

**Štúdium transportných javov
v kondenzovaných disperzných gélových
sústavách.**

**The study of the transport phenomena in the
condensed disperse gel like natural polymer
systems.**

Viera Macenková

Diplomová práca
2005



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Vložit oficiální zadání diplomové/bakalářské práce

Chcela by som poďakovať vedúcemu diplomovej práce pánu prof. Ing. Lubomírovi Lapčíkovi DrSc. za odborné vedenie v priebehu celej práce, cenné pripomienky a rady pri spracovaní výsledkov tejto diplomovej práce.

Ďalej by som chcela poďakovať Mgr. Barbore Lapčíkovej Ph.D., Mgr. Alešovi Mráčkovi, Ing. Antonínovi Minaříkovi, Ing. Martinovi Surýnkovi a Ing. Pavlovi Urbanovi za cenné rady a pomoc pri praktickom vyhodnocovaní a meraní pripravených vzoriek.

Rada by som tiež poďakovala laborantkám pani Lee Konečnej a pani Hane Michalíkovej za zaistenie technických prostriedkov pre uskutočnenie mojej diplomovej práce.

Táto diplomová práca s názvom Štúdium transportných javov v kondenzovaných disperzných gélových sústavách bola vypracovaná na Ústave fyziky a materiálového inžinierstva Fakulty technologickej Univerzity Tomáša Bati 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 pracovala samostatne a použitú literatúru som citovala.

V Zlíne, 31.5.2005

.....

Meno diplomanta

ABSTRAKT

Bola študovaná príprava tenkých bikomponentných filmov obsahujúcich okrem biologicky aktívnej oxycelulózy filmotvorný nosič hydroxyethylcelulózu. Metódou interferenčnej mikroskopie bola študovaná kinetika tvorby povrchovej napučanej vrstvičky týchto filmov a stanovené hodnoty stredných integrálnych difúzných koeficientov H_2O v tenkom filme OC / HEC. Na základe teplotnej závislosti difúzných koeficientov a hrúbok povrchových napučaných vrstiev boli vypočítané hodnoty expanzných prác polymérnych klbk študovaných sústav pod účinkom vnútorného tlaku. Na základe rovnice odvodenéj Ueberreiterom a Asmussenom pre teplotnú závislosť hrúbky povrchovej napučanej vrstvičky a rovnice odvodenéj Lapčíkom a Valkom boli vypočítané hodnoty vnútorného tlaku v gélovej sústave za zjednodušeného predpokladu rovnosti aktivačného objemu H_2O a jej objemu molárneho.

RESUMÉ

There was studied a method of bicomponental thin layers preparation of oxy-cellulose and H_2O -cellulose. There was studied the kinetics of swollen surface layer production in the mentioned systems during of liquid water incorporation. On the base of these measurements there were determined the integral mean values of diffusion coefficient of H_2O in the thin layer of OC / HEC. On the base of temperature dependences of the kinetic parameters there were received the values of activation enthalpy of diffusion process of swelling, diffusion connected with swelling, and expansion activated work of polymeric samples under influence of internal pressure. The value of the internal pressure was determined from the equation introduced by Lapčík and Valko.

OBSAH

ÚVOD	6
1 TEORETICKÁ ČASŤ	8
1.1 Napučiavanie	8
1.2 Rozpustnosť	10
1.2.1 Kinetika rozpúšťania tuhej látky	12
1.3 Difúzia	13
1.3.1 Základy teórie difúzie	13
1.3.2 Fickové zákony	14
1.3.3 Difúzny koeficient	15
1.3.4 Aktivačné parametre	16
1.3.5 Difúzny proces rozpúšťania polymérov	17
1.3.6 Povrchová napučaná vrstvička	19
1.4 Celulóza	28
1.4.1 Štruktúra celulózy	28
1.4.2 Chemické vlastnosti celulózy	29
1.4.3 Zdroje celulózy	30
1.4.4 Spracovanie a výroba celulózy	30
1.4.5 Využitie celulózy	31
1.4.6 Druhy celulózy	31
1.4.7 Oxycelulóza – OC	33
1.4.8 Hydroxyethylcelulózy - HEC	33
1.4.9 Rozpúšťadla derivátov celulózy	34
1.4.10 Zmäkčovadla derivátov celulózy	35
1.5 Viskozita	36
2 STANOVENIE CIEĽOV DIPLOMOVEJ PRÁCE	39
3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	40
3.1 Molárna hmotnosť a limitné viskozitné číslo	40
3.2 UV – VIS spektroskopia	42
3.2.1 Experimentálna technika UV -VIS spektroskopie	45
3.2.2 Meranie UV - VIS spektier	46
3.3 Infračervená spektroskopia	47
3.3.1 Druhy vibrácii polyatómovej molekuly	49
3.3.2 Meranie infračervených spektier	50
3.3.3 Zápis a rozbor infračerveného spektra	50
3.3.4 Infračervené spektrá s Fourierovou transformáciou	52
3.3.5 Tabletová, KBr technika (FT-IR)	53
3.4 Klínová interferometria	54
3.4.1 Interferencia svetla v klinovej vrstve	54
3.4.2 Schéma experimentálneho zariadenia	56
3.4.3 Interpretácia interferogramov a výpočet difúzneho koeficientu	56
3.5 Termická gravimetrická analýza (TGA)	59
3.6 Diferenciálna termická analýza (DTA)	61
3.7 Použité chemikálie	63
3.8 Príprava vzorkov	63
3.8.1 Príprava vzorkov pre meranie viskozity a limitného viskozitného čísla	63
3.8.2 Príprava vzorkov pre štúdium UV – VIS spektroskopie	64

3.8.3	Príprava klínových filmov pre interferometrické meranie	65
3.8.4	Príprava filmov do Petriho misiek pre ostatné merania.....	66
3.9	Metódy a podmienky stanovovania	66
3.9.1	Metódy a podmienky stanovovania viskozity a limitného viskozitného čísla.....	66
3.9.2	Metódy a podmienky merania UV-VIS spektroskopie.....	66
3.9.3	Metódy a podmienky získavania interferogramov	66
3.9.4	Metódy a podmienky získavania FTIR, DTA,TGA záznamov ..	67
3.10	Použité strojné a testovacie zariadenie	67
3.11	Výsledky a diskusia	68
	ZÁVER	76
	ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV	77
	ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK.....	79
	ZOZNAM OBRÁZKOV	82
	ZOZNAM TABULIEK	83
	ZOZNAM GRAFOV	84
	ZOZNAM PRÍLOH	85
	PRÍLOHY	86

ÚVOD

Prírodné polyméry predstavujú obnoviteľný zdroj surovín s vyhranenými fyzikálnymi a chemickými vlastnosťami. Medzi nimi dominantné postavenie zaujímajú: celulóza, škrob, dextríny, kolagény, želatína a ďalšie.

Vzhľadom na dominantné postavenie celulózy v tejto skupine látok je trvalý záujem o jej komplexnejšie využitie. Ročný prírastok celulózy vo forme drevnej hmoty sa z celosvetového hľadiska odhaduje na 10^9 ton. Patrí medzi najviac spracovávané produkty, jej výroba vo forme buničiny v Českej republike reprezentuje jeden milión ton a v Slovenskej republike 700 000 ton ročne. Derivatizáciou celulózy možno získať produkty špecifických vlastností, z ktorých najvýznamnejšou je ich ľahká biodegradabilita.

Príroda v priebehu tisícročí vybavila svoj komplex širokou paletou enzýmov (celuláza, hydroláza, reduktáza, oxyláza,...), pomocou ktorých možno celulózu transformovať a tak získavať produkty vysokého a zároveň nízkeho molekulárneho charakteru.

Aplikabilita dvoch derivátov celulózy vybraných za základ tohto štúdia – oxycelulóza a hydroxyethylcelulóza – nebola doposiaľ v celej šírke vyčerpaná. Táto diplomová práca chce k tejto problematike priložiť skromný príspevok.

1 TEORETICKÁ ČASŤ

1.1 Napučíavanie

Najcharakteristickejšou vlastnosťou gélov je ich schopnosť napučíavať. 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 chemickými alebo fyzikálnymi väzbami. Pri makromolekulovej sieti, kde dotykové body majú fyzikálny charakter, bude napučíavanie neobmedzené, t.j. stupeň napučíavania bude vysoký a s časom sa gél celkom rozpustí (peptizácia). Pri zosieťovaní chemickými priečnymi väzbami napučíavanie je obmedzené a gél prijme len určité (maximálne) množstvo kvapaliny.

Stupeň napučíavania udáva počet mólov pohltenej kvapaliny vzhľadom na počet mólov monomérnych 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. Niže tejto teploty však rovnováha nenastane, pretože sa zabrzdí pohyb častočiek. Zamrznuté gély označujeme ako sklá. Prechod medzi kvapalným a gélovitým stavom je sprevádzaný premenou viskóznej kvapaliny, prípadne elastického gélu na pevné nepohyblivé sklo. Bod zamrznutia gélu sa znižuje s obsahom kvapaliny, ktorou bol gél napučaný.

Pri určitej teplote napučiavanie neprebieha konštantnou rýchlosťou, pričom sa riadi diferenciálnou rovnicou, ktorá charakterizuje monomolekulové reakcie:

$$\frac{dm}{dt} = k \cdot (m_{\max} - m) \quad (1)$$

kde $m_{\max}$ je hmotnosť prijatého rozpúšťadla, m je hmotnosť v čase t a k je rýchlostná konštanta napučiavania. Rýchlostná konštanta napučiavania 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 tzv. tlaku napučiavania. Tento tlak je analogický osmotickému tlaku, pričom úlohu membrány má nepohyblivé fázové rozhranie na povrchu gélu a jej vnútorná mriežka. Tlak napučiavania sa stanovuje z protitlaku, ktorý je potrebný na to, aby sa zastavila inkorporácia kvapaliny. Pri dosiahnutí rovnovážneho stavu je tlak napučiavania rovný nule a pri malom obsahu rozpúšťadla sa tlak napučiavania blíži nekonečnu.

