^{-6}$
298	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$1,960 \cdot 10^{-6}$
360	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$2,250 \cdot 10^{-6}$
420	$1,60 \cdot 10^{-3}$	$2,560 \cdot 10^{-6}$
480	$1,70 \cdot 10^{-3}$	$2,890 \cdot 10^{-6}$
540	$1,80 \cdot 10^{-3}$	$3,240 \cdot 10^{-6}$

P 4 : Tabuľky odčítaných hodnôt hrúbky nabotnalej vrstvičky v rôznom čase a pre rôzne teploty pre CMC – 9M31C (0,5%)

T=25°C

$t(s)$	$\alpha(m)$	$\delta^2(m^2)$
30	$2,50 \cdot 10^{-4}$	$6,250 \cdot 10^{-8}$
58	$3,50 \cdot 10^{-4}$	$1,225 \cdot 10^{-7}$
88	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$1,600 \cdot 10^{-7}$
118	$4,80 \cdot 10^{-4}$	$2,304 \cdot 10^{-7}$
149	$5,50 \cdot 10^{-4}$	$3,025 \cdot 10^{-7}$
179	$6,50 \cdot 10^{-4}$	$4,225 \cdot 10^{-7}$
238	$7,50 \cdot 10^{-4}$	$5,625 \cdot 10^{-7}$
298	$8,60 \cdot 10^{-4}$	$7,396 \cdot 10^{-7}$
358	$9,20 \cdot 10^{-4}$	$8,464 \cdot 10^{-7}$
419	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,000 \cdot 10^{-6}$
479	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$1,210 \cdot 10^{-6}$
538	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$1,323 \cdot 10^{-6}$

T=30°C

$t(s)$	$\alpha(m)$	$\delta^2(m^2)$
30	$4,50 \cdot 10^{-4}$	$2,025 \cdot 10^{-7}$
61	$6,00 \cdot 10^{-4}$	$3,600 \cdot 10^{-7}$
91	$7,50 \cdot 10^{-4}$	$5,625 \cdot 10^{-7}$
121	$8,50 \cdot 10^{-4}$	$7,225 \cdot 10^{-7}$
151	$9,50 \cdot 10^{-4}$	$9,025 \cdot 10^{-7}$
182	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$1,103 \cdot 10^{-6}$
241	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$1,210 \cdot 10^{-6}$
300	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$1,323 \cdot 10^{-6}$
360	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$1,563 \cdot 10^{-6}$
420	$1,35 \cdot 10^{-3}$	$1,823 \cdot 10^{-6}$
480	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$2,250 \cdot 10^{-6}$
540	$1,60 \cdot 10^{-3}$	$2,560 \cdot 10^{-6}$

T=35°C

$t(s)$	$\alpha(m)$	$\delta^2(m^2)$
30	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$1,600 \cdot 10^{-7}$
60	$5,50 \cdot 10^{-4}$	$3,025 \cdot 10^{-7}$
90	$6,50 \cdot 10^{-4}$	$4,225 \cdot 10^{-7}$
124	$7,50 \cdot 10^{-4}$	$5,625 \cdot 10^{-7}$
151	$8,00 \cdot 10^{-4}$	$6,400 \cdot 10^{-7}$
180	$9,00 \cdot 10^{-4}$	$8,100 \cdot 10^{-7}$
240	$9,50 \cdot 10^{-4}$	$9,025 \cdot 10^{-7}$
300	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,000 \cdot 10^{-6}$
360	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$1,103 \cdot 10^{-6}$
420	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$1,210 \cdot 10^{-6}$
480	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$1,440 \cdot 10^{-6}$
543	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$1,690 \cdot 10^{-6}$

T=40°C

$t(s)$	$\alpha(m)$	$\delta^2(m^2)$
30	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$1,600 \cdot 10^{-7}$
56	$5,50 \cdot 10^{-4}$	$3,025 \cdot 10^{-7}$
86	$7,00 \cdot 10^{-4}$	$4,900 \cdot 10^{-7}$
117	$8,00 \cdot 10^{-4}$	$6,400 \cdot 10^{-7}$
146	$8,50 \cdot 10^{-4}$	$7,225 \cdot 10^{-7}$
176	$9,00 \cdot 10^{-4}$	$8,100 \cdot 10^{-7}$
235	$9,50 \cdot 10^{-4}$	$9,025 \cdot 10^{-7}$
296	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$1,103 \cdot 10^{-6}$
355	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$1,210 \cdot 10^{-6}$
415	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$1,323 \cdot 10^{-6}$
477	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$1,563 \cdot 10^{-6}$
535	$1,35 \cdot 10^{-3}$	$1,823 \cdot 10^{-6}$

T=45°C

$t(s)$	$\alpha(m)$	$\delta^2(m^2)$
30	$4,80 \cdot 10^{-4}$	$2,304 \cdot 10^{-7}$
61	$6,50 \cdot 10^{-4}$	$4,225 \cdot 10^{-7}$
91	$8,00 \cdot 10^{-4}$	$6,400 \cdot 10^{-7}$
121	$9,50 \cdot 10^{-4}$	$9,025 \cdot 10^{-7}$
151	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$1,103 \cdot 10^{-6}$
182	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$1,323 \cdot 10^{-6}$
241	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$1,440 \cdot 10^{-6}$
301	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$1,563 \cdot 10^{-6}$
361	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$1,690 \cdot 10^{-6}$
421	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$1,960 \cdot 10^{-6}$
481	$1,60 \cdot 10^{-3}$	$2,560 \cdot 10^{-6}$
540	$1,65 \cdot 10^{-3}$	$2,723 \cdot 10^{-6}$

T=50°C

$t(s)$	$\alpha(m)$	$\delta^2(m^2)$
30	$5,50 \cdot 10^{-4}$	$3,025 \cdot 10^{-7}$
61	$7,00 \cdot 10^{-4}$	$4,900 \cdot 10^{-7}$
91	$8,70 \cdot 10^{-4}$	$7,569 \cdot 10^{-7}$
121	$9,50 \cdot 10^{-4}$	$9,025 \cdot 10^{-7}$
150	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,000 \cdot 10^{-6}$
181	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$1,210 \cdot 10^{-6}$
241	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$1,440 \cdot 10^{-6}$
300	$1,35 \cdot 10^{-3}$	$1,823 \cdot 10^{-6}$
361	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$1,960 \cdot 10^{-6}$
421	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$2,250 \cdot 10^{-6}$
481	$1,65 \cdot 10^{-3}$	$2,723 \cdot 10^{-6}$
541	$1,72 \cdot 10^{-3}$	$2,958 \cdot 10^{-6}$

P 5 : Tabuľky odčítaných hodnôt hrúbky nabotnalej vrstvičky v rôznom čase a pre rôzne teploty pre CMC – 7H4FX (0,5%)

T=25°C

t(s)	α (m)	δ^2 (m ²)
30	$2,00 \cdot 10^{-4}$	$4,000 \cdot 10^{-8}$
60	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$9,000 \cdot 10^{-8}$
89	$4,50 \cdot 10^{-4}$	$2,025 \cdot 10^{-7}$
119	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$2,500 \cdot 10^{-7}$
150	$6,00 \cdot 10^{-4}$	$3,600 \cdot 10^{-7}$
180	$7,00 \cdot 10^{-4}$	$4,900 \cdot 10^{-7}$
239	$8,00 \cdot 10^{-4}$	$6,400 \cdot 10^{-7}$
299	$9,00 \cdot 10^{-4}$	$8,100 \cdot 10^{-7}$
359	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,000 \cdot 10^{-6}$
419	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$1,210 \cdot 10^{-6}$
479	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$1,323 \cdot 10^{-6}$
539	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$1,440 \cdot 10^{-6}$

T=30°C

t(s)	α (m)	δ^2 (m ²)
30	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$1,600 \cdot 10^{-7}$
61	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$2,500 \cdot 10^{-7}$
90	$6,00 \cdot 10^{-4}$	$3,600 \cdot 10^{-7}$
120	$7,00 \cdot 10^{-4}$	$4,900 \cdot 10^{-7}$
150	$8,00 \cdot 10^{-4}$	$6,400 \cdot 10^{-7}$
180	$9,00 \cdot 10^{-4}$	$8,100 \cdot 10^{-7}$
241	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,000 \cdot 10^{-6}$
301	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$1,103 \cdot 10^{-6}$
360	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$1,210 \cdot 10^{-6}$
420	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$1,323 \cdot 10^{-6}$
481	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$1,440 \cdot 10^{-6}$
540	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$1,563 \cdot 10^{-6}$

T=35°C

t(s)	α (m)	δ^2 (m ²)
30	$2,00 \cdot 10^{-4}$	$4,000 \cdot 10^{-8}$
62	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$1,600 \cdot 10^{-7}$
91	$6,00 \cdot 10^{-4}$	$3,600 \cdot 10^{-7}$
120	$7,50 \cdot 10^{-4}$	$5,625 \cdot 10^{-7}$
150	$8,50 \cdot 10^{-4}$	$7,225 \cdot 10^{-7}$
180	$9,50 \cdot 10^{-4}$	$9,025 \cdot 10^{-7}$
242	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$1,103 \cdot 10^{-6}$
300	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$1,323 \cdot 10^{-6}$
360	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$1,563 \cdot 10^{-6}$
422	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$1,690 \cdot 10^{-6}$
481	$1,35 \cdot 10^{-3}$	$1,823 \cdot 10^{-6}$
540	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$1,960 \cdot 10^{-6}$

T=40°C

t(s)	α (m)	δ^2 (m ²)
30	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$1,600 \cdot 10^{-7}$
58	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$2,500 \cdot 10^{-7}$
89	$6,50 \cdot 10^{-4}$	$4,225 \cdot 10^{-7}$
118	$8,00 \cdot 10^{-4}$	$6,400 \cdot 10^{-7}$
148	$9,00 \cdot 10^{-4}$	$8,100 \cdot 10^{-7}$
178	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,000 \cdot 10^{-6}$
238	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$1,210 \cdot 10^{-6}$
297	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$1,440 \cdot 10^{-6}$
358	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$1,690 \cdot 10^{-6}$
419	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$1,960 \cdot 10^{-6}$
477	$1,45 \cdot 10^{-3}$	$2,103 \cdot 10^{-6}$
539	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$2,250 \cdot 10^{-6}$

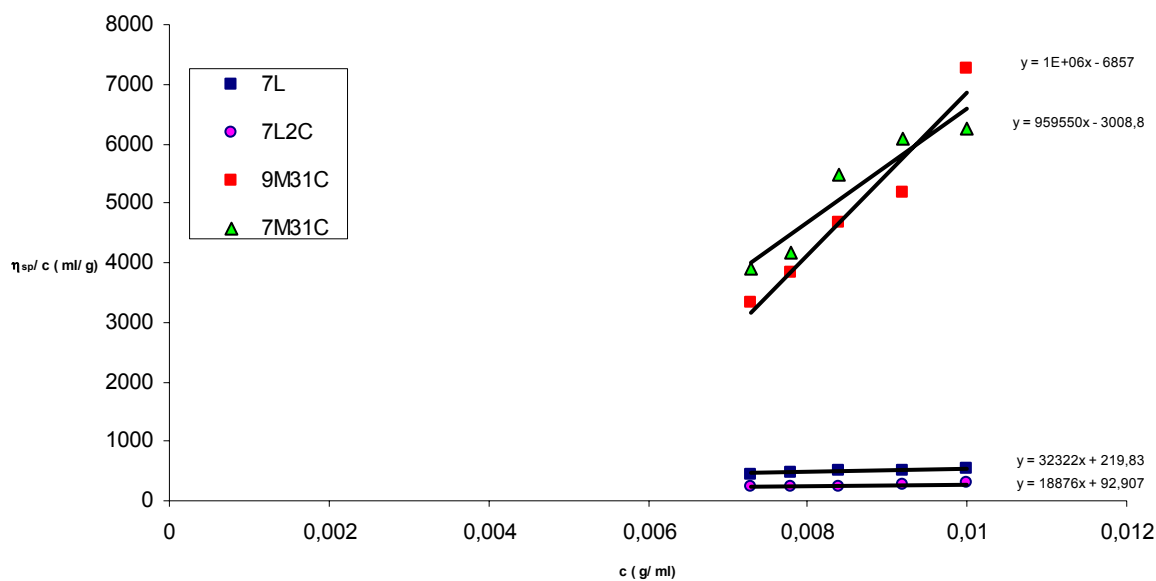
T=45°C

t(s)	α (m)	δ^2 (m ²)
30	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$9,000 \cdot 10^{-8}$
59	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$1,600 \cdot 10^{-7}$
89	$5,50 \cdot 10^{-4}$	$3,025 \cdot 10^{-7}$
120	$6,50 \cdot 10^{-4}$	$4,225 \cdot 10^{-7}$
149	$7,50 \cdot 10^{-4}$	$5,625 \cdot 10^{-7}$
178	$8,50 \cdot 10^{-4}$	$7,225 \cdot 10^{-7}$
238	$9,50 \cdot 10^{-4}$	$9,025 \cdot 10^{-7}$
302	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,000 \cdot 10^{-6}$
360	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$1,210 \cdot 10^{-6}$
419	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$1,440 \cdot 10^{-6}$
485	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$1,690 \cdot 10^{-6}$
538	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$1,960 \cdot 10^{-6}$

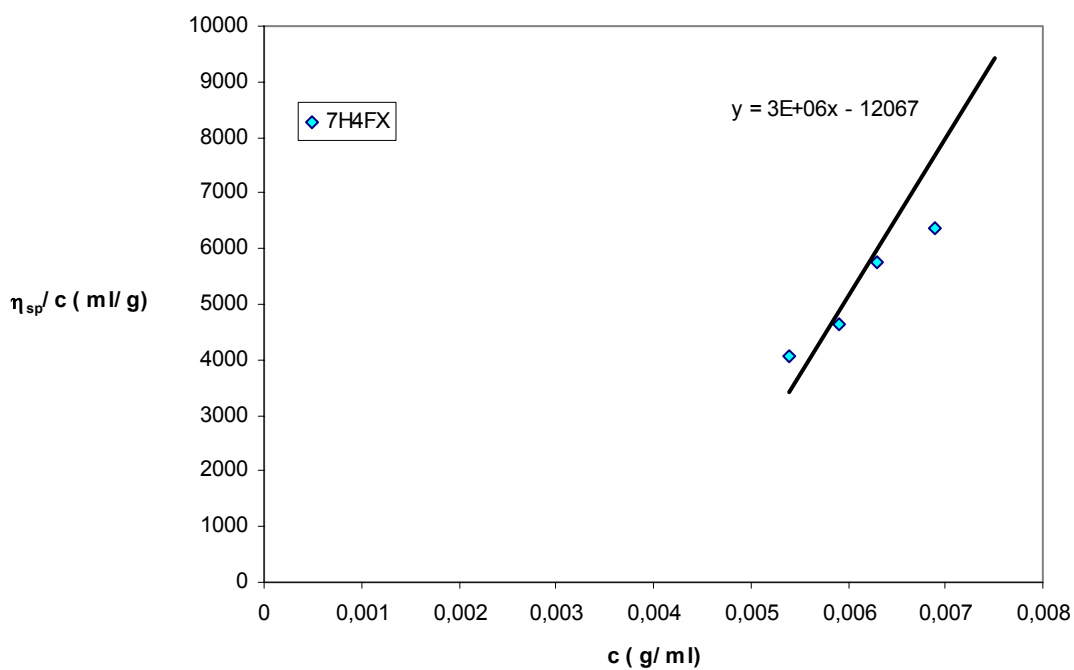
T=50°C

t(s)	α (m)	δ^2 (m ²)
30	$4,50 \cdot 10^{-4}$	$2,025 \cdot 10^{-7}$
60	$5,50 \cdot 10^{-4}$	$3,025 \cdot 10^{-7}$
90	$6,50 \cdot 10^{-4}$	$4,225 \cdot 10^{-7}$
120	$7,50 \cdot 10^{-4}$	$5,625 \cdot 10^{-7}$
150	$9,00 \cdot 10^{-4}$	$8,100 \cdot 10^{-7}$
180	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,000 \cdot 10^{-6}$
241	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$1,440 \cdot 10^{-6}$
304	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$1,690 \cdot 10^{-6}$
360	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$1,960 \cdot 10^{-6}$
420	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$2,250 \cdot 10^{-6}$
480	$1,55 \cdot 10^{-3}$	$2,403 \cdot 10^{-6}$
541	$1,60 \cdot 10^{-3}$	$2,560 \cdot 10^{-6}$