Vznik lyogélov pri napučívaní je spojený so zmenou entalpie. Najviac tepla sa uvoľní na začiatku napučiavania, potom postupne klesá a pri dosiahnutí rovnováhy sa rovná nule. Teplá napučiavania sa rádovo rovnajú solvatačným teplám.

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

- 1) *Neobmedzené napučiavanie* – makromolekulárna látka napučiava neobmedzene a prechádza na homogénny roztok.
- 2) *Obmedzené napučiavanie* – jeho dôsledkom je odseparovanie oboch fáz. Značne napučaný gél, tj. gélová fáza (koacervát), je v termodynamickej rovnováhe so zriedeným koexistujúcim roztokom makromolekulárnej substancie.
- 3) *Obmedzené napučiavanie sieťovaných polymérov* – sieťované polyméry vzhľadom ku svojej štruktúre napučiavajú iba obmedzene. Rozpúšťadlo v napučanom géle je v termodynamickej rovnováhe s rozpúšťadlom v koexistujúcej kvapalnej fáze.

Rozdiel pôsobenia rôznych rozpúšťadiel pri napučíavaní si možno vysvetliť takto: ak napučíava polymérna látka, dochádza tým k uvoľňovaniu konformácii reťazcových molekúl medzi bodmi zosieťovania. To spôsobuje z termodynamického hľadiska pokles vnútornej energie. Napučíavanie môže preto pokračovať len tak dlho, pokiaľ bude prírastok entalpie spôsobený zmenou vnútornej energie interakciami makromolekúl a molekúl rozpúšťadla kompenzovaný zmenou entropie [1, 2, 3].

1.2 Rozpustnosť

Rozpustnosť a napučíavanie makromolekúl sú dôležité procesy pre praktické použitie niektorých polymérnych materiálov, napríklad v náterových hmotách alebo pri výrobe vlákien z roztoku, prípadne vo fotolitografii pri vytváraní svetlocitlivých vrstiev. Rozpúšťacie a napučíavacie vlastnosti tuhých makromolekulárnych látok majú ďalej význam pre ich použitie ako konštrukčných materiálov v chemickom priemysle, pri ochrane proti korózii, ale predovšetkým ako funkčných prekursorov pre aplikácie v mikroelektronike a medicíne.

Ak je tuhá látka v styku s kvapalinou, v ktorej sa rozpúšťa bez podstatných chemických zmien, pokračuje rozpúšťanie len do určitej medze, až sa vytvorí nasýtený roztok. Tento nasýtený roztok spolu s pevnou fázou predstavuje heterogénnu rovnovážnu sústavu, ktorej rovnovážny stav je za danej teploty a tlaku určený koncentráciou rozpúšťanej látky v nasýtenom roztoku, tj. jej rozpustnosťou, v zmysle Gibbsovoho fázového zákona.

Chovanie makromolekulárnych látok je pri rozpúšťaní v niektorých bodoch podobné ako chovanie nízkomolekulárnych látok pri tom istom procese. Na druhej strane sa však v niektorých prípadoch podstatne líšia.

V oblasti nízkomolekulárnych zlúčenín sa všeobecne stretávame pri rozpúšťaní s rovnováhou medzi kvapalnou fázou zmesi a tuhou, homogénnou kryštalickou fázou. Rozpustnosť je obyčajne obmedzená termodynamickými podmienkami.

Podstatne inak sa chovajú makromolekulárne látky, ktoré sú viac, či menej amorfné. Pri rozpúšťaní takejto látky sú obyčajne v rovnováhe v obidvoch fázach obsiahnuté obidve zložky v zmysle intenzívneho kritéria termodynamickej rovnováhy. Amorfnú látku si môžeme predstaviť ako podchladenú kvapalinu. Vedľa otázky rozpustnosti vzniká u makromolekulárnych látok tiež otázka miešateľnosti makromolekulárnej substancie a rozpúšťadla. Makromolekulárne látky sú väčšinou buď obmedzene rozpustné alebo úplne rozpustné. Táto ich vlastnosť výrazne závisí od ich mólovej hmotnosti.

Amorfné polyméry - o rozpustnosti amorfných polymérov platí to isté, čo o miešateľnosti nízkomolekulárnych kvapalín. Roztok samovoľne vzniká vtedy, ak je volná entalpia roztoku nižšia ako volná entalpia čistých zložiek.

Čiastočne kryštalické polyméry - najväčší problém spočíva v tom, že neexistuje ostré rozhranie medzi amorfnou a kryštalickou fázou. U čiastočne kryštalických polymérov je rýchlosť rozpúšťania značne nižšia ako u látok čisto amorfných, tzn. difúzia molekúl do kryštalickej fáze je značne obmedzená.

Sieťované polyméry - sú principiálne nerozpustné, ak nedôjde k rozrušeniu chemickej väzby. Môžu viac či menej napučiavať v závislosti od vzájomnej interakcie segment - molekula rozpúšťadla. Stupeň napučievania závisí na stupni zosieťovania a na vzájomnej interakcii medzi makromolekulárnou látkou a rozpúšťadlom.

Rozpúšťanie makromolekulárnej látky nastáva až po uplynutí indukčnej periódy rozpúšťania. Pri definovaných hydrodynamických podmienkach a konštantnej teplote má stacionárny charakter. Rýchlosť rozpúšťania polyméru je predovšetkým určená rýchlosťou difúzie do polymérnej substancie. Rýchlosť difúzie závisí tiež na mólovom objeme a chemickej štruktúre rozpúšťadla. A tá je opäť závislá od rýchlosti generácie vakantných dier v smere koordináty toku.

Vplyv molekulovej štruktúry sa okrem difúzneho procesu napučievania prejavuje aj na difúznom procese rozpúšťania. Sú to síce dva samostatné deje, ale veľmi úzko so sebou súvisia. Do akej miery pripraví difúzny proces napučievania štruktúru napučanej vrstvičky polyméru za danej teploty a rýchlosti miešania, takou rýchlosťou môže prebiehať rozpúšťanie. Difúzny proces rozpúšťania je okrem ostatných podmienok určený podobne

ako difúzny proces napučievania teplotou, molekulovou hmotnosťou polyméru a jeho tepelnou históriou, ale navyše aj hydrodynamikou miešania, ktorá má vplyv na celkovú efektívnu hrúbku napučanej vrstvičky. Ako zistili Ueberreiter a Kirchner [4], čím je väčšia rýchlosť miešania, tým sa znižuje hrúbka napučanej vrstvičky zmenšením gélovej a kvapalnej vrstvičky a tým je vyššia rýchlosť rozpúšťania. Táto závislosť je však limitovaná teplotou a kritickou hodnotou rýchlosti miešania, pri ktorej sa už hrúbka napučanej vrstvičky nemení. To závisí jednak na procese napučievania, pri ktorom dochádza okrem transportu difundujúcich nízkomolekulárnych látok aj ku konformačným zmenám polymérnych reťazcov, jednak na veľkosti vzájomného difúzneho koeficientu.

Napučená vrstva tvorí určitú potenciálovú bariéru, ktorá zabraňuje prechodu alebo spomaľuje prechod solvatovaných polymérnych reťazcov do rozpúšťadla.

1.2.1 Kinetika rozpúšťania tuhej látky

Rozpúšťanie tuhých nízkomolekulárnych látok v kvapalinách sa skladá z dvoch štádií. Najprv prebieha vlastné rozpúšťanie, tj. prechod látky z tuhej fáze do nepohyblivej vrstvy nasýteného roztoku. Druhým štádiom je difúzia rozpustenej látky z povrchovej vrstvičky, tj. od fázového rozhrania dovnútra roztoku, tj. z vrstvy nasýteného roztoku do vrstvy s nižšou koncentráciou. Výsledná rýchlosť bude závisieť na rýchlosti najpomalšieho procesu. Pri rýchlych reakciách v kvapalných roztokoch bývajú difúzne stupne najpomalším procesom a preto určujú kinetiku procesu a hovoríme, že proces prebieha v difúznej oblasti. Vlastné rozpúšťanie na fázovom rozhraní je najčastejšie podstatne rýchlejšie ako difúzia. Je teda možné aplikovať Nerstovu difúznú teóriu kinetiky heterogénnych procesov, podľa ktorej je celková rýchlosť rozpúšťania určená difúziou k fázovému rozhraniu a od neho. Ak je rýchlosť reakcie menšia ako rýchlosť difúzie, potom výslednú kinetiku určuje chemická reakcia. Hovoríme, že proces prebieha v kinetickej oblasti. Ak sú rýchlosti difúzie a vlastnej chemickej reakcie rádovo rovnaké, prebieha proces v tzv. prechodnej oblasti [1, 2, 3].

1.3 Difúzia

1.3.1 Základy teórie difúzie

Heterogénne procesy prebiehajú na styku dvoch fáz. Najčastejším prípadom je proces prebiehajúci na rozhraní tuhej a plynnej fázy, resp. tuhej a kvapalnej fázy. Takýto dej prebiehajúci na povrchu tuhej fázy sa skladá z niekoľkých štádií:

- 1) difúzia reagujúcich látok k povrchu
- 2) adsorpcia reagujúcich látok na povrchu
- 3) reakcia na povrchu
- 4) desorpcia produktov
- 5) difúzia produktov od povrchu.

Difúzne javy patria k základným fyzikálne - chemickým procesom molekulárneho prenosu hmoty. Difúzia je samovoľné vyrovnávanie koncentračných rozdielov molekúl, iónov alebo koloidných častíc v plyne alebo v roztoku v dôsledku ich chaotického tepelného (Brownovho) pohybu a z termodynamického hľadiska sa jedná o proces, pri ktorom dochádza k transportu hmoty v dôsledku existencie gradientu chemického potenciálu. Dej je nevratný a pokračuje až do úplného vyrovnania koncentrácií, pretože chaotickému rozdeleniu častíc odpovedá maximálna entropia sústavy a minimálna hodnota voľnej entalpie. Ako sme už uvádzali, rýchlosť difúzie je určujúcim dejom pre kinetiku mnohých procesov a závisí na koncentrácií. Hraje dôležitú úlohu vo viacerých procesoch ako je napučovanie, rozpúšťanie, adhézia na fázovom rozhraní, príprava tenkých filmov, mechanické a tepelné spracovanie, ďalej pri adsorpcii (vrátane adsorpcie na katalyzátoroch pri heterogénnej katalýze), pri výmene iónov, pri sušení tuhých látok a membránových separačných procesoch. Difúzia je ovplyvňovaná rôznymi fyzikálnymi javmi a samozrejme je značne závislá na štruktúre tuhých látok. Podľa štruktúry tuhej látky sa rozlišuje na difúziu v pórovitých látkach citlivú na štruktúru a difúziu v tuhých látkach s homogénnou stavbou (nepórovité), necitlivou na štruktúru. Mechanizmus difúzie necitlivej na štruktúru je veľmi komplikovaný a je rôzny u jednotlivých typov tuhej látky [5, 6].