P 6 : Grafy pre určenie limitného viskozitného čísla



Graf 1: Graf závislosti η_{sp}/c na koncentrácii pre rôzne typy CMC



Graf 2: Graf závislosti η_{sp}/c na koncentrácii pre CMC - 7H4FX

P 7 : Tabuľky pre určenie limitného viskozitného čísla a molekulovej hmotnosti CMC

t (s)	t ₀ (s)	t/t ₀	c (g/ml)	η _{sp}	η _{sp} /c (ml/g)	[η] (ml/g)	M _n (g/mol)
230,2	35,8	6,4	0,01	5,43	543,2	219.83	38506
204,6	35,8	5,7	0,0092	4,71	512,5		
185,8	35,8	5,2	0,0084	4,19	498,8		
168,0	35,8	4,7	0,0078	3,69	473,4		
153,8	35,8	4,3	0,0073	3,29	451,5		

Tab. VI: Výpočet molekulovej hmotnosti CMC – 7L

t (s)	t ₀ (s)	t/t ₀	c (g/ml)	η _{sp}	η _{sp} /c (ml/g)	[η] (ml/g)	M _n (g/mol)
138,8	35,8	3,9	0,01	2,88	287,7	92.91	11448
120,8	35,8	3,4	0,0092	2,37	258,1		
111,2	35,8	3,1	0,0084	2,11	250,7		
103,2	35,8	2,9	0,0078	1,88	241,4		
96,6	35,8	2,7	0,0073	1,70	232,6		

Tab. VII: Výpočet molekulovej hmotnosti CMC – 7L2C

t (s)	t ₀ (s)	t/t ₀	c (g/ml)	η _{sp}	η _{sp} /c (ml/g)	[η] (ml/g)	M _n (g/mol)
375,6	5,9	63,7	0,01	62,67	6266,1	-3008.8	-
337,0	5,9	57,1	0,0092	56,12	6099,9		
278,2	5,9	47,2	0,0084	46,15	5494,4		
197,6	5,9	33,5	0,0078	32,49	4165,9		
174,0	5,9	29,5	0,0073	28,49	3902,9		

Tab. VIII: Výpočet molekulovej hmotnosti CMC – 7M31C

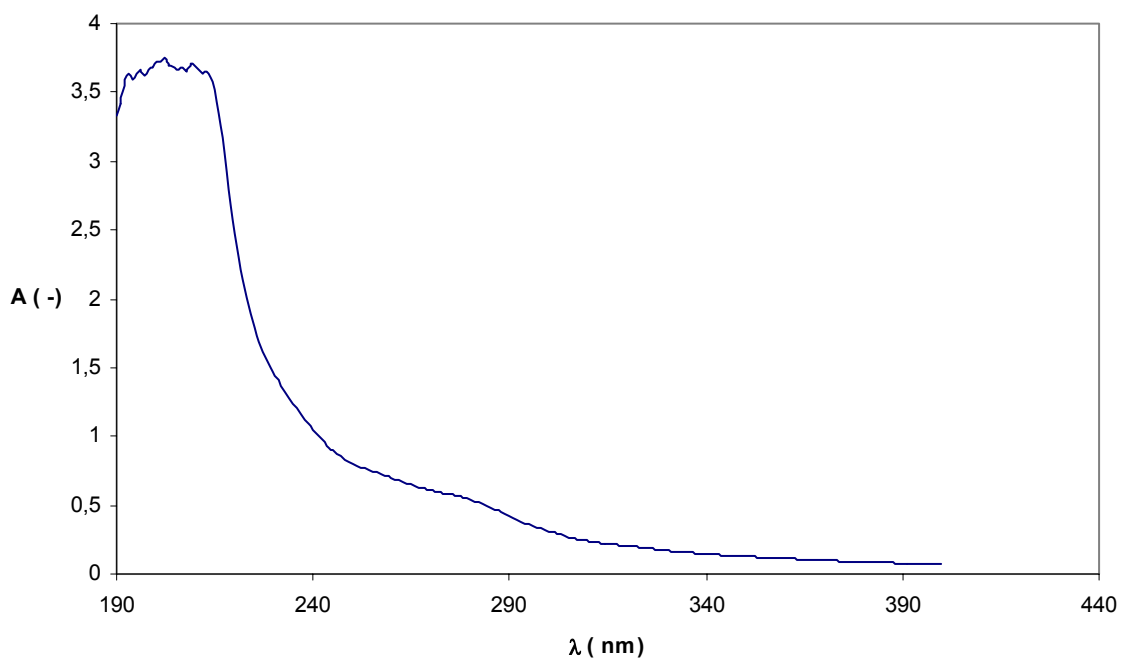
t (s)	t ₀ (s)	t/t ₀	c (g/ml)	η _{sp}	η _{sp} /c (ml/g)	[η] (ml/g)	M _n (g/mol)
434,6	5,9	73,7	0,01	72,66	7266,1	-6857	-
286,8	5,9	48,6	0,0092	47,61	5175,0		
237,2	5,9	40,2	0,0084	39,20	4667,1		
182,4	5,9	30,9	0,0078	29,91	3835,3		
149,2	5,9	25,3	0,0073	24,29	3327,1		

Tab. IX: Výpočet molekulovej hmotnosti CMC – 9M31C

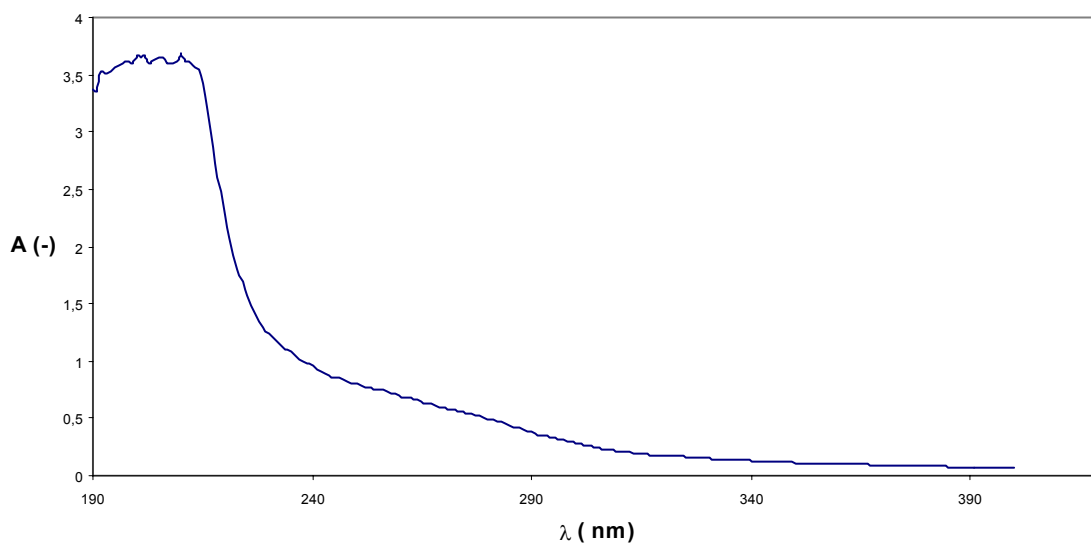
t (s)	t ₀ (s)	t/t ₀	c (g/ml)	η _{sp}	η _{sp} /c (ml/g)	[η] (ml/g)	M _n (g/mol)
471,6	5,9	79,9	0,0075	78,93	10524,3	-12067	-
295,8	6,6	44,8	0,0069	43,82	6350,4		
246,6	6,6	37,4	0,0063	36,36	5772,1		
187,2	6,6	28,4	0,0059	27,36	4637,9		
151,4	6,6	22,9	0,0054	21,94	4062,8		

Tab. X: Výpočet molekulovej hmotnosti CMC – 7H4FX

P 8 : Grafy UV – VIS spektrá pre CMC – 7L a CMC – 7L2C

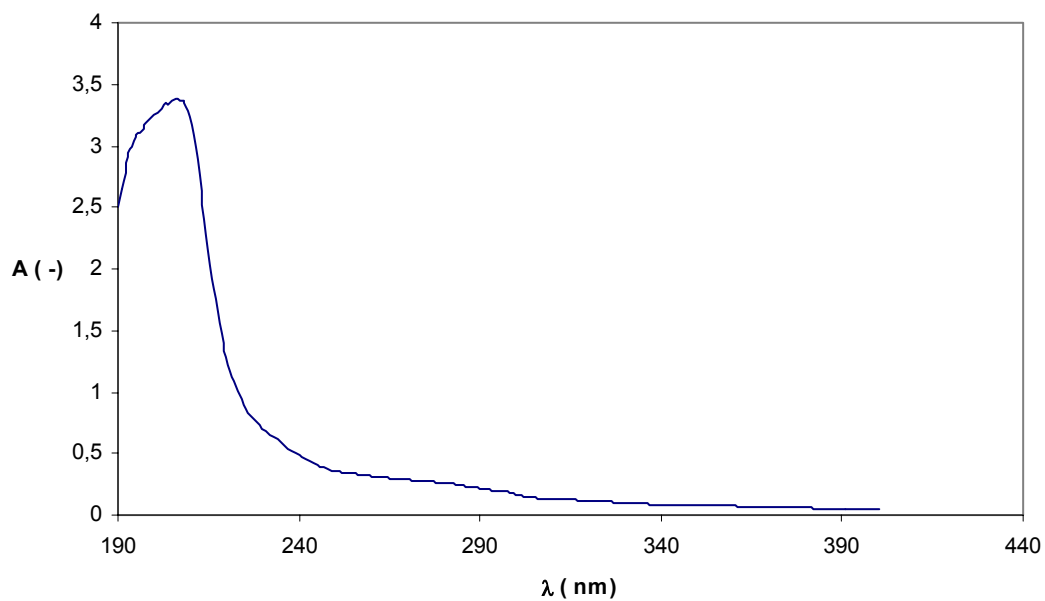


Graf 3: Závislosť absorbancie na vlnovej dĺžke pre CMC – 7L

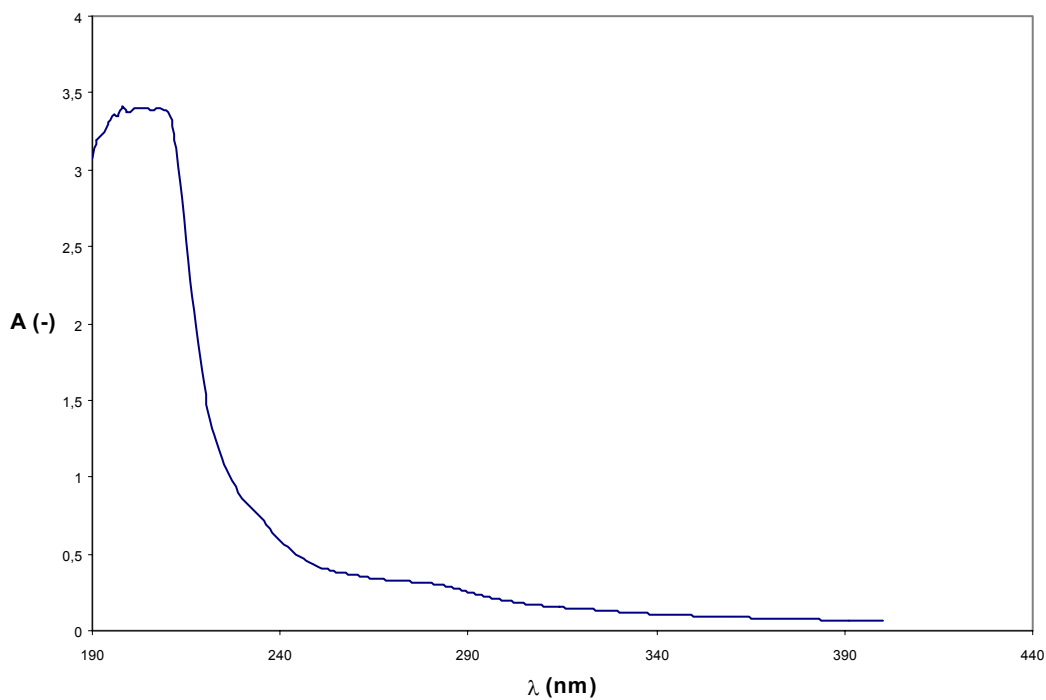


Graf 4: Závislosť absorbancie na vlnovej dĺžke pre CMC – 7L2C

P 9 : Grafy UV – VIS spektrá pre CMC – 7M31C a CMC – 9M31C

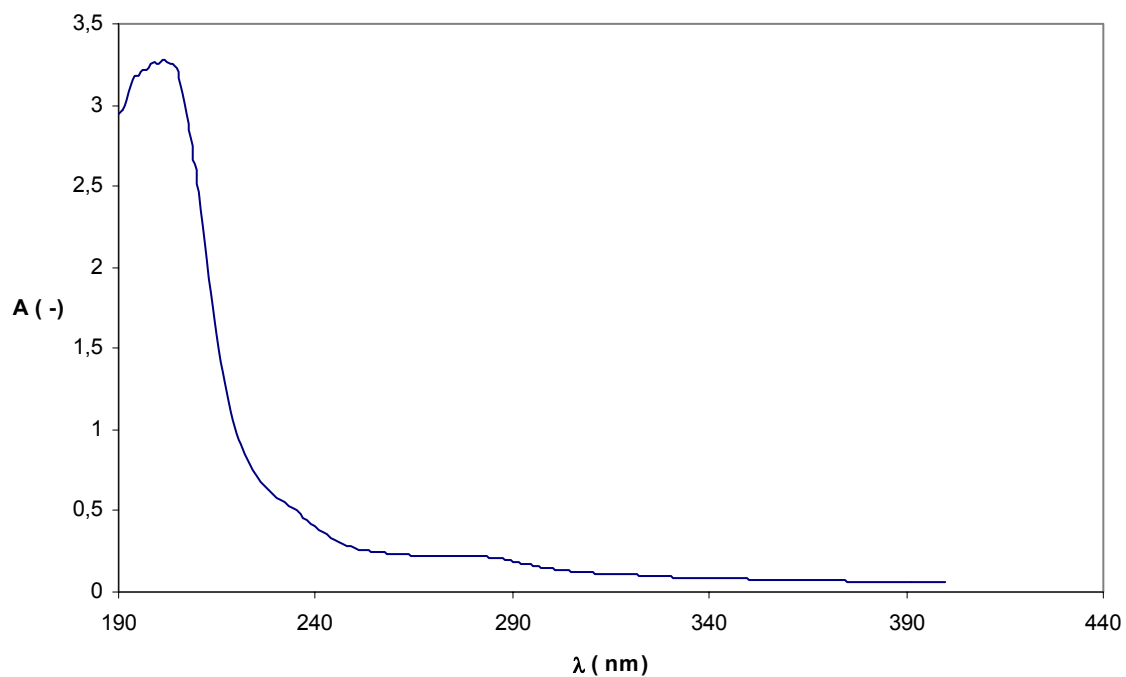


Graf 5: Závislosť absorbancie na vlnovej dĺžke pre CMC – 7M31C



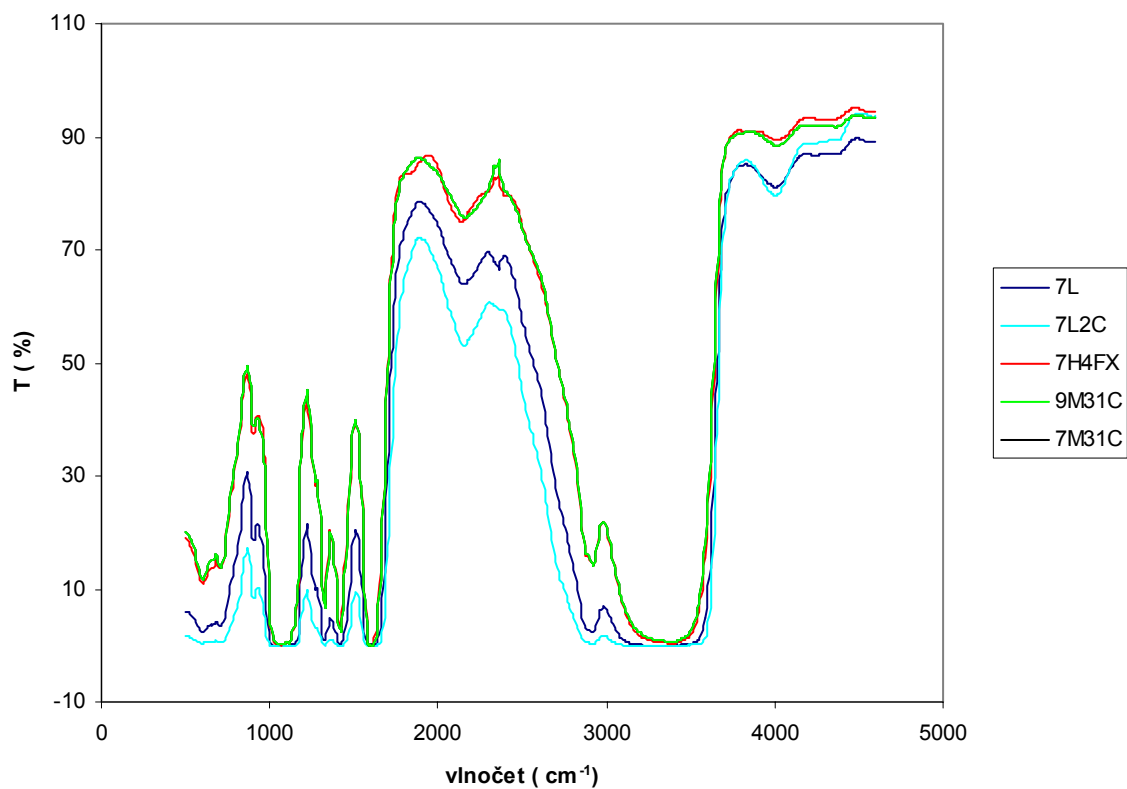
Graf 6: Závislosť absorbancie na vlnovej dĺžke pre CMC – 9M31C