V súčasnosti štúdium difúzneho transportu polymérnych materiálov prebieha v dvoch oblastiach. Za prvé v zriedených roztokoch a za druhé v zlúčeninách s malou molekulovou

hmotnosťou a v polyméroch vo forme gélu a roztoku. Pojem difúzia je známy vo všetkých odvetviach vedy a technológie.

K difúzii dochádza každodenne aj u živých organizmov a to v prípade prijímania potravy a iného materiálu z okolia, v prípade distribúcie tohto materiálu po tele, a za tretie v prípade odstránenia metabolických produktov naspäť do okolia. Z tohto pohľadu preto patrí medzi najdôležitejšie procesy spojené s premenou v živej hmote.

Rozhodujúci vplyv na charakter difúzneho procesu majú rozličné faktory, najmä teplota, tlak, rýchlosť prietoku atď. Rýchlosť difúzie rastie s teplotou podstatne pomalšie ako rýchlosť chemickej reakcie. Preto pri znižovaní teploty rýchlosť chemickej reakcie klesá prudšie ako rýchlosť difúzie. Pri nízkych teplotách heterogénny proces teda obyčajne beží v kinetickej oblasti [9].

1.3.2 Fickové zákony

Pod pojmom Fickové zákony rozumieme dva základné vzťahy pre popis priebehu uvažovaných procesov, ktoré vyplývajú z aplikácie zákonitostí termodynamiky nevratných dejov. V binárnej sústave, ak uvažujeme jednorozmernú difúziu, dostávame tieto vzťahy :

$$J_i = -D \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad 1. \text{ Fickov zákon} \quad (2)$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c_i}{\partial x} \right) \quad 2. \text{ Fourier - Fickov zákon} \quad (3)$$

kde J_i je difúzny tok zložky i , D je difúzny koeficient, c_i je koncentrácia zložky i , t je čas a x súradnice.

Prvý Fickov zákon opisuje proces stacionárnej difúzie pri konštantnom žriedle v čase. Druhý je opisom nestacionárneho difúzneho procesu.

Pri daných počiatočných a okrajových podmienkach možno integráciou vyššie uvedených rovníc získať vzťahy pre stanovenie charakteristických parametrov difúzie, tj. tvar koncentračných polí a hodnoty fenomenologických koeficientov – difúzných koeficientov, prípadne až difúzných konštánt $[D]_i$ [7].

1.3.3 Difúzny koeficient

Difúzny koeficient, ako základný charakteristický parameter difúzneho procesu, je rovný toku látky jednotkovou plochou (kolmou na smer toku) za jednotku času a pri jednotkovom koncentračnom spáde. Jeho hodnota závisí na vtesnaní hmoty vnútorného systému, v ktorom prebieha proces a pre difúziu nízkomolekulárnej látky môže byť v rozmedzí od $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (u silne napučaných gélov) až po $10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (u vysoko kryštalických polymérov).

Barrer [8] rozdeľuje systémy polymér – penetrant do štyroch kategórii podľa nasledujúcich hľadísk:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad D = \text{konšt.} \quad C = k \cdot C' \quad (4)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(C) \frac{\partial C}{\partial x} \right] \quad D = f(C) \quad C = k \cdot C' \quad (5)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(C) \frac{\partial C}{\partial x} \right] \quad D = f(C) \quad C = f'(C') \quad (6)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(C) \frac{\partial C}{\partial x} \right] \quad D = f(C, t) \quad C = f'(C') \quad (7)$$

kde C' je koncentrácia penetrantu mimo polymérny systém.

Prvý prípad je typický pre difúziu vzácnych, prípadne biatomických nepolárnych plynov v polyméroch, ktoré sú vo viskoelastickom stave. Druhý prípad charakterizuje difúziu v systémoch tvorených parafínmi C₄, C₅, kaučukmi apod. Tretí prípad sa uplatňuje pri difúzii ťažších uhľovodíkov rovnakých materiálov. Najvšeobecnejší je štvrtý typ, kedy je difúzny koeficient závislý aj na čase a zahrňuje vplyvy interakcií, kryštalinity, pomalých relaxácií apod.

Z vyššie uvedených vzťahov je vidieť, že v mnohých prípadoch je difúzny koeficient závislý na koncentrácii. Za predpokladu, že pri miešaní 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 [7].

1.3.4 Aktivačné parametre

Teplotná závislosť difúzneho koeficientu býva charakterizovaná známym vzťahom Arrheniovoho typu:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \quad (8)$$

kde D_0 je predexponenciálny faktor a E_D je aktivačná energia difúzie (zvyčajne predpokladáme nezávislosť na teplote).

Vzťah (8) je možné prepísať do nasledujúceho tvaru na základe Eyringovej teórie aktivačného komplexu [9], v prípade, že sa difúzia realizuje za stáleho tlaku:

$$D = \lambda^2 \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S_D^\#}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_D^\#}{RT}\right) \quad (9)$$

kde k_B je Boltzmanova konštanta, h je Plancová konštanta, λ je stredná vzdialenosť susedných intersticiálnych plôch („dĺžka skoku“), $\Delta S_D^\#$ je aktivačná entropia difúzie a $\Delta H_D^\#$ je aktivačná entalpia difúzie, pri čom platí:

$$\Delta H^\# = E_D - RT \quad (10)$$

Difúzny pohyb je tu uvažovaný ako pohyb difúzantu cez lokálne vakancie polyméru. Molekula difundujúcej látky sa môže premiestniť skokom z jednej rovnovážnej polohy do druhej v smere difúzneho toku, ak sú vakancie vzhľadom k rozmerom molekuly dostatočne veľké.

Niektorí autori [10] uvažujú tiež závislosť medzi aktivačnou energiou difúzneho procesu a molárnym objemom difundujúcej látky. Pre teplotnú oblasť nad teplotou skleného prechodu T_g sa táto závislosť charakterizuje v tvare:

$$E_D = E_0(1 + \gamma V) \quad (11)$$

kde V je molárny objem penetrantu a E_0 a γ sú konštanty pre daný polymérny materiál.

1.3.5 Difúzny proces rozpúšťania polymérov

Difúzny proces rozpúšťania polymérov pri teplotách pod T_g polyméru je možné rozdeliť do dvoch nasledujúcich javov:

1. difúzny proces napučievania
2. difúzny proces vlastného rozpúšťania (transport solvatovaných molekúl) z povrchovej napučanej vrstvičky do roztoku.

Základnou podmienkou vlastného rozpúšťania je solvácia makromolekúl polyméru, uvoľnenie stesnaných reťazcov pevnej polymérnej fázy, prerušenie medzireťazcových interakcií polymér – polymér. Tento prechod je riadený difúziou rozpúšťadla dovnútra

pevného polyméru a v niektorých prípadoch môže byť kvantitatívne popísaný rovnicami klasickej teórie difúzných dejov (fickovská difúzia).

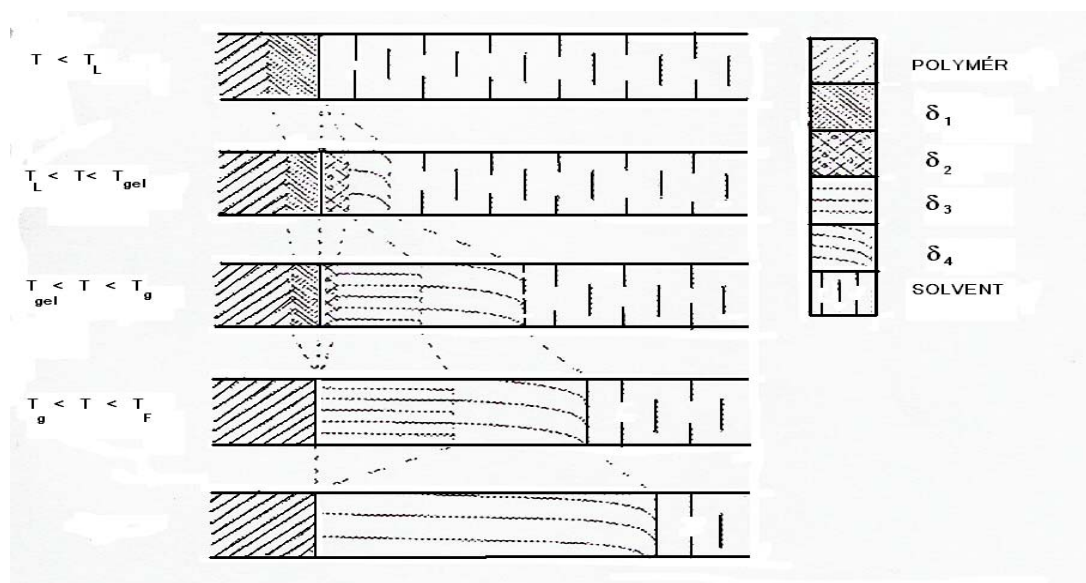
V priebehu transportu molekúl rozpúšťadla do polyméru pri teplote pod T_g (čas napučievania – indukčná perióda rozpúšťania) dochádza k samovoľnému vzniku napučanej vrstvičky, ktorá má pre daný systém presne definovanú štruktúru a hrúbku. Pohyb fázového rozhrania, tj. rozhranie medzi napučanou vrstvičkou a rozpúšťadlom, je nutné chápať ako vlastné napučiavanie. Pohyb fázovej fronty difundujúcich molekúl rozpúšťadla, tj. pohyb optického fázového rozhrania, určuje rýchlosť napučievania a rozpúšťanie polymérov.