P 10 : *Graf UV – VIS spektrá pre CMC – 7H4FX*



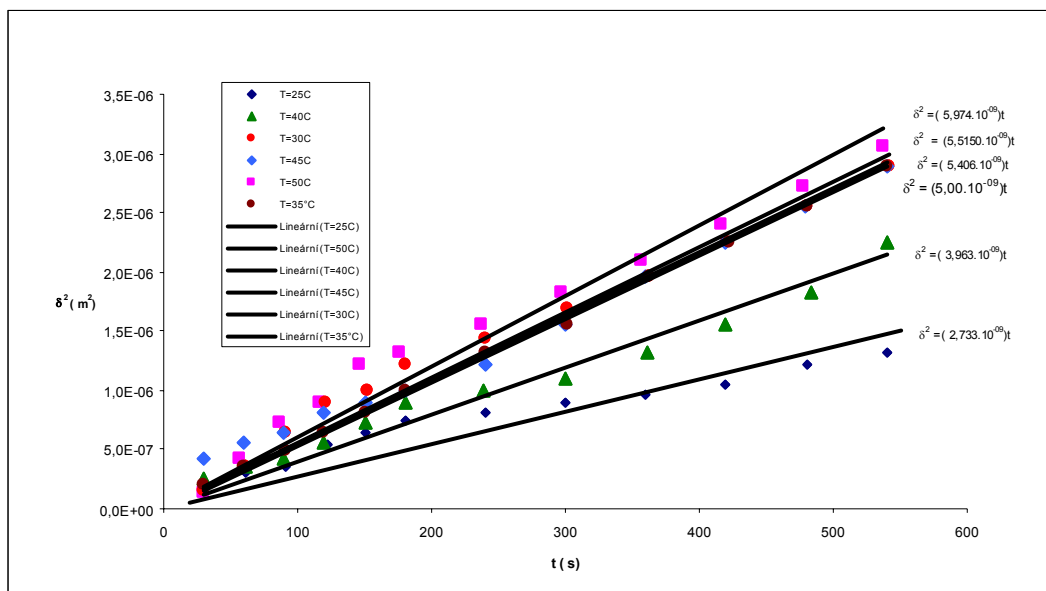
Graf 7: Závislosť absorbancie na vlnovej dĺžke pre CMC – 7H4FX

P 11 : FTIR spektrum pre rôzne typy CMC

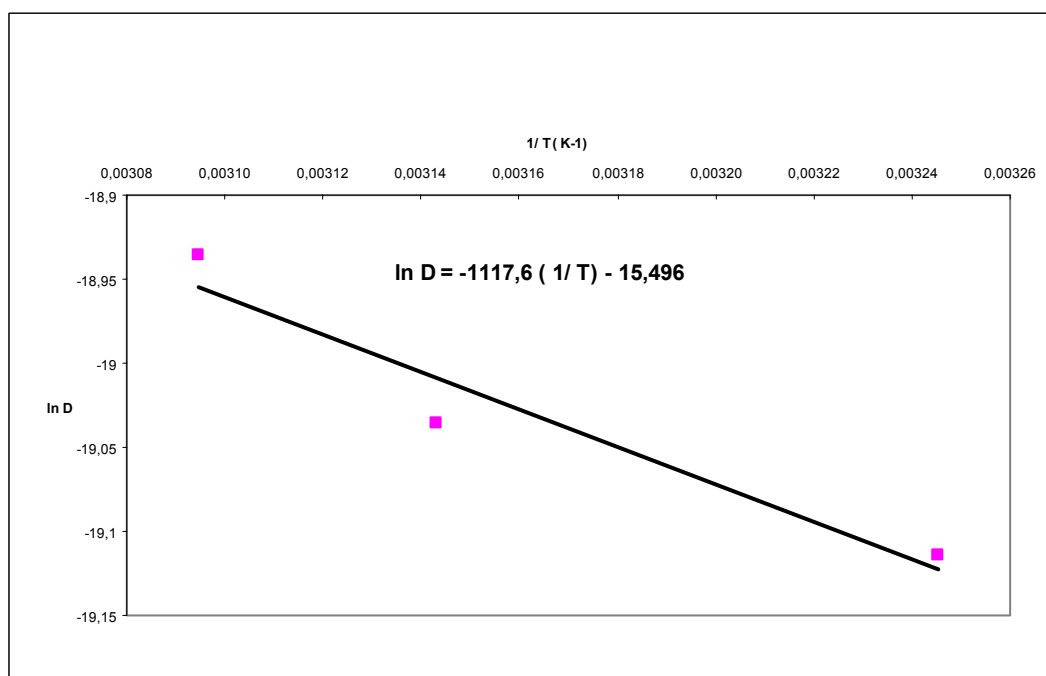


Graf 8: FTIR spektrum pre rôzne druhy CMC

P 12 : Grafy získané interferometrickým meraním pre výpočet difúzného koeficientu a RA_δ pre CMC- 7L

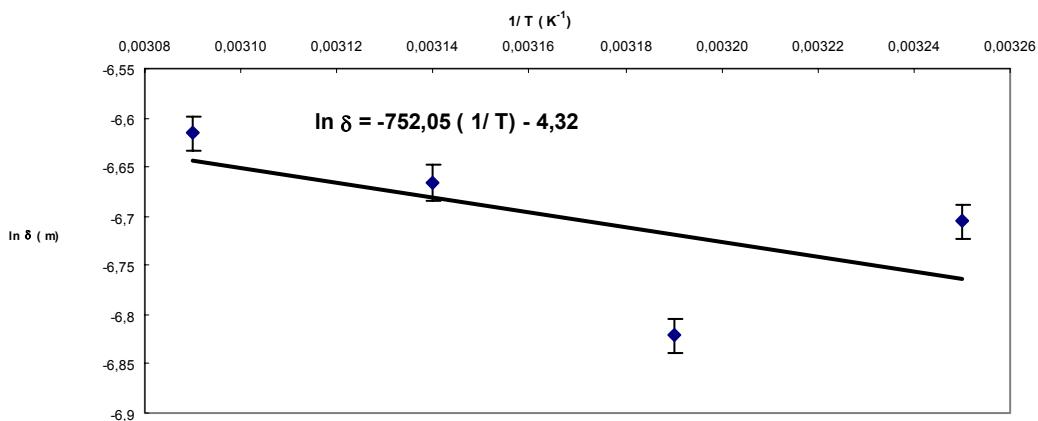


Graf 9: Závislost povrchové nabitnej vrstvičky δ^2 na čase pre CMC – 7L



Graf 10: Závislosť $\ln D$ na $1/T$ pre CMC -7L

P 13 : Grafy a tabuľky získané interferometrickým meraním pre výpočet difúzného koeficientu a RA_δ pre CMC- 7L



Graf 11: Závislosť $\ln \delta$ na $1/T$ pre CMC – 7L

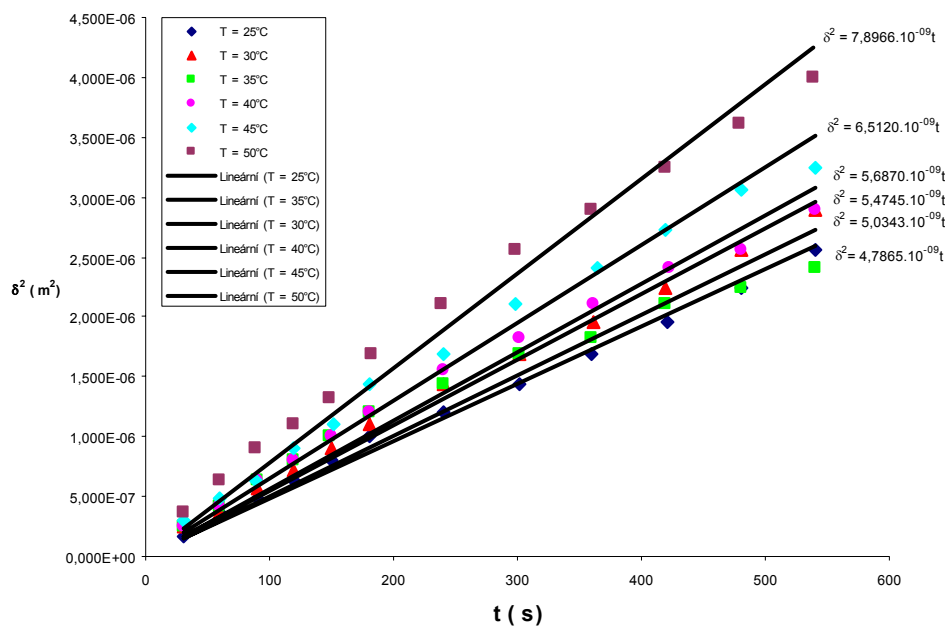
$(D/2) \text{ (m.s}^{-2}\text{)}$	$D \text{ (m.s}^{-2}\text{)}$	$\ln D$	$T \text{ (K)}$	$1/T \text{ (K}^{-1}\text{)}$
$5,00 \cdot 10^{-9}$	$1,00 \cdot 10^{-8}$	-19,11382792	308,15	0,00325
$5,41 \cdot 10^{-9}$	$1,08 \cdot 10^{-8}$	-19,03575639	318,15	0,00314
$5,97 \cdot 10^{-9}$	$1,19 \cdot 10^{-8}$	-18,93584912	323,15	0,00309

Tab. XI: Výpočet difúzného koeficientu CMC – 7L

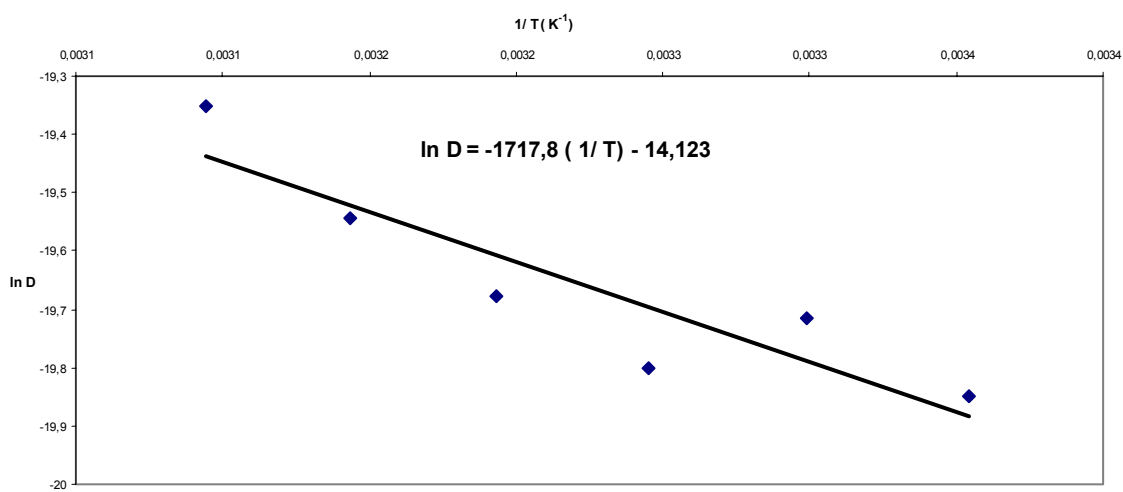
$2D \text{ (m.s}^{-2}\text{)}$	$2Dt \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$	$\delta \text{ (m)}$	$\ln \delta$	$1/T \text{ (K}^{-1}\text{)}$
$5,00 \cdot 10^{-9}$	$1,50 \cdot 10^{-6}$	0,001224745	-6,70502	0,00325
$3,96 \cdot 10^{-9}$	$1,19 \cdot 10^{-6}$	0,001090367	-6,82124	0,00319
$5,41 \cdot 10^{-9}$	$1,62 \cdot 10^{-6}$	0,001273499	-6,66599	0,00314
$5,97 \cdot 10^{-9}$	$1,79 \cdot 10^{-6}$	0,001338731	-6,61603	0,00309

Tab. XII: Výpočet hrúbky PNV CMC – 7L pre čas $t = 300s$

P 14 : Grafy získané interferometrickým meraním pre výpočet difúzného koeficientu a RA_δ pre CMC- 7L2C

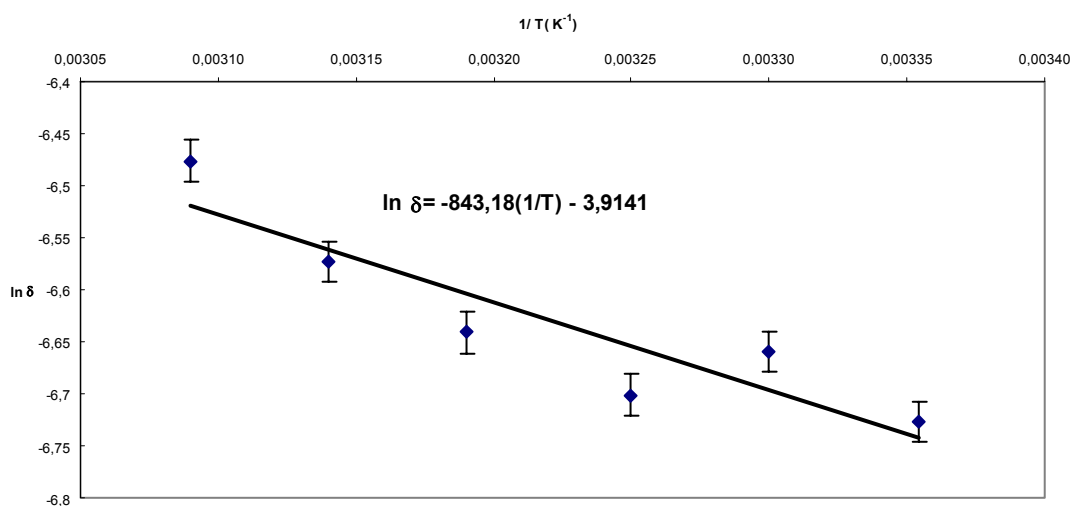


Graf 12: Závislosť povrchovej nabotnalej vrstvičky δ^2 na čase pre CMC – 7L2C



Graf 13: Závislosť $\ln D$ na $1/T$ pre CMC – 7L2C

P 15 : Grafy tabulky získané interferometrickým meráním pre výpočet difúzního koeficientu a RA_δ pre CMC- 7L2C