Zatiaľ čo napučiavanie má nestacionárny charakter, vlastné rozpúšťanie môže byť stacionárne alebo nestacionárne, podľa toho, či sa rozpúšťanie uskutočňuje v statickom alebo dynamickom usporiadaní. Pod pojmom statický sa rozumie samovoľné rozpúšťanie pevnej nepohyblivej fázy v nepohyblivom rozpúšťadle. Pod pojmom dynamické rozpúšťanie polyméru sa rozumie rozpúšťanie v prúdiacom rozpúšťadle [7, 9, 11].

1.3.6 Povrchová napučaná vrstvička

Povrchová napučaná vrstvička (PNV) polyméru predstavuje medzifázový odpor určitej hodnoty, ktorý rozhodujúcim spôsobom ovplyvňuje difúziu jedným aj druhým smerom od rozhrania. Ueberreiter a Asmussen zistili, že povrchová napučaná vrstvička má zložitú štruktúru, hlavne pri teplotách pod T_g . Jej hrúbka je funkciou teploty, molekulovej hmotnosti, kinetickej a termodynamickej aktivity rozpúšťadla a do určitej miery aj tepelnej histórie polymérneho vzorku [12, 13, 14].

Ueberreiter a Asmussen rozlišujú vnútri napučanej vrstvy štyri ďalšie vrstvičky (kvapalnú, gélovú, kaučukovitú a infiltračnú).



Obr.č.1. Štruktúra povrchovej napučanej vrstvičky

Z obr.1 je vidieť, že pri teplote rozpúšťania nad teplotou topenia (T_f), tj. $T > T_f$, je povrchová vrstva zložená len z kvapalinovej vrstvy δ_1 .

Keď sa zníži teplota rozpúšťania (T) pod bod topenia (T_f), ale je vyššia ako teplota (T_g), tj. $T_g < T < T_f$, objaví sa ďalšia časť vrstvy – kaučukovitá vrstva δ_2 .

V prípade, že polymér je 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 vrstvy a to gélová vrstvička δ_3 a infiltračná δ_4 .

V rozmedzí uvedených hodnôt rozpúšťania povrchovej napučanej vrstvičky vykazuje všetky štyri vrstvičky. Pokiaľ sa teplota rozpúšťania ďalej znižuje pod teplotu gélovatenia, ale neklesne pod teplotu fázového prechodu rozpúšťadla (T_L), tj. $T_L < T < T_{gel}$, kaučukovitá vrstvička δ_2 zmizne a zostanú iba vrstvičky δ_1 , δ_3 , δ_4 .

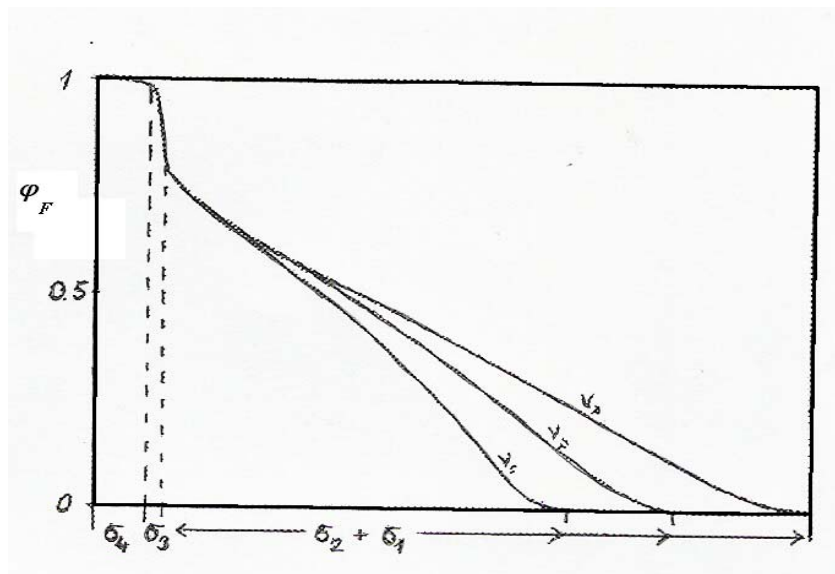
Po znížení teploty rozpúšťania pod teplotu (T_L), tj. $T_L > T$ zmiznú vrstvičky δ_1 a δ_3 , takže vrstvu tvorí iba infiltračná vrstvička δ_4 .

Posledné dva prípady môžeme vysvetliť nasledujúcou úvahou: pri rozpúšťaní v rozmedzí (T_{gel}) a (T_L), tj. $T_L < T < T_{gel}$ dochádza k zoslabeniu kaučukovitej vrstvy δ_2 na takú hodnotu, že nie je viditeľná a nemá vplyv na proces rozpúšťania. Pri vysokých teplotách rozpúšťania je určujúcim procesom transport molekúl do rozpúšťadla. Nejde už o rovnaký proces, aký prebieha pri teplotách nižších ako je teplota gélovatenia. Zdá sa, že v tomto rozsahu rýchlosť rozpúšťania určuje penetrácia prvej vrstvy molekúl rozpúšťadla. Pri teplotách pod teplotou fázového prechodu rozpúšťadla $T_L > T$ musí infiltračná vrstvička δ_4 ešte existovať a dovoľuje prechod len malých molekúl hmotou polyméru, podobne ako u prechodu plynou membránou.

Kvapalná vrstvička je tvorená predovšetkým molekulami rozpúšťadla nahromadených 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_3 , ktorá je na rozhraní s kaučukovitou vrstvičkou. Hrúbka tejto vrstvičky závisí rozhodujúcim spôsobom na rýchlosti prúdenia rozpúšťadla. S rastúcou rýchlosťou klesá až na určitú 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.

Koncentračný gradient od jedného rozhrania k druhému je takmer rovnaký ako u kvapalnej vrstvičky.



Obr.č.2. Závislosť koncentrácie polyméru v povrchovej napučanej vrstvičke na vzdialenosti od optického rozhrania

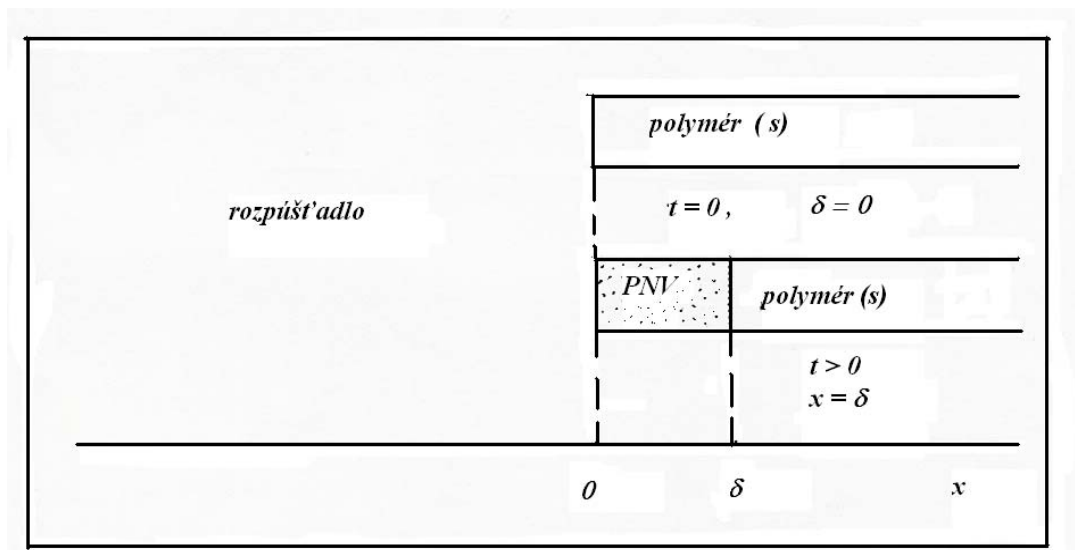
Náhly zvrät koncentračného gradientu polyméru bol pozorovaný na rozhraní kaučukovitej a pevnej napučanej vrstvičky. Reťazce polyméru v tejto vrstvičke nevykonávajú voľnú rotáciu, tak ako v kvapalnej fáze. Hrúbka tejto vrstvičky je podstatne menšia ako u dvoch predchádzajúcich, $\delta_3 < \delta_1, \delta_2$. Systém tejto vrstvičky je tvorený spojitou kvapalnou fázou, ktorá je prestupná spojitým dispergovaným polymérom (má gélovitý charakter). Koncentrácia rozpúšťadla je podstatne menšia ako v kaučukovitej fáze [15].

Infiltračná vrstvička sa svojim charakterom odlišuje od predchádzajúcich. Pohyb molekúl rozpúšťadla v smere koncentračného spádu prebieha v tejto vrstvičke rovnakým mechanizmom, ako je transport plynu cez polymérnu membránu, tj. preskok z jednej vakancie do druhej bez výrazného pohybu polymérnych segmentov. Počet vzájomných väzieb polymér – polymér je porovnateľný s počtom v pôvodnom vzorku.

Ako je z uvedeného pravdepodobné, je kinetika rozpúšťania polyméru kontrolovaná difúziou rozpúšťadla do pevného polymérneho vzorku.

1.3.6.1 Závislosť hrúbky povrchovej napučanej vrstvičky na čase pri difúznom procese napučiavania

Predstavme si, že vzorku polymérneho filmu umiestnime medzi dve sklenené paralelné dosťičky tak, že hrúbka filmu je v čase konštantná. Potom vystavíme polymérny film jednostrannému účinku rozpúšťadla.



Obr.č.3. Schéma experimentálneho usporiadania

Vzhľadom k zvolenému experimentálnemu usporiadaniu, prebieha difúzia molekúl rozpúšťadla len v smere osi x . Konštantná veľkosť plochy, cez ktorú prebieha transport molekúl rozpúšťadla v čase, je zabezpečená nepohyblivými sklenenými dosťičkami. Zaujímá nás, aká funkcia popisuje priebeh hrúbky napučanej povrchovej vrstvičky $\delta = \delta(t)$ pri konštantnej teplote. Keď zvolíme dĺžku filmu dostatočne veľkú, môžeme vzorku polyméru pokladať za polo nekonečné teleso, ktoré má na ose x súradnice od $x = 0$ do $x = \infty$. Ďalej predpokladáme, že transport molekúl rozpúšťadla dovnútra pevného polyméru je popísaný rovnicou druhého Fickovho zákona v tvare:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (12)$$

Túto rovnicu je možné riešiť za nasledujúcich okrajových podmienok:

$$\begin{aligned} t = 0; \quad c = 0 \quad \text{pre} \quad x > 0 \\ c = c_0 \quad \text{pre} \quad x = 0 \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} t = t; \quad c = c_0 \quad \text{pre} \quad x = 0 \\ c = 0 \quad \text{pre} \quad x > 0 \end{aligned} \quad (14)$$

Pre úplnosť zdôrazníme:

$$D \neq D(c) \quad (15)$$

Podľa Cranka [16] je možné riešiť rovnicu (12) aplikáciou Laplaceovej transformácie, pričom za určitých zjednodušených predpokladov dostávame:

$$\delta = \sqrt{2Dt} \quad (16)$$

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

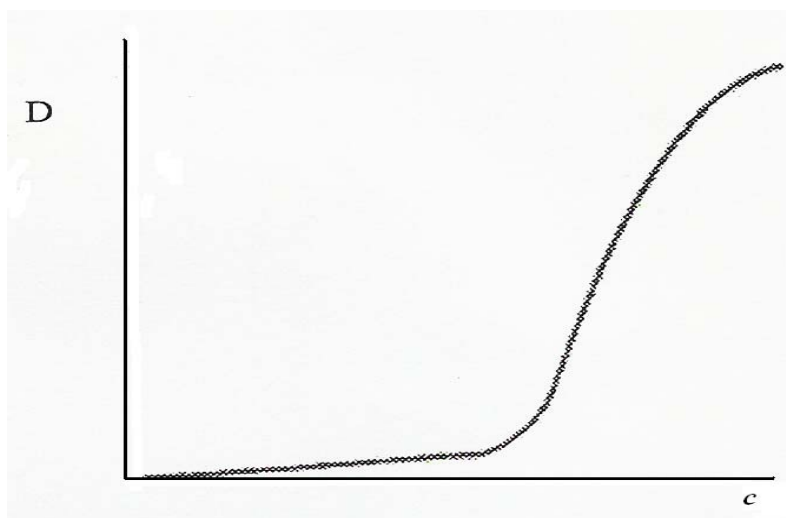
Platnosť rovnice (16) je podmienená splnením nasledujúcej podmienky:

$$\sqrt{2Dt} > 0$$

táto podmienka je splnená na začiatku difúzneho procesu napučiavania, kedy tiež :

$$D \neq D(t)$$

V zmysle Crankovej teórie sa predpokladá, že závislosť $D = D(c)$ je stupňovitá, pričom v prvých chvíľach tvorby povrchovej napučanej vrstvičky je možné s určitou pravdepodobnosťou predpokladať, že $D \neq D(c)$.

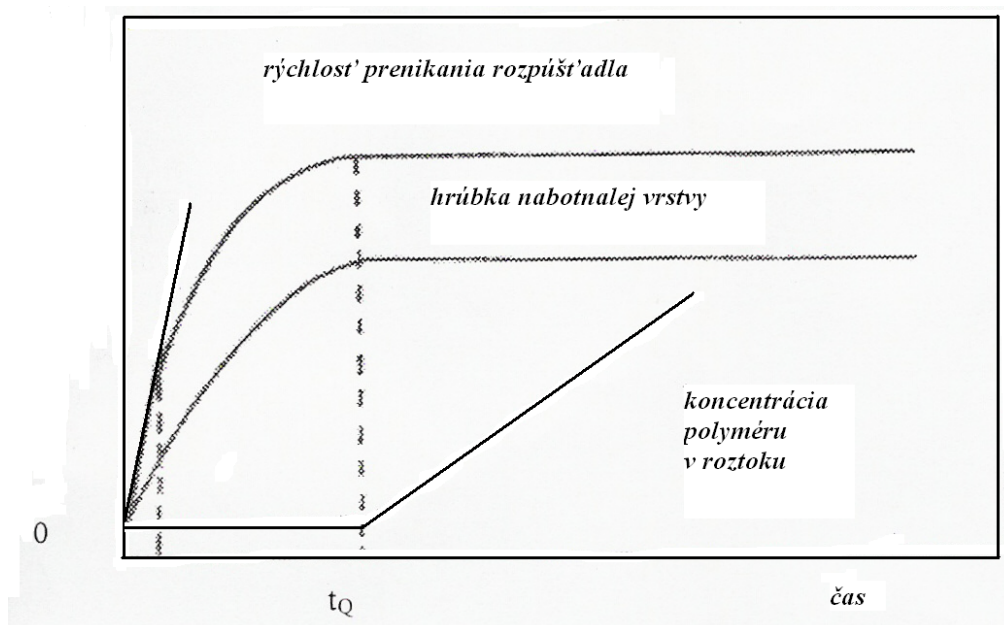
Obr.č.4. Predpokladaná závislosť $D = f(c)$

1.3.6.2 Indukčná perióda difúzneho procesu rozpúšťania

Časový priebeh a parametre potrebné k získaniu informácii o priebehu rozpúšťania je možné získať na základe reakčnej kinetiky. Na rozdiel od termodynamiky, ktorá umožňuje zistiť podmienky rozpúšťania, môže štúdium reakčnej kinetiky vychádzať z priamych časových závislostí experimentálnych dát. Priebeh a mechanizmus rozpúšťania amorfných polymérov začali ako prví študovať Ueberreiter a Asmussen. Vyvinuli metódu merania rýchlosti rozpúšťania polyméru na základe sledovania zmeny indexu lomu čistého rozpúšťadla. Pri nemennosti hydrodynamických podmienok, konštantnej teploty a povrchu polymérneho materiálu, je rýchlosť rozpúšťania polyméru závislá na molekulovej hmotnosti daného polyméru a na spôsobe prípravy polymérneho vzorku [12, 13, 14, 15].

Pri rozpúšťaní makromolekulárnych látok sa jedná o miešanie polyméru s rozpúšťadlom. Rýchlosť rozpúšťania je ovplyvnená rozhodujúcim faktorom a to rýchlosťou difúzie rozpúšťadla do polymérnej substancie. Rýchlosť difúzie závisí na chemickej štruktúre polyméru a rozpúšťadla, na vzájomnej interakcii molekúl rozpúšťadla a funkčných skupín polymérnych reťazcov, na teplote rozpúšťania, molekulovej hmotnosti polyméru, na štruktúre usporiadania polyméru, na molekulovom objeme rozpúšťadla.

Pri uvedení polyméru do styku s rozpúšťadlom nastáva difúzia molekúl rozpúšťadla do polyméru a vytvorenie napučanej vrstvičky. V tejto vrstve nastáva postupné uvoľňovanie jednotlivých segmentov polymérnej molekuly, prerušovaniu medzireťazcových väzieb polymér – polymér za súčasného vzniku interakcii polymér – rozpúšťadlo. Samovoľné rozpúšťanie (transport molekúl z napučanej vrstvičky polyméru do rozpúšťadla) nastáva až po uplynutí určitej doby – indukčná perióda rozpúšťania – t_Q . Čas, ktorý je väčší ako indukčná perióda rozpúšťania sa vyznačuje tým, že makromolekulárne kĺbka naplnené molekulami rozpúšťadla predstavujú tak veľkú potenciálnu bariéru pre vstup ďalších molekúl rozpúšťadla do napučanej vrstvy polyméru, že niektoré kĺbka začínajú prechádzať z napučanej vrstvy polyméru do roztoku.



Obr.č.5. Časový priebeh niektorých kinetických funkcií

1.3.6.3 Teplotná závislosť indukčnej periódy difúzneho procesu rozpúšťania

Ueberreiter a Asmussen [13] na základe štúdia kinetiky rozpúšťania polystyrénu v jeho rozpúšťadlách odvodili závislosť hrúbky napučanej vrstvičky polyméru na teplote:

$$\delta = \delta_0 \exp\left(-\frac{A_\delta}{T}\right) \quad (17)$$

kde δ_0 je hypotetická hrúbka napučanej povrchovej vrstvičky pri nekonečnej teplote (m) a A_δ je empirická konštanta a T je teplota rozpúšťania (K).

Napučanú vrstvičku interpretujú ako medzifázovú potenciálovú bariéru na fázovom rozhraní kvapalina – pevná látka, ktorá spomaľuje prechod molekúl rozpúšťadla do vnútra makromolekulárnej látky.

Teplotná závislosť difúzneho koeficientu je opísaná rovnicou Arrheniovského typu:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_D^\#}{RT}\right) \quad (18)$$

kde D_0 je predexponenciálny faktor ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), K je transmisný koeficient difundujúcich molekúl rozpúšťadla (pre dobré rozpúšťadlo je považovaný za jednotkový), $\Delta H_D^\#$ je aktivačná entalpia difúzie ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$).

1.3.6.4 Zmena indukčnej periódy v závislosti na obsahu amorfného podielu

Veľkosť času napučievania je nepriamo úmerná vnútornému difúznemu koeficientu rozpúšťadla. Hodnota vnútorného difúzneho koeficientu rozpúšťadla závisí na rýchlosti akou molekuly rozpúšťadla postupujú do polymérnej substancie.

V prípade dokonalej amorfности, úplne neusporiadanej štruktúry, sa môže rozpúšťadlo veľmi ľahko miešať s polymérom, pretože polymérne reťazce sú v tomto prípade úplne chaoticky usporiadané, vnútorná hustota usporiadania makromolekulárnych reťazcov je veľmi malá. Za týchto podmienok je miešanie rozpúšťadla s polymérnymi reťazcami a ich následná solvatácia veľmi ľahká.