Graf 14: Závislosť $\ln \delta$ na $1/T$ pre CMC – 7L2C

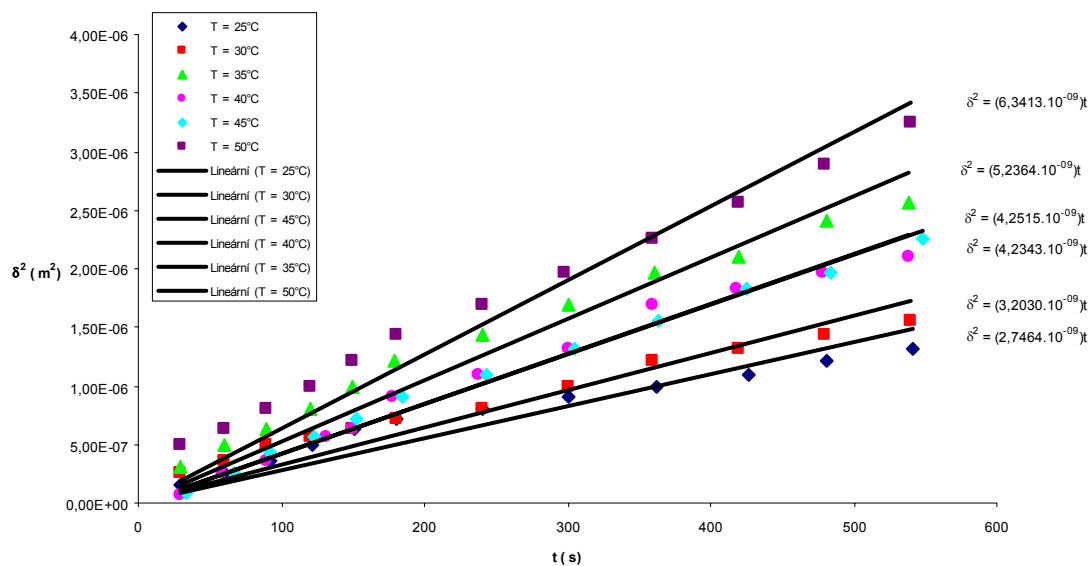
$(D/2) \text{ (m.s}^{-2}\text{)}$	$D \text{ (m.s}^{-2}\text{)}$	$\ln D$	$T \text{ (K)}$	$1/T \text{ (K}^{-1}\text{)}$
$4,79 \cdot 10^{-9}$	$9,57 \cdot 10^{-9}$	-19,85061356	298,15	0,00335
$5,47 \cdot 10^{-9}$	$1,09 \cdot 10^{-8}$	-19,71631207	303,15	0,00330
$5,03 \cdot 10^{-9}$	$1,01 \cdot 10^{-8}$	-19,80013853	308,15	0,00325
$5,69 \cdot 10^{-9}$	$1,14 \cdot 10^{-8}$	-19,67823015	313,15	0,00319
$6,51 \cdot 10^{-9}$	$1,30 \cdot 10^{-8}$	-19,54276639	318,15	0,00314
$7,897 \cdot 10^{-9}$	$1,58 \cdot 10^{-8}$	-19,34998073	323,15	0,00309

Tab. XIII: Výpočet difúzního koeficientu CMC – 7L2C

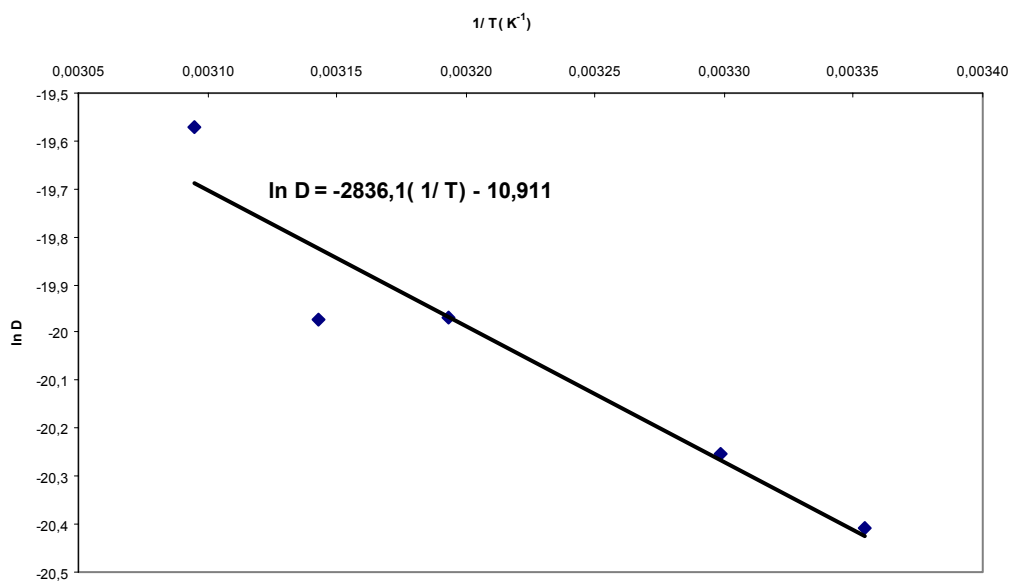
$2D \text{ (m.s}^{-2}\text{)}$	$2Dt \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$	$\delta \text{ (m)}$	$\ln \delta$	$1/T \text{ (K}^{-1}\text{)}$
$4,79 \cdot 10^{-9}$	$1,44 \cdot 10^{-6}$	0,001198311	-6,72684	0,00335
$5,47 \cdot 10^{-9}$	$1,64 \cdot 10^{-6}$	0,001281542	-6,65969	0,00330
$5,03 \cdot 10^{-9}$	$1,51 \cdot 10^{-6}$	0,001228939	-6,7016	0,00325
$5,69 \cdot 10^{-9}$	$1,71 \cdot 10^{-6}$	0,001306178	-6,64065	0,00319
$6,51 \cdot 10^{-9}$	$1,95 \cdot 10^{-6}$	0,001397712	-6,57292	0,00314
$7,897 \cdot 10^{-9}$	$2,37 \cdot 10^{-6}$	0,001539149	-6,47653	0,00309

Tab. XIV: Výpočet hrúbky PNV CMC – 7L2C pre čas $t = 300s$

P 16 : Grafy získané interferometrickým meraním pre výpočet difúzného koeficientu a RA_δ pre CMC- 7M31C

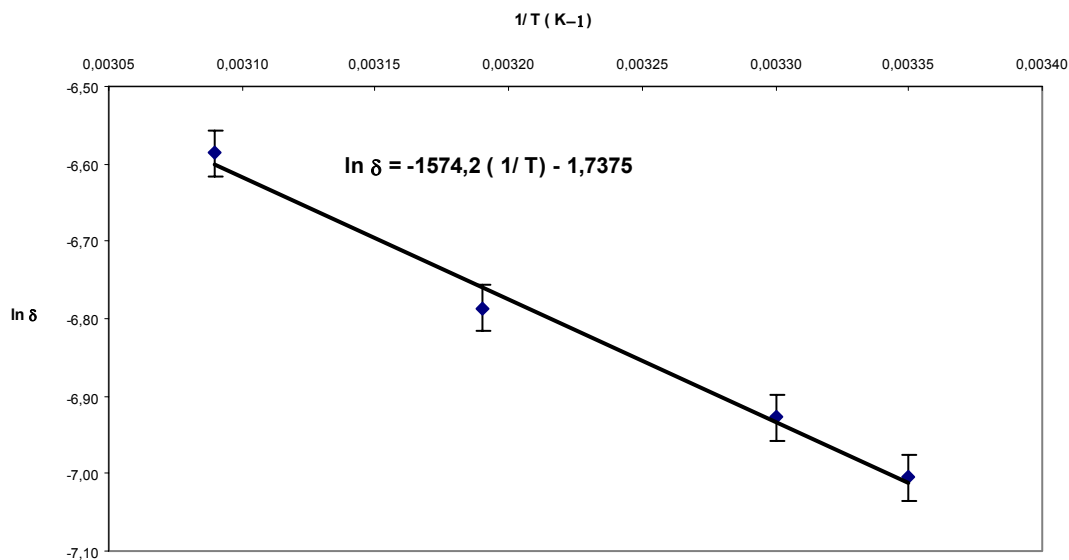


Graf 15: Závislost povrchovej nabotnalej vrstvičky δ^2 na čase pre CMC – 7M31C



Graf 16: Závislosť $\ln D$ na $1/T$ pre CMC – 7M31C

P 17 : Grafy a tabuľky získané interferometrickým meraním pre výpočet difúzneho koeficientu a RA_δ pre CMC- 7M31C



Graf 17: Závislosť $\ln \delta$ na $1/T$ pre CMC – 7M31C

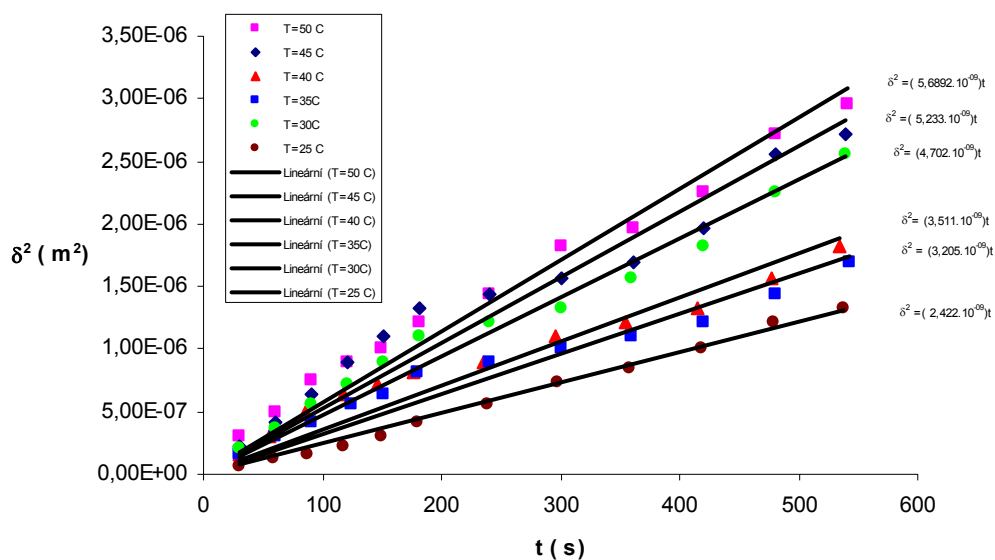
$(D/2) \text{ (m.s}^{-2}\text{)}$	$D \text{ (m.s}^{-2}\text{)}$	$\ln D$	$T \text{ (K)}$	$1/T \text{ (K}^{-1}\text{)}$
$2,75 \cdot 10^{-9}$	$5,49 \cdot 10^{-9}$	-20,40612205	298,15	0,00335
$3,20 \cdot 10^{-9}$	$6,41 \cdot 10^{-9}$	-20,25232515	303,15	0,00330
$4,25 \cdot 10^{-9}$	$8,50 \cdot 10^{-9}$	-19,96914116	313,15	0,00319
$4,23 \cdot 10^{-9}$	$8,47 \cdot 10^{-9}$	-19,97319499	318,15	0,00314
$6,34 \cdot 10^{-9}$	$1,27 \cdot 10^{-8}$	-19,56932922	323,15	0,00309

Tab. XV: Výpočet difúzneho koeficientu pre CMC – 7M31C

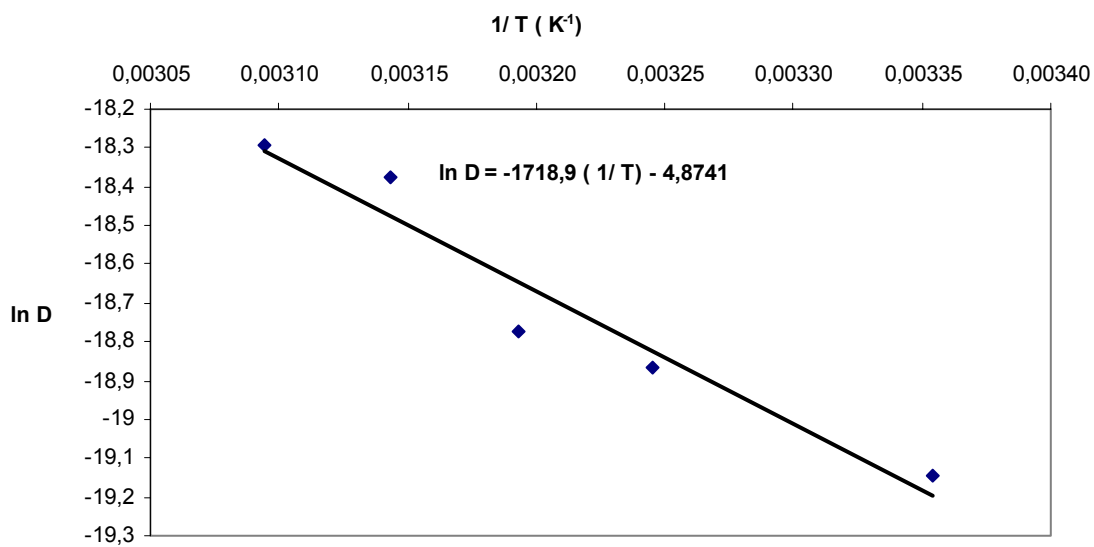
$2D \text{ (m.s}^{-2}\text{)}$	$2Dt \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$	$\delta \text{ (m)}$	$\ln \delta$	$1/T \text{ (K}^{-1}\text{)}$
$2,75 \cdot 10^{-9}$	$8,24 \cdot 10^{-7}$	0,000907700	-7,0045962	0,00335
$3,20 \cdot 10^{-9}$	$9,61 \cdot 10^{-7}$	0,000980255	-6,927697746	0,00330
$4,25 \cdot 10^{-9}$	$1,28 \cdot 10^{-6}$	0,001129358	-6,78610575	0,00319
$6,34 \cdot 10^{-9}$	$1,90 \cdot 10^{-6}$	0,001379272	-6,586199784	0,00309

Tab. XVI: Výpočet hrúbky PNV CMC – 7M31C pre čas $t = 300s$

P 18 : Grafy získané interferometrickým meraním pre výpočet difúzného koeficientu a RA_δ pre CMC- 9M31C

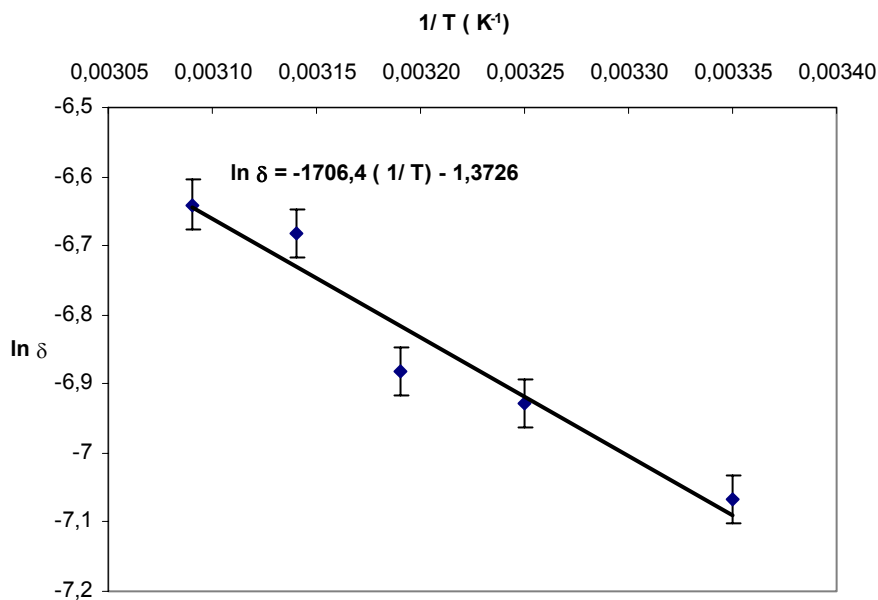


Graf 18: Závislosť povrchové nabitnej vrstvičky δ^2 na čase pre CMC – 9M31C



Graf 19: Závislosť $\ln D$ na $1/T$ pre CMC – 9M31C

P 19 : Grafy získané interferometrickým meraním pre výpočet difúzného koeficientu a RA_δ pre CMC- 9M31C