U usporiadaných amorfných štruktúrach, kde existuje viac medzimolekulárnych väzieb polymér – polymér, musí molekula rozpúšťadla svojimi silami prekonať tieto interakcie, takže difúzny proces napučievania sa nutne spomalí.

Určujúcim faktorom difúzie nie je merná hmotnosť, ale hustota medzireťazcových väzieb, ktorá je determinovaná morfológiou polymérnej vzorky, závislou od tepelnej histórie vzorky. Je to v celku pochopiteľné, pretože vzhľadom k veľmi zložitým pomerom v usporiadanosti polymérnych reťazcov, nemôže byť merná hmotnosť, ako celková a všetko zahrnujúca hodnota, jednoznačným kritériom pre usporiadanie nadmolekulárnej štruktúry. Napriek tomu je zmena mernej hmotnosti spôsobená tepelným spracovaním polyméru určitým ukazateľnom zmien v nadmolekulárnej štruktúre polyméru.

U semikryštalických polymérov sú pomery ešte zložitejšie. Vlastnému napučievaniu polymérov musí najprv predchádzať tavenie kryštalickej mriežky a kryštalických útvarov, čo je proces náročnejší na čas a dodanú energiu.

Je možné konštatovať, že rýchlosť napučievania je v týchto prípadoch riadená difúziou molekúl rozpúšťadla do povrchovej vrstvičky polymérnej substancie. Proces difúzie je teda spojený s rušením aktívnych intermolekulových a intramolekulových interakcií polymérnych reťazcov.

Difúzia je teda súhrnným procesom, pri ktorom v intervale indukčnej periódy rozpúšťania dochádza nielen k transportu molekúl rozpúšťadla do polyméru, ale aj ku konformačným zmenám polymérnych reťazcov.

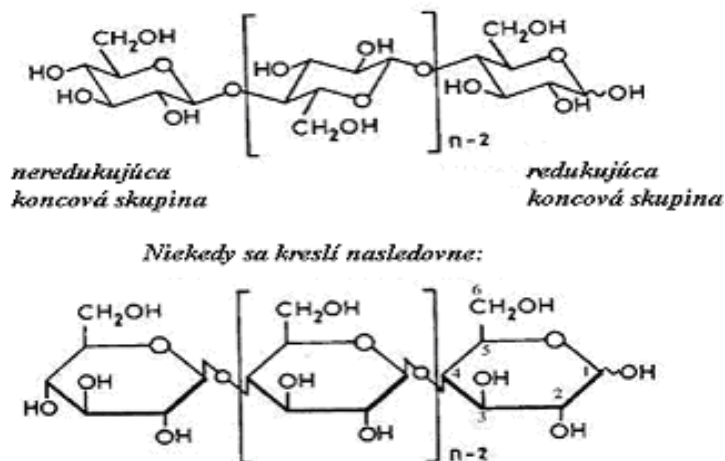
Ďalším príspevkom k celkovej aktivačnej entalpii napučievania je aktivačná entalpia vyjadrená členom $RA_{\delta S}$. Tento člen má význam izotermnej aktivačnej objemovej práce vykonanej systémom pri prechode makromolekulárnych kĺbiek z tuhého polyméru do povrchovej napučanej vrstvičky v priebehu napučievania [17].

1.4 Celulóza

Celulóza je najrozšírenejšia vysokomolekulárna látka v prírode a zároveň jediná, ktorá sa vyskytuje prakticky v neobmedzenom množstve. Ročná produkcia celulózy predstavuje okolo 10^9 ton. Celulóza je polysacharid vyskytujúci sa v prírode, makromolekula obsahujúca viac než tisíc jednotiek. Celulóza je základnou organickou látkou, ktorá tvorí primárnu štruktúru bunkových stien a prírodných vlákien, ktoré majú náležité fyzikálne vlastnosti a tvoria stavebný materiál vyšších rastlín, ale aj baktérii, morských rastlín a živočíchov. Vo všetkých zelených rastlinách sa celulóza vytvára z oxidu uhličitého a vody zložitým pochodom nazývaným fotosyntéza za prítomnosti slnečného žiarenia a katalýzy zeleným farbivom chlorofylom. Jej elementárne zloženie odpovedá vzorcu $(C_6H_{12}O_6)_n$. Zo stanovenia molekulovej hmotnosti vyplýva, že ide o makromolekulárnu látku s vysokým polymeračným stupňom. Človek a ani väčšina cicavcov nedokáže celulózu metabolizovať, ale aj napriek tomu hraje významnú rolu, pretože napomáha posúvaniu potravy dlhým tráviacim traktom. Niektoré prežúvavce alebo termity dokážu štiepiť celulózu hydrolyticky za pomoci symbiotických črevných mikroorganizmov. Celulóza je hlavnou potravou bylinožravcov, ktorí ju na rozdiel od človeka dokážu spracovať vďaka enzýmu celulóza, ktorý vylučuje ich žalúdok.

1.4.1 Štruktúra celulózy

Celulóza pozostáva z beta-glukózy (základnou stavebnou jednotkou je β -D-glukopyranóza – glykosidická väzba vzniká reakciou poloacetálu a hydroxylu na štvrtom uhlíku – väzba $\beta(1\rightarrow4)$). Štruktúra celulózy je vytváraná nerozvetvenými lineárnymi reťazcami asi 500 - 1000 jednotiek D – glukózy, ktoré sú uložené rovnobežne vedľa seba. Celulóza vzniká zrážaním molekúl glukózy. Čistá sa vyskytuje len u mladých rastlín, postupne sa pridružuje lignín a hemicelulóza. Molekuly celulózy sú nitkovo spojené v počte asi 60-tich molekúl do útvarov nazývaných micely. Tie sa ďalej spájajú do fibríl, ktoré tvoria v bunečnej blane priestorovú mriežku, značnej mechanickej pevnosti a chemickej stálosti. Pyranový kruh sa môže vyskytovať v dvoch konformáciách - v stoličkovej alebo vaničkovej forme. Z energetických dôvodov je zvýhodnená stoličková forma, ktorá udržiava reťazce celulózy v napätom stave a dáva celulóze vlákniť charakter.



Obr.č.6. Štruktúra celulózy

1.4.2 Chemické vlastnosti celulózy

Čistá celulóza je vo vode a organických rozpúšťadlách nerozpustná látka, odolná k mnohým agresívnym látkam. Rozpúšťa sa však v amoniakálnom roztoku hydroxidu meďnatého. Tvorí pevné vlákna, ktoré sa pri nízkej teplote nemenia, pri teplote nad 200 °C sa rozkladajú, nie je termoplastická. Celulóza má amorfnnú vláknitú štruktúru a jednotlivé vlákna sú navzájom pospájané vodíkovými väzbami, ako aj van der Waalsovými silami. Chemické reakcie podstupujú najmä tri voľné hydroxyly na každej jednotke reťazca, najprístupnejší je primárny hydroxyl. Reakciou celulózy s alkalickým hydroxidom a sírouhlíkom vzniká xanthogenát celulózy, ktorý je surovinou pre výrobu viskózového hodvábu a celofánu. Pôsobením nitračnej zmesi na celulózu postupne vzniká mono, di až trinitrát celulózy. Pre ďalšie spracovanie sa používajú nitráty s obsahom dusíka asi 10 – 15 %, ktoré sú rozpustné v alkohole, étere a acetóne. Z nich sa vyrába tzv. kolódium (roztok nitrátu celulózy v alkohole a étere), celuloid (nitrát celulózy v zmesi s alkoholom, éterom a kafrom) a strelná bavlna.

1.4.3 Zdroje celulózy

Vzhľadom k tomu, že celulóza je obsiahnutá prakticky vo všetkých rastlinách, bolo by možné zdroje voliť takmer neobmedzene. Záleží však veľmi na tom, v akej forme alebo čistote je celulóza v rastline obsiahnutá a v akom množstve je tento zdroj k dispozícii. Najväčšie množstvo celulózy obsahujú vlákna bavlny, ľanu, konope. Obsah celulózy v dreve je 41 až 43 % a sprevádza ju najmä lignín a hemicelulózy. Naopak, v bavlně je celulóza obsiahnutá čistá.

1.4.4 Spracovanie a výroba celulózy

Z dreva sa celulóza izoluje rozrušením lignínu, hemicelulóz, živických kyselín ich chemickou modifikáciou vedúcou k vzniku rozpustných produktov a iných látok lúhom, hydrosiričitanmi a sírníkmi, to znamená, že ide o sulfátový alebo sulfitový spôsob. Čistá celulóza sa získava z bavlny extrakciou sprievodných látok organickými rozpúšťadlami (tuky, vosky, živice) a lúhom (pektín). Priemyselne sa celulóza získava z buničiny. Celulóza sa spracúva čiastočne chemicky a mechanicky na technické výrobky (papier, lepenka) a čiastočne na polysyntetické makromolekulové látky. Celulóza intramicelárne napučíava v niektorých koncentrovaných roztokoch solí. Na povrchu vzniká pritom súčasne hydratovaná celulóza, ktorá umožňuje zlepenie listov celulózy tlakom. Spotreba celulózy je úmerná výskytu - ročne sa jej spotrebuje vo forme dreva, papiera, vlákien, lakov, fólií, paliva takmer 500 miliónov ton. Zvyčajne sa rozlišujú tieto formy štruktúrnej modifikácie celulózy: I, II, III a IV.

Celulóza I:

Vyznačuje sa vysokým počtom vodíkových väzieb, vysokým obsahom kryštalických podielov, zníženou chemickou reaktivitou, zníženou sorpciou, napučíavaním, nízkou farbitelnosťou a rozpustnosťou. Napriek tomu má vysokú pevnosť a špecifickú hmotnosť.

Celulóza II:

Je charakteristická voľnejším usporiadaním makromolekúl. Tieto majú nižší stupeň asymetrie a menší počet H – väzieb. Tento typ celulózy je preto rozpustnejší, ľahšie napučíava a sorbuje. Vyznačuje sa menej zreteľnou kryštalickou štruktúrou.

Celulóza III:

Vzniká napučíavaním celulózy v kvapalnom amoniaku, bezvodom monometylamíne.

Celulóza IV:

Vzniká z celulózy III. pôsobením vyššej teploty a tlaku.

Obidve modifikácie III. a IV. Sa odlišujú veľkosťou a uhlom kryštalického elementárneho útvaru.

1.4.5 Využitie celulózy

Používa sa pre výrobu špeciálnych papierov alebo je ďalej chemicky spracovaná. Celulóza patrí pri výrobe k vedľajším produktom výroby, začala sa používať v rámci ekologicky úsporných opatrení a maximálnemu využitiu všetkých surovín ako základ pre výrobu mycích žíniek a výrobkov osobnej hygieny. Spolu s bavlnou tvorí mäkký pórovitý materiál, ktorý sa výborne hodí pre výrobky osobnej hygieny, ktoré svojou štruktúrou dokonale čistia pokožku a pleť. Výrobky sú neobvykle mäkké a pokiaľ sú vlhké alebo mokré, ich čistiaca schopnosť sa umocní pri použití mydla alebo čistiaceho mlieka v prípade odmaľovania alebo čistenia pleti. Napomáhajú cirkulácii krvi.

1.4.6 Druhy celulózy***a. Mechanická celulóza***

Vlákná sa získavajú mechanickou cestou (kmene sú tlačené na rotujúci brúsny kameň). Zefektívnenie výroby je možné dosiahnuť pôsobením vyššieho tlaku, teploty a chemikálii. Medzi výhody tohoto druhu celulózy patrí hlavne vynikajúca výťažnosť (viac než 90% dreva), vysoká opacita a vynikajúce tlačiarenské vlastnosti. Čo sa týka nevýhod ide predovšetkým o nízku pevnosť a nažltlosť papiera. Najbežnejšie použitie tohoto druhu celulózy spočíva v papieri na noviny, periodiká, predajné katalógy a pre výrobky, kde nie je požadovaná dlhá životnosť.

b. Chemická celulóza

Vlákná sa získavajú chemickou cestou s príslušnými chemikáliami. Cieľom je eliminovať obsah smoly tak, aby vlákna zostali neporušené a zachovali si svoju pevnosť. Na konci výroby obsahuje celulóza len zlomok nečistôt. Najčastejším spôsobom výroby chemickej celulózy je sulfátový proces výroby (zásadité prostredie), niekde je však ešte stále používaný sulfitový proces výroby (kyslé prostredie). Moderné sulfátové celulóžky sú energeticky sebestačne a produkujú viac energie ako spotrebujú. Medzi výhody chemickej celulózy patria hlavne dobré pevnostné vlastnosti, odolnosť voči žltnutiu a energeticky sebestačná výroba. Nízka výťažnosť (pod 60 %), veľké množstvo výrobného odpadu, ktorý musí byť zlikvidovaný sú hlavnými nedostatkami a nevýhodami chemickej celulózy. Najčastejšie sa používa na výrobu bezdrevných papierov, písacích, kopírovacích a obálkových papierov.

Sulfátová chemická celulóza má menší výnos ako v prípade mechanickej celulózy. V porovnaní so sulfitovou celulóžou sa obtiažnejšie bieli. Na druhej strane má však veľmi dobrú pevnosť a vlastnosti v k archivácii. K jej výrobe možno použiť všetky druhy dreva. Je dobre potlačovateľná a jej výroba je viac ako sebestačná.

Sulfitová chemická celulóza je dôsledkom atmosférických emisií a znečisťovania vodných tokov. Má nižšiu pevnosť ako sulfátová, nižší výnos ako mechanická celulóza, ale dobré vlastnosti pri archivácii. Vyznačuje sa energeticky sebestačnou výrobou a jednoduchým spôsobom bielenia.

c. Recyklovaná celulóza

Vlákná sa získavajú zo zberového papiera (rozvláknenie a zbavenie nečistôt). Proces výroby však nie je úplne dokonalý, tzn. Nikdy sa nepodariť zbaviť vlákna všetkých farieb – čím viac recyklované, tým nižšia belosť. Využíva sa na baliace papiere, kartóny, novinový a obálkový papier.

Využitie celulózy je samozrejmé: výroba papiera, obalových materiálov.

1.4.7 Oxycelulóza – OC

Oxidačné zmeny celulózy obyčajne sprevádzajú jej spracovanie na deriváty. Krajným prípadom je vznik oxycelulózy, a to pôsobením silne oxidujúcich činidiel (kyselina chlórna, chlórany, peroxidy, kyselina dusičná, resp. N_2O_4). Je to krehká vláknitá hmota, ktorá sa rozpúšťa z veľkej časti v lúhu sodnom za jeho charakteristického žltého sfarbenia. Obsah kyslíka je v porovnaní s obyčajnou celulózou väčší. Vznik oxycelulóz sledujeme stanovením karboxylových zlúčenín. Oxycelulóza sa stala základnou látkou pre výrobu prípravkou zastavujúcich krvácanie z povrchových rán, využíva sa v zdravotníctve, pri výrobe pomocného zdravotníckeho materiálu a v kozmetike. Oxycelulóza je materiálom budúcnosti, ktorý má vďaka svojim sťahujúcim baktericidným a hojivým účinkom široké možnosti použitia v medicíne [19, 20].

1.4.8 Hydroxyethylcelulózy - HEC

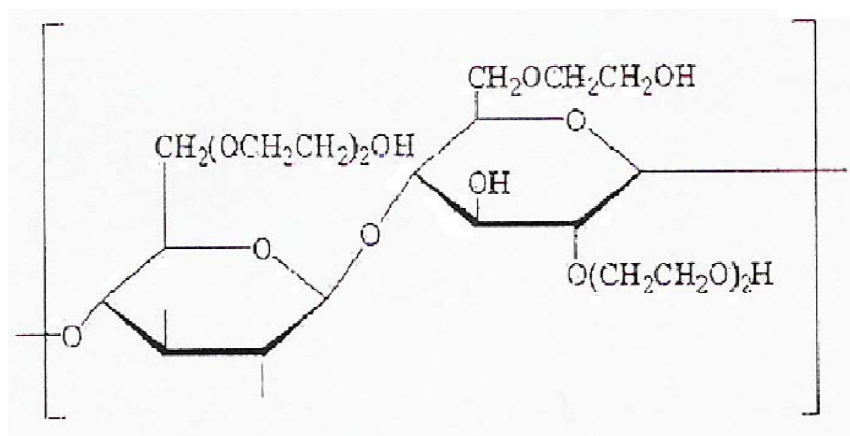
Hydroxyethylcelulóza je vo vode a v alkalických vodných roztokoch rozpustný derivát celulózy vzniknutý esterifikačnou reakciou alkalixelulózy s ethylénoxidom alebo ethylénchloridom. Ethylénoxid sa neaduje len na voľné hydroxyly celulózy ale aj na hydroxyly substituentov a vytvára tak polyethylénoxidové reťazce. Chemicky sú étery celulózy všeobecne stabilnejšie ako estery. Éterová väzba je tak pevná, že sa nehydrolizuje ani v kyslom prostredí.

Hydroxyethylénové skupiny môžu byť substituované na celulóзовý reťazec dvoma spôsobmi. Na jednej strane môže ethylénoxid reagovať s hydroxylovou skupinou na celulóзовom reťazci. Na druhej strane môže ethylénoxid reagovať s predtým substituovaným hydroxylom.

Hydroxyethylcelulóza sa ľahko rozpúšťa v horúcej aj studenej vode. Je vyrábaná v niekoľkých typoch, ktoré sa líšia hodnotami viskozity namiešaných roztokov. Pripravené roztoky sa chovajú pseudoplasticky - viskozita klesá s rastúcou rýchlosťou šmykovej deformácie.

Hydroxyethylcelulóza sa používa na výrobu:

- lepidiel na lepenie papieru - HEC zahusťuje a maže,
- spojív pre výrobu zväracích tyčínok, keramických glazúr - HEC viaže vodu,
- farieb latexových a textilných - HEC zahusťuje, viaže vodu a pôsobí ako ochranný koloid,
- kozmetiky - šampóny, zubné pasty, peny do kúpeľa, krémy - HEC zahusťuje a stabilizuje,
- prácich prostriedkov - tekuté čistiace prostriedky a aviváže - HEC zahusťuje a tvorí filmy,
- v papierenstve - tlačiacie farby a vlhčiace roztoky pre offset - HEC pôsobí ako stabilizátor disperzii,
- v textilnom priemysle - farby - HEC zahusťuje a tvorí film,
- vo farmácii - emulzie, gély, peny - HEC zahusťuje a stabilizuje v potravinárstve.



Obr.č.7. Štruktúra hydroxyethylcelulózy

1.4.9 Rozpúšťadla derivátov celulózy

Rozpustnosť derivátov celulózy v organických rozpúšťadlách je mimoriadne dôležitou vlastnosťou, podstatne významnejšou ako u mnohých iných plastických hmôt. U derivátov celulózy sa rozpúšťadla používa veľmi často už pri výrobe samotnej základnej hmoty a pri jej ďalšej úprave ako je napríklad vstrekovanie a vytlačovanie hmoty. Preto sú zvlášť

dôležité znalosti rozpustností a vlastností roztokov derivátov celulózy pri výrobe liatych fólií, náterových hmôt a niekedy aj lepidiel.

Rozpustnosť derivátov celulózy v organických rozpúšťadlách závisí predovšetkým na druhu substituentu (acetyl, etoxyl) a ďalej na stupni substitúcie a polymeračnom stupni (molekulová hmota). Posudzovanie rozpustnosti derivátov celulózy nie je tak jednoduché ako u nízkomolekulárnych látok. Najvhodnejším a najpoužívanejším spôsobom je porovnanie viskozity roztokov v rôznych rozpúšťadlách. Čím väčšia je rozpúšťacia mohutnosť skúšaného rozpúšťadla, tým nižšiu viskozitu má pripravený roztok. A zároveň platí, že čím je viskozitný gradient (pomer prírastku viskozity roztoku k prírastku jeho koncentrácie), meraný vždy pri rovnakom rozsahu koncentrácií, menší, tým lepšie je použité rozpúšťadlo alebo zmes rozpúšťadiel.