Graf 20: Závislosť $\ln \delta$ na $1/T$ pre CMC – 9M31C

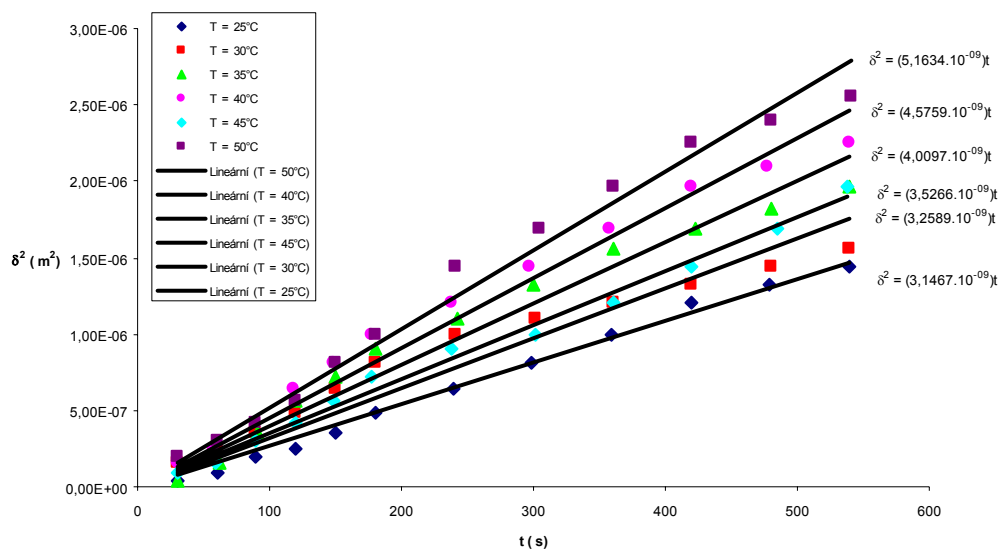
$(D/2) \text{ (m.s}^{-2}\text{)}$	$D \text{ (m.s}^{-2}\text{)}$	$\ln D$	$T \text{ (K)}$	$1/T \text{ (K}^{-1}\text{)}$
$2,42 \cdot 10^{-9}$	$4,84 \cdot 10^{-9}$	-10,61248328	298,15	0,00335
$3,21 \cdot 10^{-9}$	$6,41 \cdot 10^{-9}$	-10,47242405	308,15	0,00325
$3,51 \cdot 10^{-9}$	$7,02 \cdot 10^{-9}$	-10,42682965	313,15	0,00319
$5,23 \cdot 10^{-9}$	$1,05 \cdot 10^{-8}$	-10,22728774	318,15	0,00314
$5,689 \cdot 10^{-9}$	$1,14 \cdot 10^{-8}$	-10,18551286	323,15	0,00309

Tab. XVII: Výpočet difúzného koeficientu pre CMC – 9M31C

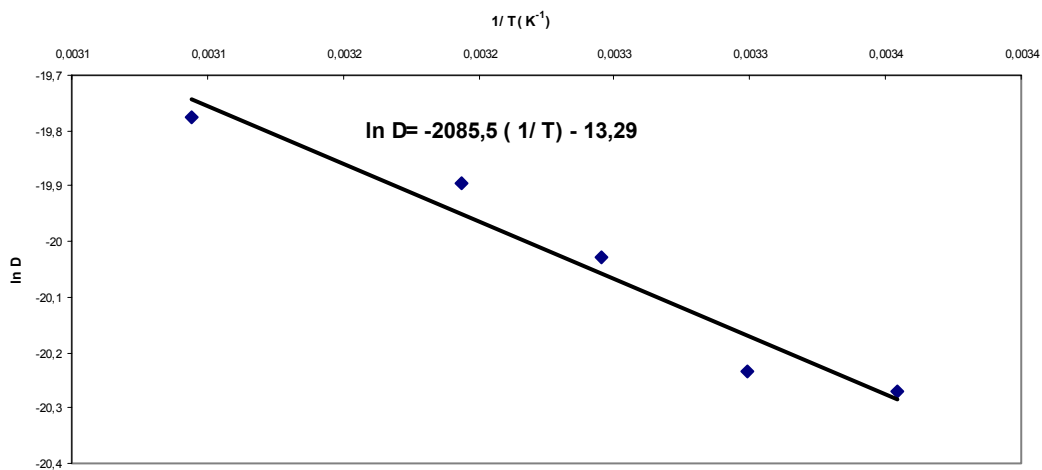
$2D \text{ (m.s}^{-2}\text{)}$	$2Dt \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$	$\delta \text{ (m)}$	$\ln \delta$	$1/T \text{ (K}^{-1}\text{)}$
$2,42 \cdot 10^{-9}$	$7,27 \cdot 10^{-7}$	0,000852408	-7,06744	0,00335
$3,21 \cdot 10^{-9}$	$9,62 \cdot 10^{-7}$	0,000980561	-6,92739	0,00325
$3,51 \cdot 10^{-9}$	$1,05 \cdot 10^{-6}$	0,001026304	-6,88179	0,00319
$5,23 \cdot 10^{-9}$	$1,57 \cdot 10^{-6}$	0,001252957	-6,68225	0,00314
$5,689 \cdot 10^{-9}$	$1,71 \cdot 10^{-6}$	0,001306407	-6,64047	0,00309

Tab. XVIII: Výpočet hrúbky PNV CMC – 9M31C pre čas $t = 300s$

P 20 : Grafy získané interferometrickým meraním pre výpočet difúzného koeficientu a RA_δ pre CMC- 7H4FX

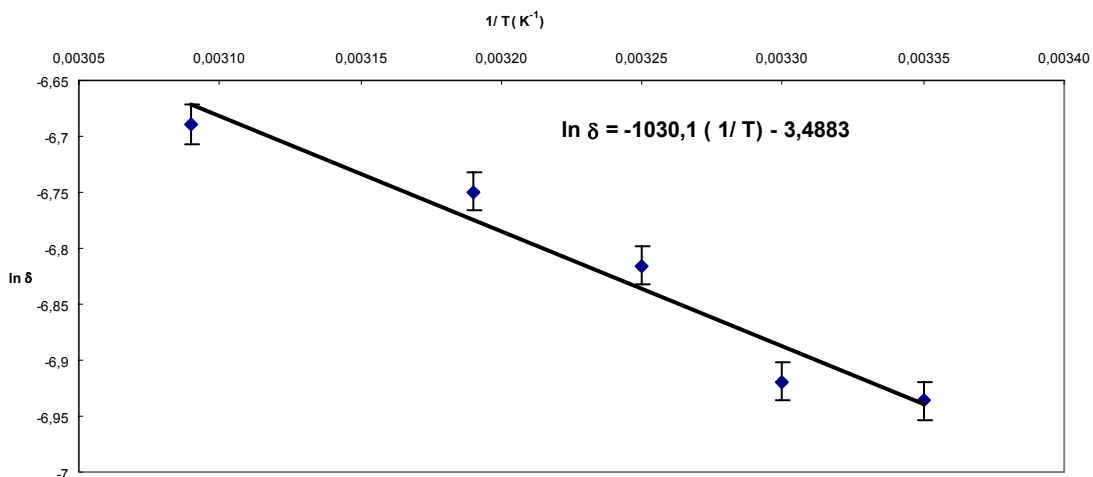


Graf 21: Závislost povrchové nabotnalej vrstvičky δ^2 na čase pre CMC – 7H4FX



Graf 22: Závislost $\ln D$ na $1/T$ pre CMC – 9M31C

P 21 : Grafy a tabuľky získané interferometrickým meraním pre výpočet difúzneho koeficientu a RA_δ pre CMC- 7H4FX



Graf 23: Závislosť $\ln \delta$ na $1/T$ pre CMC – 7H4FX

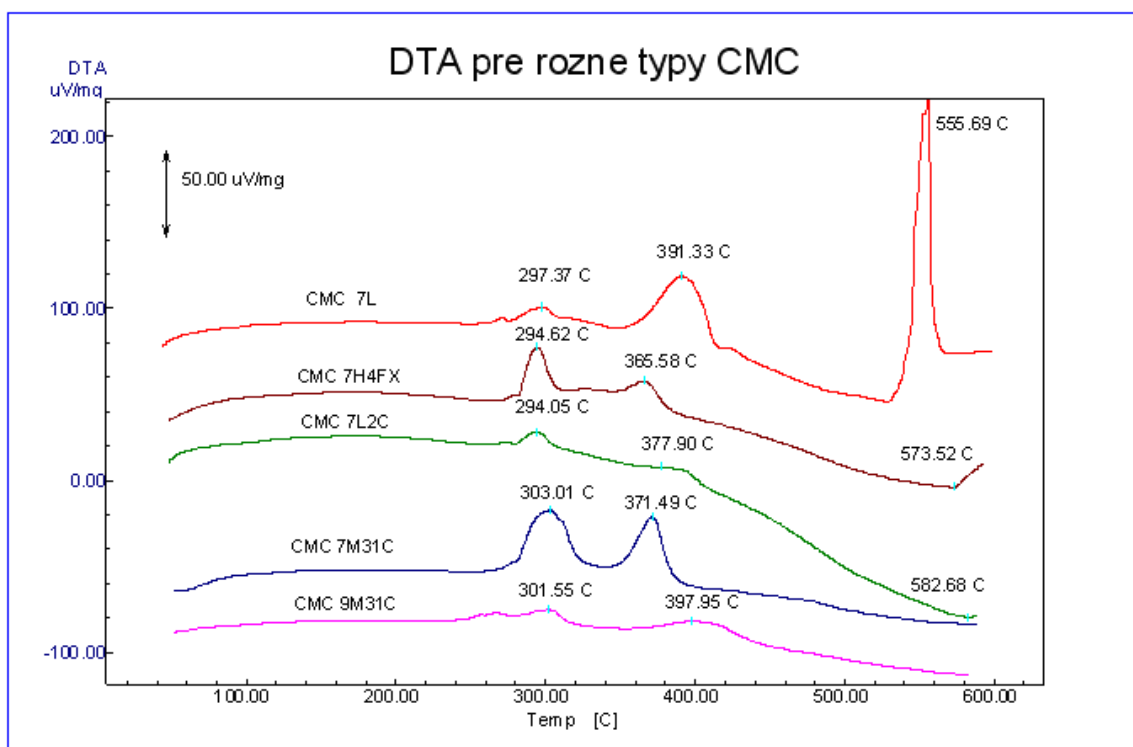
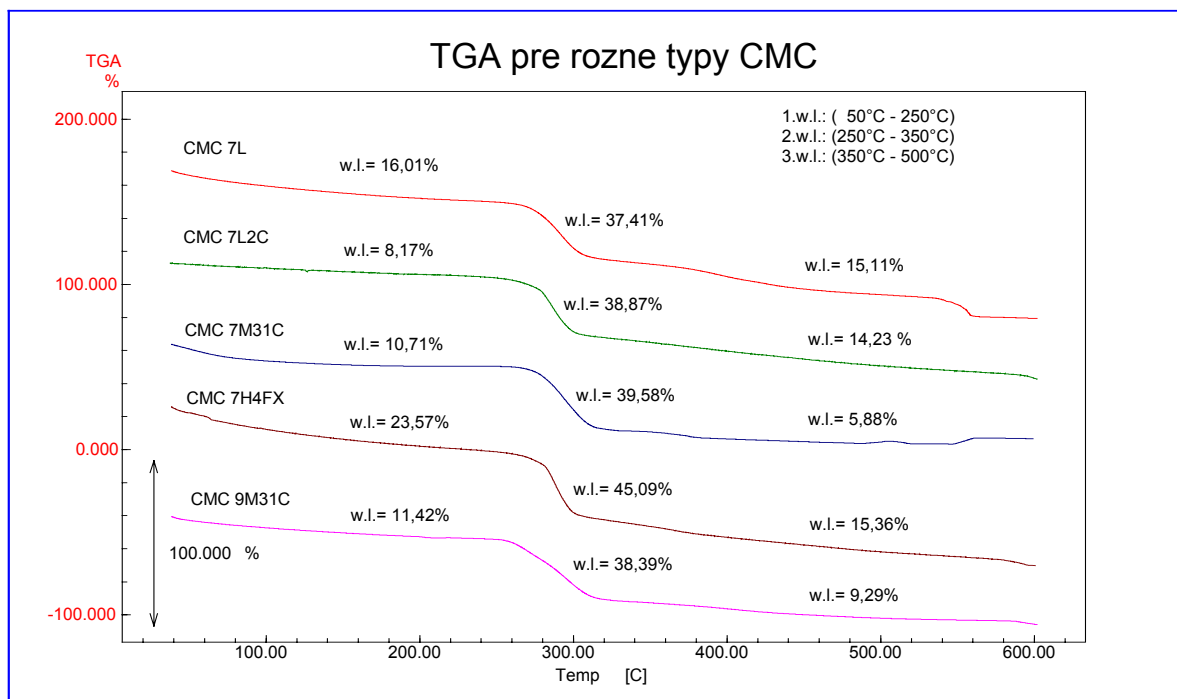
$(D/2) \text{ (m.s}^{-2}\text{)}$	$D \text{ (m.s}^{-2}\text{)}$	$\ln D$	$T \text{ (K)}$	$1/T \text{ (K}^{-1}\text{)}$
$3,15 \cdot 10^{-9}$	$6,29 \cdot 10^{-9}$	-20,27005873	298,15	0,00335
$3,26 \cdot 10^{-9}$	$6,52 \cdot 10^{-9}$	-20,2350233	303,15	0,00330
$4,01 \cdot 10^{-9}$	$8,02 \cdot 10^{-9}$	-20,02769659	308,15	0,00325
$4,58 \cdot 10^{-9}$	$9,15 \cdot 10^{-9}$	-19,89560962	313,15	0,00319
$5,16 \cdot 10^{-9}$	$1,03 \cdot 10^{-8}$	-19,77481774	323,15	0,00309

Tab. XIX: Výpočet difúzneho koeficientu pre CMC – 7H4FX

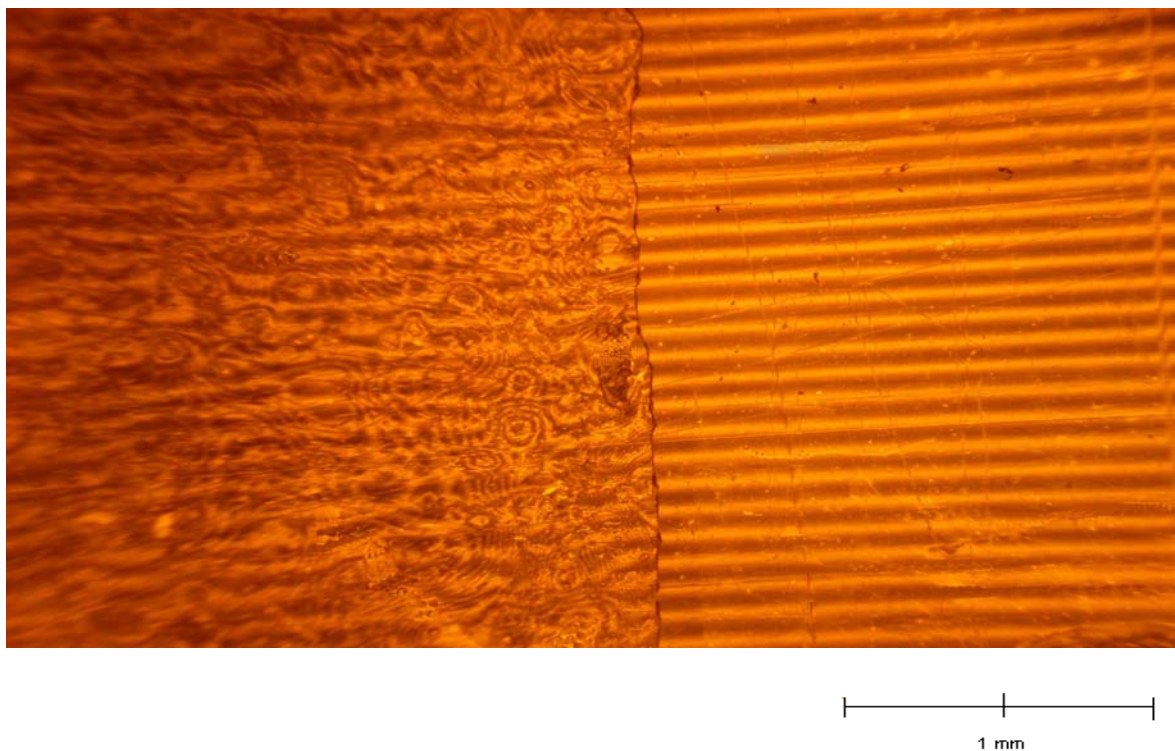
$2D \text{ (m.s}^{-2}\text{)}$	$2Dt \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$	$\delta \text{ (m)}$	$\ln \delta$	$1/T \text{ (K}^{-1}\text{)}$
$3,15 \cdot 10^{-9}$	$9,44 \cdot 10^{-7}$	0,000971602	-6,93656	0,00335
$3,26 \cdot 10^{-9}$	$9,78 \cdot 10^{-7}$	0,000988772	-6,91905	0,00330
$4,01 \cdot 10^{-9}$	$1,20 \cdot 10^{-6}$	0,001096773	-6,81538	0,00325
$4,58 \cdot 10^{-9}$	$1,37 \cdot 10^{-6}$	0,001171653	-6,74934	0,00319
$5,16 \cdot 10^{-9}$	$1,55 \cdot 10^{-6}$	0,001244596	-6,68894	0,00309

Tab. XX: Výpočet hrúbky PNV CMC – 7H4FX pre čas $t = 300s$

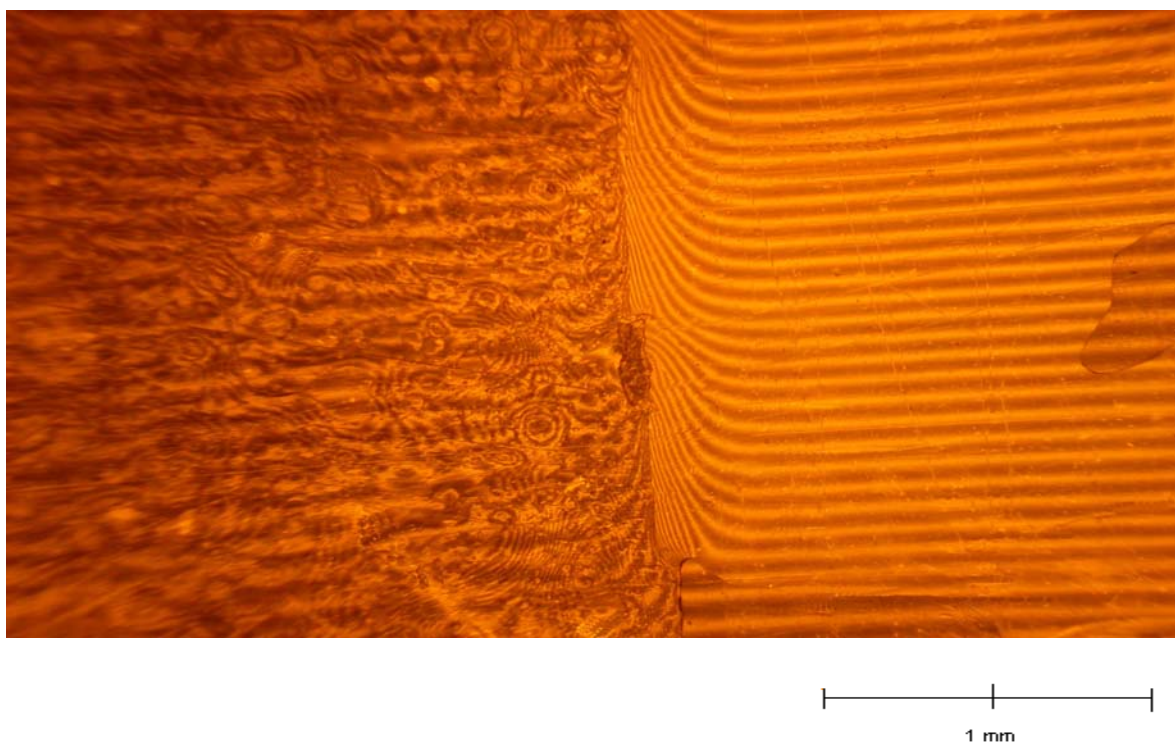
P 22 : Záznamy DTA a TGA



P 23 : *Fotografický záznam hrúbky PNV na čase pre CMC - 7H4FX při $T = 25^{\circ}\text{C}$ v čase 0s a v čase 30 s*

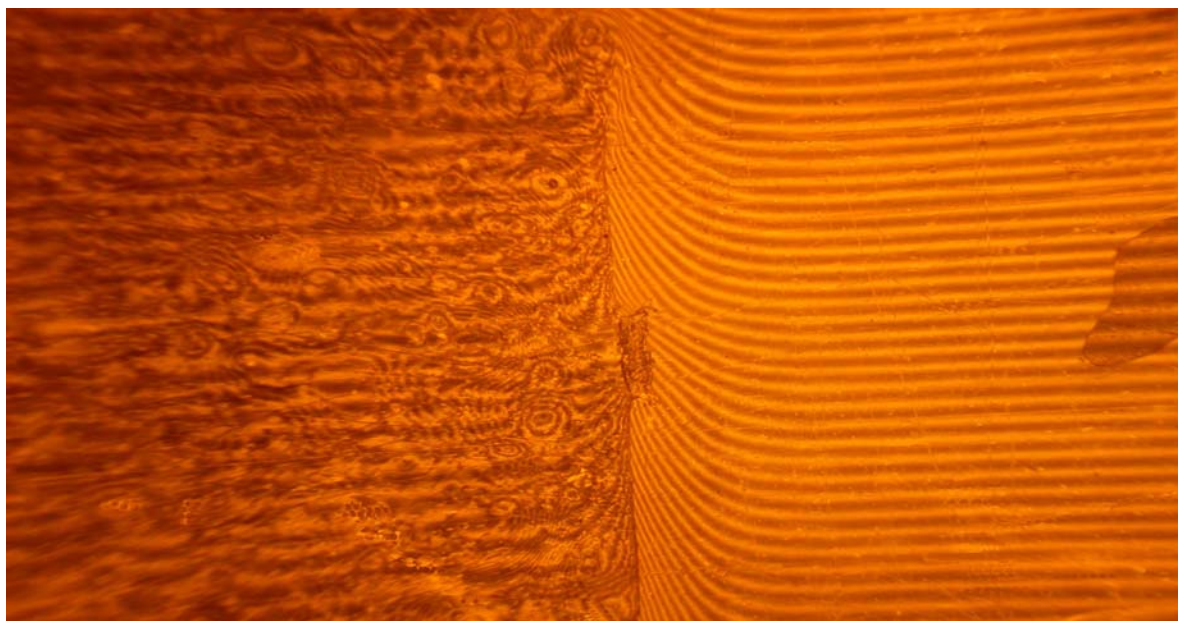


Obr. 19: Fotografický záznam hrúbky PNV pre CMC – 7H4FX v čase 0s



Obr. 20: Fotografický záznam hrúbky PNV pre CMC – 7H4FX v čase 30s

P 24 : *Fotografický záznam hrúbkyPNV na čase pre CMC - 7H4FX při $T = 25^{\circ}\text{C}$ v čase 60s a v čase 89 s*



1 mm

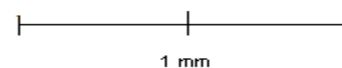
Obr. 21:Fotografický záznam hrúbky PNV pre CMC – 7H4FX v čase 60s



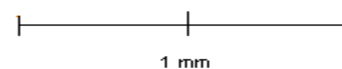
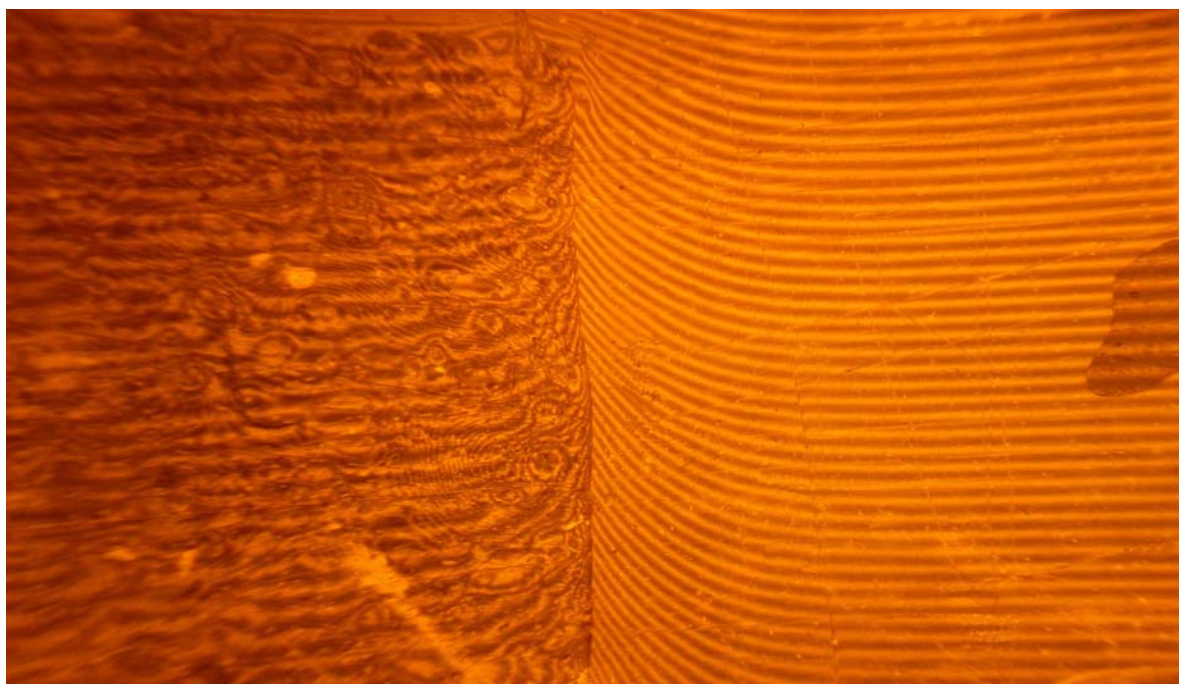
1 mm

Obr. 22:Fotografický záznam hrúbky PNV pre CMC – 7H4FX v čase 89s

P 25 : *Fotografický záznam hrúbky PNV na čase pre CMC - 7H4FX při $T = 25^{\circ}\text{C}$ v čase 119 s a v čase 150 s*

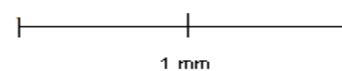
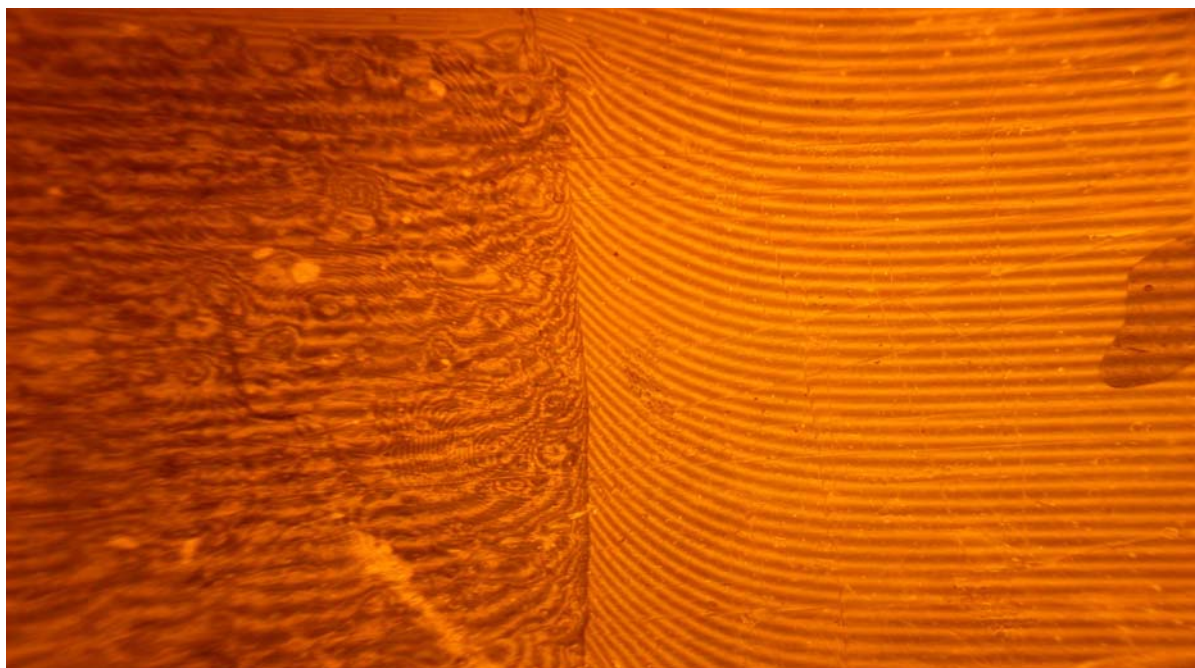


Obr. 23: Fotografický záznam hrúbky PNV pre CMC – 7H4FX v čase 119s

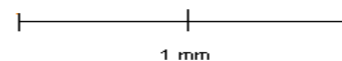


Obr. 24: Fotografický záznam hrúbky PNV pre CMC – 7H4FX v čase 150s

P 26 : *Fotografický záznam hrúbky PNV na čase pre CMC - 7H4FX při $T = 25^{\circ}\text{C}$ v čase 180 s a v čase 239 s*

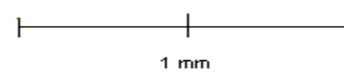


Obr. 25: Fotografický záznam hrúbky PNV pre CMC – 7H4FX v čase 180s

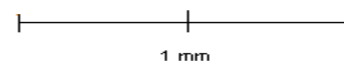


Obr. 26: Fotografický záznam hrúbky PNV pre CMC – 7H4FX v čase 239s

P 27 : Fotografický záznam hrúbky PNV na čase pre CMC - 7H4FX při $T = 25^{\circ}\text{C}$ v čase 299 s a v čase 359 s

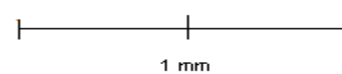


Obr. 27: Fotografický záznam hrúbky PNV pre CMC – 7H4FX v čase 299s

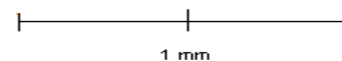
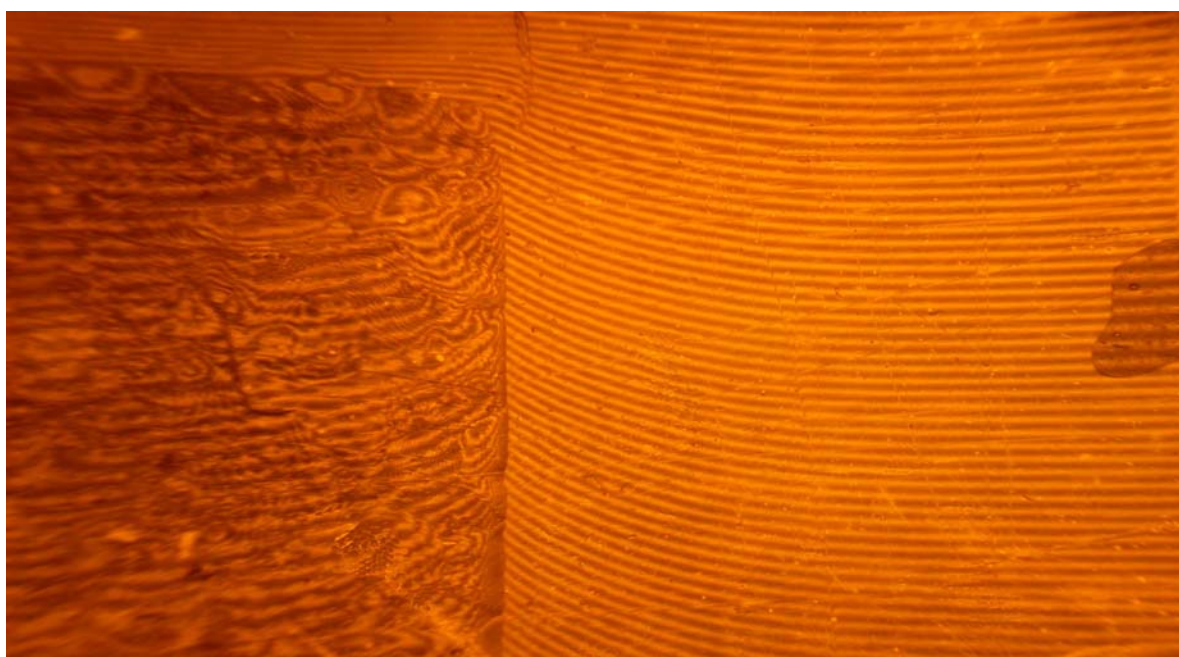


Obr. 28: Fotografický záznam hrúbky PNV pre CMC – 7H4FX v čase 359s

P 28 : *Fotografický záznam hrúbky PNV na čase pre CMC - 7H4FX při $T = 25^{\circ}\text{C}$ v čase 419 s a v čase 479 s*

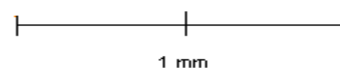


Obr. 29: Fotografický záznam hrúbky PNV pre CMC – 7H4FX v čase 419s



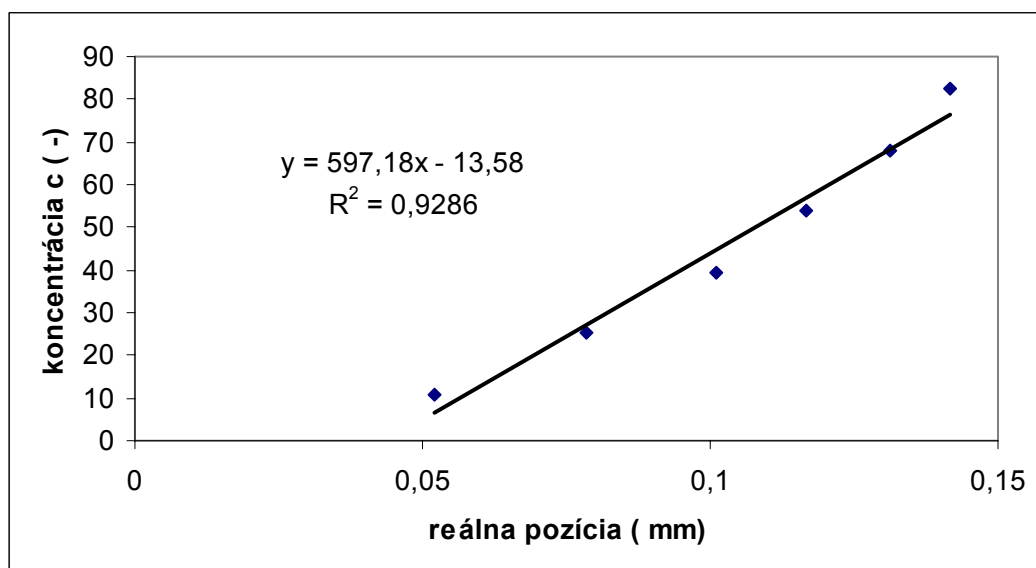
Obr. 30: Fotografický záznam hrúbky PNV pre CMC – 7H4FX v čase 479s

P 29 : *Fotografický záznam hrúbkyPNV na čase pre CMC - 7H4FX při $T = 25^{\circ}\text{C}$ v čase 539 s*

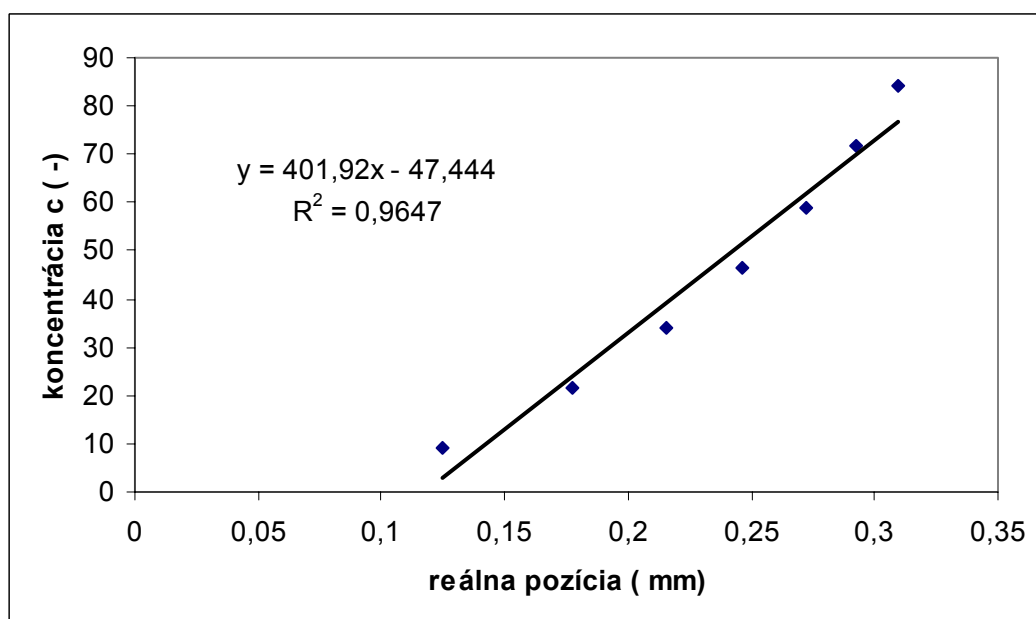


Obr. 31: Fotografický záznam hrúbky PNV pre CMC – 7H4FX v čase 539s

P 30 : Grafy koncentračného rozdelenia pre CMC – 7H4FX pri teplote $T = 25^{\circ}\text{C}$ v čase 30 s a 60s

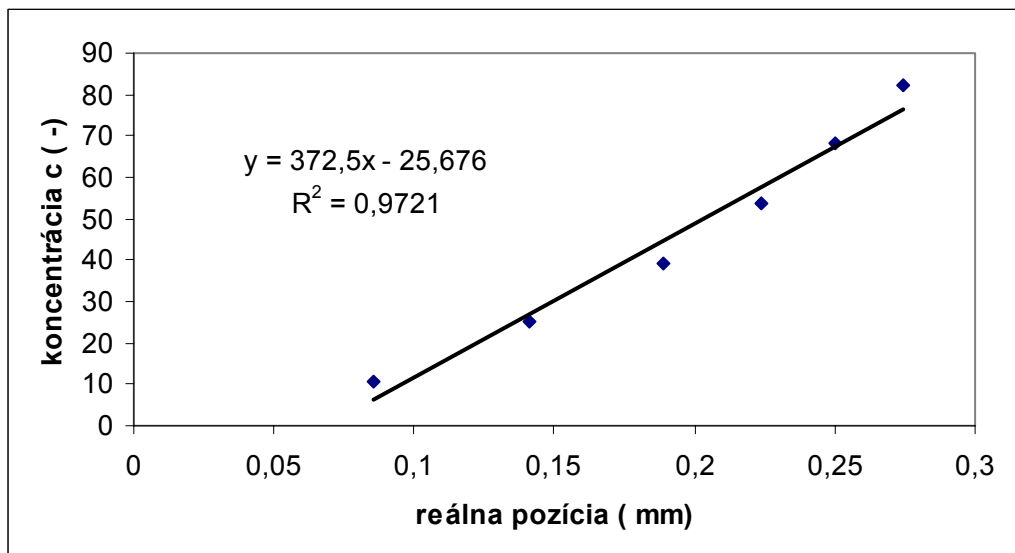


Graf 24: Závislosť koncentrácie od reálnej pozície v čase 30s

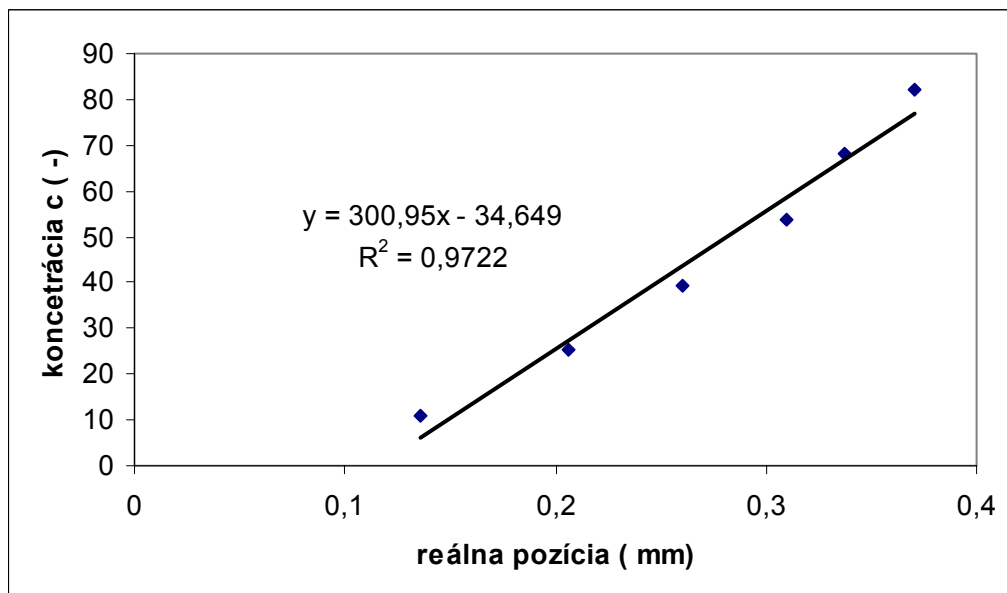


Graf 25: Závislosť koncentrácie od reálnej pozície v čase 60s

P 31 : Grafy koncentračného rozdelenia pre CMC – 7H4FX pri teplote $T = 25^{\circ}\text{C}$ v čase 89 s a 119 s

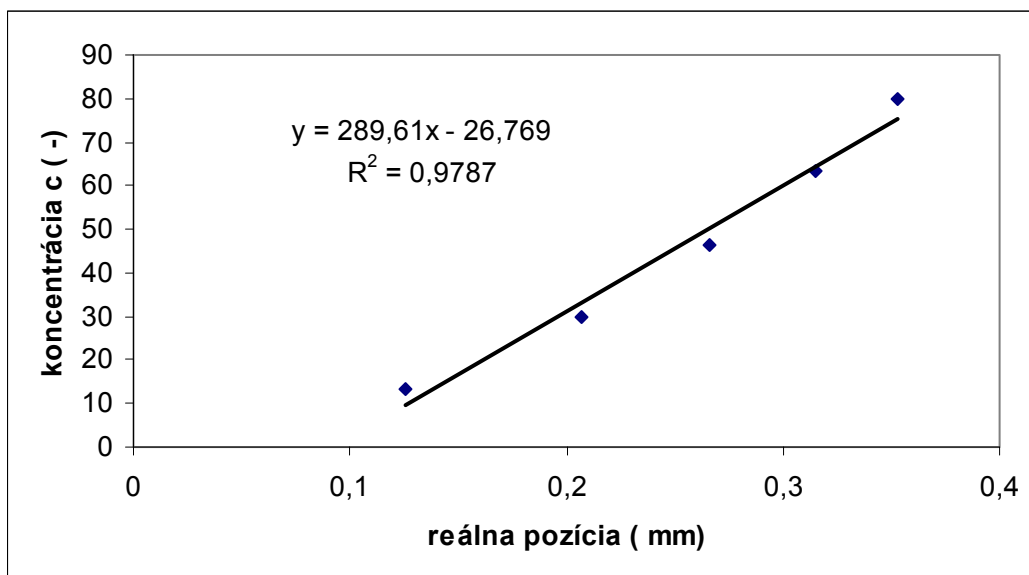


Graf 26: Závislosť koncentrácie od reálnej pozície v čase 89s

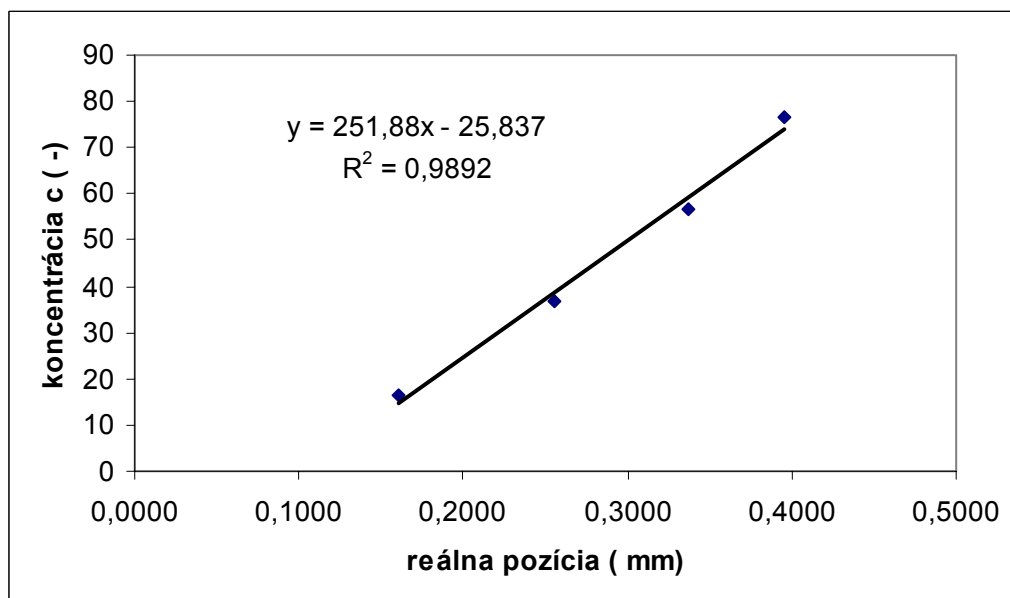


Graf 27: Závislosť koncentrácie od reálnej pozície v čase 119s

P 32 : Grafy koncentračného rozdelenia pre CMC – 7H4FX pri teplote $T = 25^{\circ}\text{C}$ v čase 150 s a 180 s

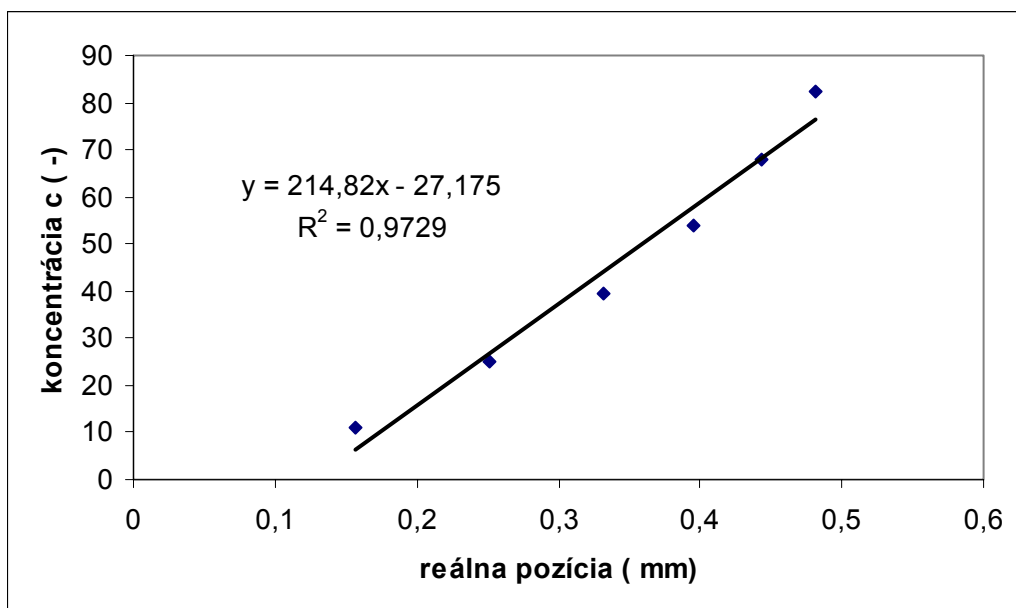


Graf 28: Závislosť koncentrácie od reálnej pozície v čase 150s

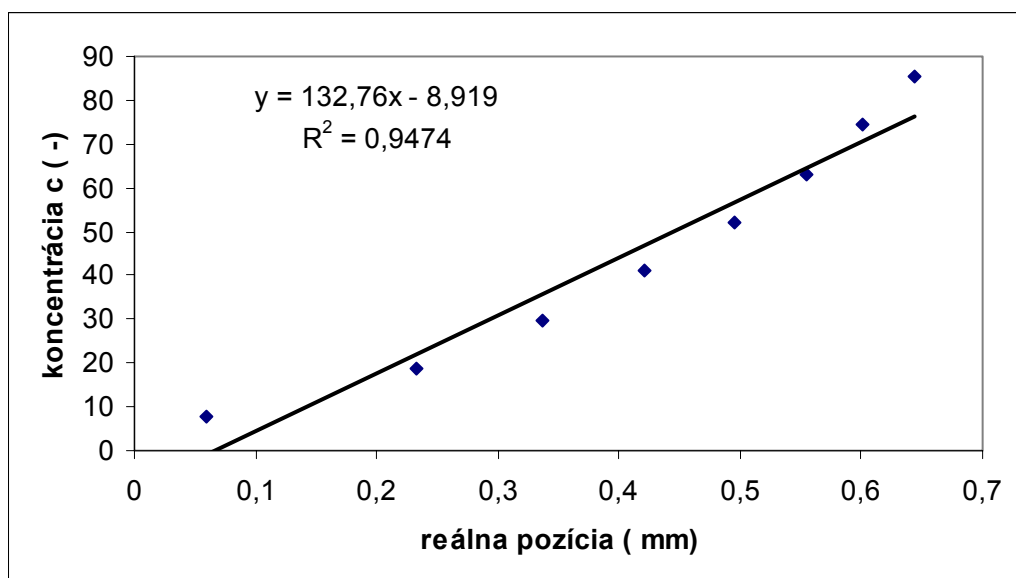


Graf 29: Závislosť koncentrácie od reálnej pozície v čase 180s

P 33 : Grafy koncentračného rozdelenia pre CMC – 7H4FX pri teplote $T = 25^{\circ}\text{C}$ v čase 239 s a 299 s

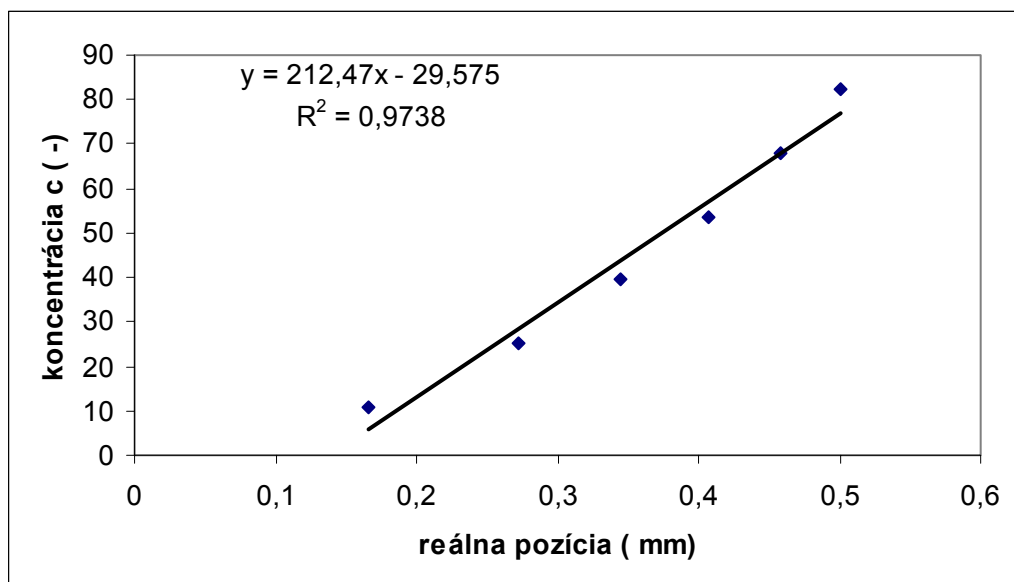


Graf 30: Závislosť koncentrácie od reálnej pozície v čase 239s

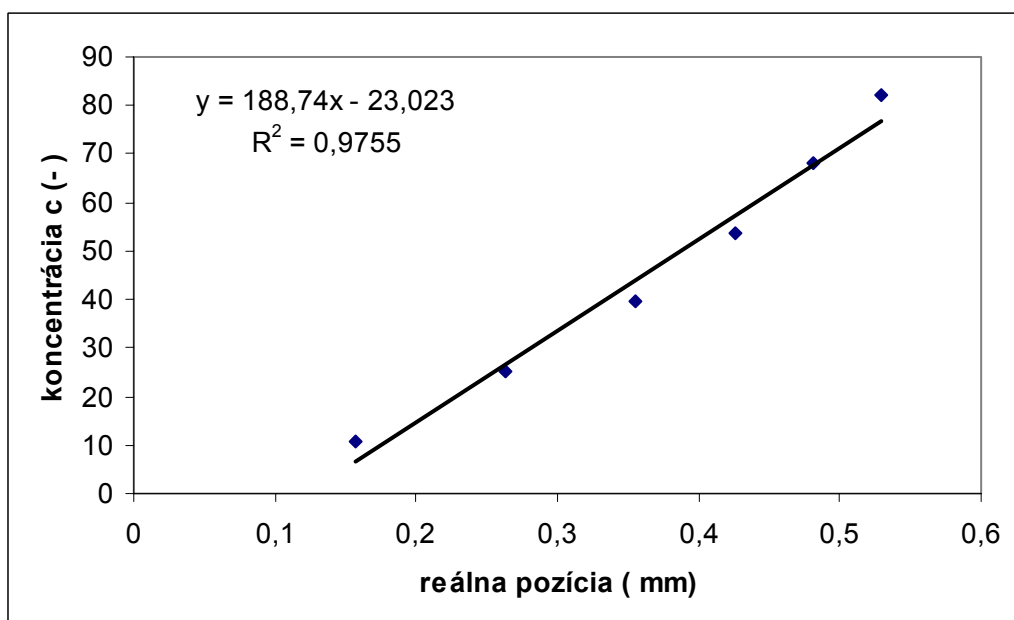


Graf 31: Závislosť koncentrácie od reálnej pozície v čase 299s

P 34 : Grafy koncentračného rozdelenia pre CMC – 7H4FX pri teplote $T = 25^{\circ}\text{C}$ v čase 359 s a 419 s

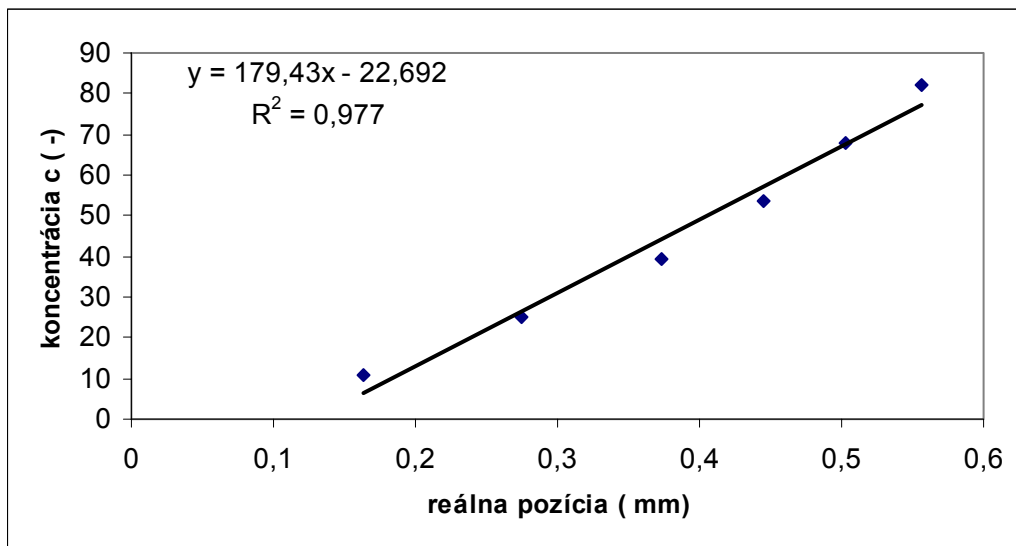


Graf 32: Závislosť koncentrácie od reálnej pozície v čase 359s

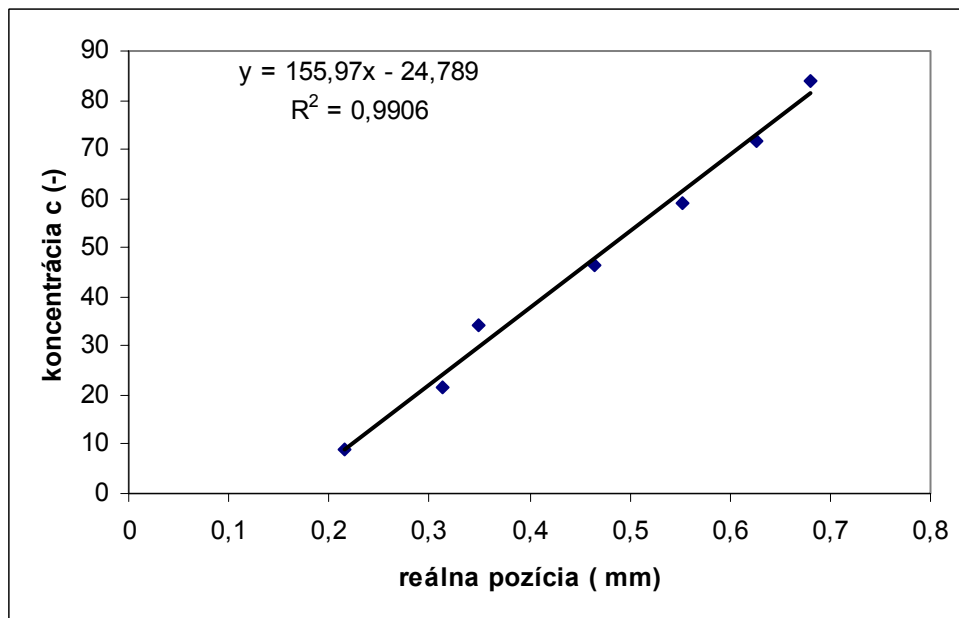


Graf 33: Závislosť koncentrácie od reálnej pozície v čase 419s

P 35 : Grafy koncentračného rozdelenia pre CMC – 7H4FX pri teplote $T = 25^{\circ}\text{C}$ v čase 479 s a 539 s



Graf 34: Závislosť koncentrácie od reálnej pozície v čase 479s



Graf 35: Závislosť koncentrácie od reálnej pozície v čase 539s

P 36 : *Tabuľky koncentračného rozdelenia pre CMC – 7H4FX pri teplote $T = 25^{\circ}\text{C}$ v čase 30 s, 60 s, 89 s*

Č.pretnutia	Pozícia	Reálna pozícia	Index lomu	koncentrácia c
6	134,958	0	1,330	-3,429
5	174,300	0,0521	1,350	10,857
4	194,220	0,0785	1,370	25,143
3	211,152	0,1009	1,390	39,429
2	223,104	0,1167	1,410	53,714
1	234,060	0,1313	1,430	68,000
0	242,028	0,1418	1,450	82,286

Tab. XXI: Určenie koncentrácie na reálnej pozícii v čase $t = 30\text{s}$

Č.pretnutia	Pozícia	Reálna pozícia	Index lomu	koncentrácia c
7	95,936	0	1,330	-3,429
6	190,380	0,1251	1,348	9,071
5	229,649	0,1771	1,365	21,571
4	258,480	0,2153	1,383	34,071
3	281,842	0,2462	1,400	46,571
2	301,228	0,2719	1,418	59,071
1	316,637	0,2923	1,435	71,571
0	329,561	0,3094	1,453	84,071

Tab. XXII: Určenie koncentrácie na reálnej pozícii v čase $t = 60\text{s}$

Č.pretnutia	Pozícia	Reálna pozícia	Index lomu	koncentrácia c
6	300,340	0	1,330	-3,429
5	365,090	0,0858	1,350	10,857
4	406,929	0,1412	1,370	25,143
3	442,790	0,1887	1,390	39,429
2	469,188	0,2236	1,410	53,714
1	489,112	0,2500	1,430	68,000
0	507,540	0,2744	1,450	82,286

Tab. XXIII: Určenie koncentrácie na reálnej pozícii v čase $t = 89\text{s}$

P 37 : Tabuľky koncentračného rozdelenia pre CMC – 7H4FX pri teplote $T = 25^{\circ}\text{C}$ v čase 119s, 150s a 180s

Č.pretnutia	Pozícia	Reálna pozícia	Index lomu	koncentrácia c
6	245,635	0	1,330	-3,429
5	348,067	0,1357	1,350	10,857
4	401,577	0,2065	1,370	25,143
3	441,837	0,2599	1,390	39,429
2	479,548	0,3098	1,410	53,714
1	499,933	0,3368	1,430	68,000
0	525,413	0,3706	1,450	82,286

Tab. XXIV: Určenie koncentrácie na reálnej pozícii v čase $t = 119\text{s}$

Č.pretnutia	Pozícia	Reálna pozícia	Index lomu	koncentrácia c
5	261,240	0	1,330	-3,429
4	355,908	0,1254	1,353	13,238
3	417,467	0,2069	1,377	29,905
2	461,956	0,2658	1,400	46,571
1	499,202	0,3152	1,423	63,238
0	527,654	0,3529	1,447	79,905

Tab. XXV: Určenie koncentrácie na reálnej pozícii v čase $t = 150\text{s}$

Č.pretnutia	Pozícia	Reálna pozícia	Index lomu	koncentrácia c
4	250,471	0	1,330	-3,429
3	372,144	0,1612	1,358	16,571
2	443,394	0,2555	1,386	36,571
1	505,327	0,3376	1,414	56,571
0	549,173	0,3956	1,442	76,571

Tab. XXVI: Určenie koncentrácie na reálnej pozícii v čase $t = 180\text{s}$

P 38 : Tabuľky koncentračného rozdelenia pre CMC – 7H4FX pri teplote $T = 25^{\circ}\text{C}$ v čase 239 s, 299 s a 359 s

Č.prenutia	Pozícia	Reálna pozícia	Index lomu	koncentrácia c
6	413,459	0	1,330	-3,429
5	531,661	0,1566	1,350	10,857
4	602,981	0,2510	1,370	25,143
3	664,327	0,3323	1,390	39,429
2	711,707	0,3950	1,410	53,714
1	748,116	0,4433	1,430	68,000
0	777,043	0,4816	1,450	82,286

Tab. XXVII: Určenie koncentrácie na reálnej pozícii v čase $t = 239\text{s}$

Č.prenutia	Pozícia	Reálna pozícia	Index lomu	koncentrácia c
8	521,475	0	1,330	-3,429
7	566,387	0,0595	1,346	7,683
6	696,631	0,2320	1,361	18,794
5	775,476	0,3364	1,377	29,905
4	839,850	0,4217	1,392	41,016
3	895,241	0,4951	1,408	52,127
2	940,153	0,5545	1,423	63,238
1	975,583	0,6015	1,439	74,349
0	1007,022	0,6431	1,454	85,460

Tab. XXVIII: Určenie koncentrácie na reálnej pozícii v čase $t = 299\text{s}$

Č.prenutia	Pozícia	Reálna pozícia	Index lomu	koncentrácia c
6	297,469	0	1,330	-3,429
5	423,241	0,1666	1,350	10,857
4	503,090	0,2723	1,370	25,143
3	558,116	0,3452	1,390	39,429
2	604,453	0,4066	1,410	53,714
1	643,757	0,4587	1,430	68,000
0	675,614	0,5009	1,450	82,286

Tab. XXIX: Určenie koncentrácie na reálnej pozícii v čase $t = 359\text{s}$

P 39 : Tabuľky koncentračného rozdelenia pre CMC – 7H4FX pri teplote $T = 25^{\circ}\text{C}$ v čase 419 s, 479 s a 539 s

Č.pretnutia	Pozícia	Reálna pozícia	Index lomu	koncentrácia c
6	404,574	0	1,330	-3,429
5	522,985	0,1568	1,350	10,857
4	603,272	0,2632	1,370	25,143
3	673,243	0,3559	1,390	39,429
2	726,618	0,4265	1,410	53,714
1	767,882	0,4812	1,430	68,000
0	803,765	0,5287	1,450	82,286

Tab. XXX: Určenie koncentrácie na reálnej pozícii v čase $t = 419$ s

Č.pretnutia	Pozícia	Reálna pozícia	Index lomu	koncentrácia c
6	389,250	0	1,330	-3,429
5	512,550	0,1633	1,350	10,857
4	596,700	0,2748	1,370	25,143
3	671,400	0,3737	1,390	39,429
2	724,950	0,4446	1,410	53,714
1	769,050	0,5030	1,430	68,000
0	809,550	0,5567	1,450	82,286

Tab. XXXI: Určenie koncentrácie na reálnej pozícii v čase $t = 479$ s

Č.pretnutia	Pozícia	Reálna pozícia	Index lomu	koncentrácia c
7	511,412	0	1,330	-3,429
6	674,779	0,2164	1,348	9,071
5	747,331	0,3125	1,365	21,571
4	775,235	0,3494	1,383	34,071
3	862,500	0,4650	1,400	46,571
2	928,456	0,5524	1,418	59,071
1	984,772	0,6270	1,435	71,571
0	1024,853	0,6801	1,453	84,071

Tab. XXXII: Určenie koncentrácie na reálnej pozícii v čase $t = 539$ s