1.4.10 Zmäkčovadla derivátov celulózy

Prakticky žiadny z derivátov celulózy, používaný v obore plastických hmôt, nie je možné spracovať v pôvodnej čistej forme. Všetky majú pomerne vysoký bod mäknutia (väčšinou nad 200°C), ležia v tesnej blízkosti teploty rozkladu, čo znamená, že tieto hmoty sa nedajú tepelne zmäkčovať. A okrem toho, by boli výrobky zo samotných derivátov celulózy krehké, fólie tuhé a neohybné. Preto sa k nim pridáva pomerne veľké množstvo zmäkčovadiel, ktorými sa vlastnosti upravujú na požadované hodnoty.

Deriváty celulózy možno mäkčiť dvoma spôsobmi:

1. **Vnútorne mäkčenie** – do reťazca makromolekuly sa vkladajú odlišné články, ide teda o kopolymeráciu s vhodným monomérom. Cudzie molekuly v reťazci spôsobujú priestorovú nepravidelnosť, tým zmenšujú kryštaličnosť, a oddialenie jednotlivých makromolekúl, oslabenie medzimolekulových síl. Tým vznikne hmota ohybnejšia, elastickejšia, s nižšou teplotou mäknutia.
2. **Prídavok prchavých alebo neprchavých látok**. Nastáva oddialenie reťazcov makromolekúl, zmenšujú sa medzimolekulové príťažlivé sily, a tak vznikne mäkká hmota.

Hlavnou požiadavkou na zmäkčovadla je minimálna prchavosť. Vyschnutím alebo vyluhovaním zmäkčovadiel dochádza jednak k rozmerovej zmene výrobku, jednak k nežiadúcej zmene fyzikálne mechanických vlastností, predovšetkým k zhoršeniu húževnatosti a ohybnosti. V posledných rokoch sa ako zmäkčovadla uplatňujú hlavne nízkomolekulárne polyméry, upravené tak, aby sa dobre znášali s príslušným derivátom celulózy a dodávali mu potrebné vlastnosti. Takéto zmäkčovadla sú prakticky absolútne neprchavé. Na zmäkčovadla sa kladie ešte mnoho ďalších dôležitých požiadaviek. Musia byť, pokiaľ je to možné, bezfarebné, aby neobmedzovali farbitosť výrobku, nesmú sa zafarbovať alebo rozkladať ani starnutím [18].

1.5 Viskozita

Viskozita (tiež väzkosť) je fyzikálna veličina, udávajúca pomer medzi dotykovým napätím a zmenou rýchlosti v závislosti na vzdialenosti medzi susednými vrstvami pri prúde skutočnej kvapaliny, tzn. pomer medzi dotykovým napätím a rýchlosťou deformácie:

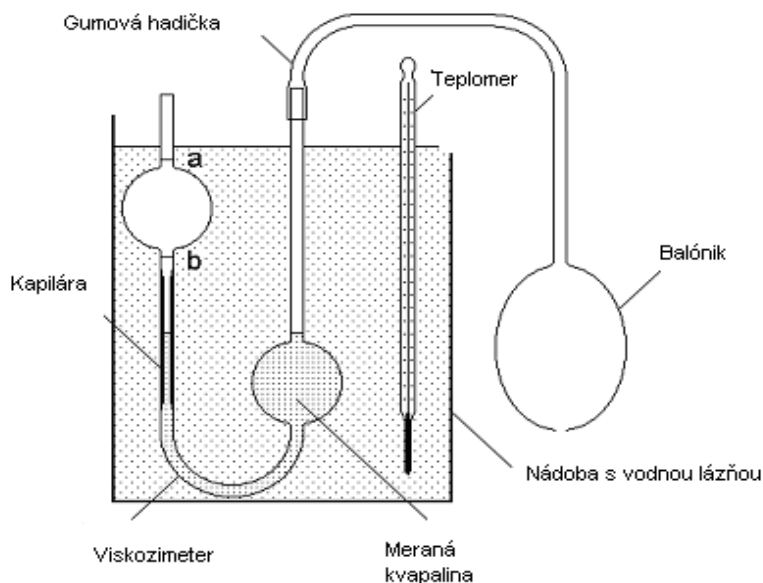
$$\eta = \frac{\tau}{D} \quad [\text{Pa.s}] \quad (19)$$

Viskozita vzniká z vnútorného trenia, ktoré bráni pohybu kvapaliny a závisí predovšetkým na príťažlivých silách medzi časticami. Kvapaliny s väčšou príťažlivou silou majú väčšiu viskozitu, väčšia viskozita znamená väčšie brzdenie pohybu kvapaliny alebo telies v kvapaline. Pre ideálnu kvapalinu má viskozita nulovú hodnotu. Nízko viskózne kvapaliny sú ľahko tekuté (napr. voda), vysoko viskózne kvapaliny tečú obtiažnejšie (napr. med).

Viskozita z vyššie uvedenej definície sa tiež označuje ako dynamická viskozita, okrem nej sa však zavádza tiež tzv. kinematická viskozita, ktorá sa definuje ako pomer medzi dynamickou viskozitou a hustotou kvapaliny:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}] \quad (20)$$

K presným meraniam viskozít kvapalín s presnosťou 0,05 % - 0,1 % sa používajú Ubbelohdeho viskozimetre. Ubbelohdeho viskozimeter je založený na vzťahu medzi objemom, ktorý prejde pri danom pretlaku trubicou (kapilárou) za jednotku doby a medzi viskozitou kvapaliny.



Obr.č.8. Schéma kapilárneho viskozimetra

Viskozimeter zobrazený na obrázku má tvar U-trubice, ktorá má v jednom ramene zásobnú nádržku na meranú kvapalinu a v druhom ramene meraciu nádržku s dvoma ryskami a, b. Tieto vymedzujú objem kvapaliny, ktorý pretečie z nádržky kapilárou do zásobnej nádržky. Priemer kapiláry určuje rýchlosť prúdenia a musí byť taký, aby bolo zachované laminárne prúdenie. Vodná lázeň slúži ako termostat.

Dynamickú viskozitu presne určuje Poiseuilleov vzťah, ktorý udáva aký objem V danej kvapaliny s hustotou ρ a dynamickou viskozitou η pretečie za čas τ pri laminárnom prietoku kapilárou o polomere r dĺžky l pri teplote t a tlakovom rozdiely Δp .

Platí:

$$V = \frac{\pi \cdot r^4}{8 \cdot \eta \cdot l} \Delta p \cdot \tau \quad (21)$$

V prípade použitého Ubbelohdeho viskozimetra je konštanta K , ktorá dovoľuje dynamickú viskozitu priamo spočítať zo zmeranej doby priechodu kvapaliny τ jej hustoty ρ , daná vzťahom:

$$\eta = K \cdot \tau \cdot \rho \quad (22)$$

kde: τ je doba prietoku meranej kvapaliny v sekundách pri danej teplote t
 ρ je hustota meranej kvapaliny pri rovnakej teplote [21, 22, 23].

2 STANOVENIE CIEĽOV DIPLOMOVEJ PRÁCE

Cieľom diplomovej práce podľa zadania je:

- *vypracovať literárny prehľad na zadanú tému*
- *pripraviť definované vzorky gélov čistých zložiek a ich homofázových a heterofázových zmesí*
- *preštudovať interferometrickou metódou tvorbu povrchovej napučanej vrstvičky a stanoviť koncentračné rozdelenie v týchto sústavách*
- *spracovať získané výsledky štúdia do formy diplomovej práce podľa zvyklostí zavedených na FT UTB v Zlíne.*

3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

3.1 Molárna hmotnosť a limitné viskozitné číslo

Molárna hmotnosť je významným kritériom hodnotenia polymérov. Na jej veľkosti závisí rada fyzikálne – mechanických vlastností. Predovšetkým však určuje viskozitu taveniny a tým spracovateľské vlastnosti. Všetky metódy stanovenia molárnej hmotnosti poskytujú hodnotu, ktorá je priemernou molárnou hmotnosťou všetkých prítomných molekúl. Či sa získa číselný alebo hmotnostný priemer, závisí na použitej metóde stanovenia. Pri osmotických meraniach to je číselný priemer (stred) molárnych hmotností, naopak metódy rozptylu svetla alebo stanovenie molárnej hmotnosti ultracentrifugou poskytujú hmotnostný priemer. Výhodou uvedených metód je, že dávajú absolútne výsledky. Priemernú molárnu hmotnosť možno s nimi stanoviť aj u úplne neznámych vzoriek, tj. bez porovnania s inými predchádzajúcimi meraniami. Nevýhodou sú špeciálne ekonomické náklady zariadenia, resp. zdĺhavosť merania.

Viskozimetrická metóda má oproti iným stanoveniam značné prednosti v jednoduchosti a rýchlosti uskutočnenia, ale nedáva absolútne výsledky. Molárna hmotnosť môže byť z viskozimetrických údajov vypočítaná podľa empirickej Mark – Houwinkovej rovnice:

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad (23)$$

kde: M – molárna hmotnosť polyméru

K, a – konštanty pre určitý systém polymér – rozpúšťadlo pri definovanej teplote

$[\eta]$ - limitné viskozitné číslo.

Ak sa stanoví molárna hmotnosť pomocou príslušného K a a na nefrakcionovanom polydisperznom polyméri, získa sa viskozitný priemer molárnej hmotnosti $\overline{M}_\eta$. Pre väčšinu polymérov sa blíži skôr hmotnostnému stredu molárnych hmotností $\overline{M}_w$ ako číselnému stredu molárnych hmotností $\overline{M}_n$.

Ak $a = 1$, potom $\overline{M}_\eta = \overline{M}_w = \overline{M}_n$. Pre väčšinu polymérov sa hodnota konštant a pohybuje okolo 0,7 a $\overline{M}_\eta \leq \overline{M}_w \leq \overline{M}_n$. Pre zriedené roztoky bola definovaná rada viskozitných vzťahov:

Viskozitný pomer (relatívna viskozita):

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau}{\tau_0} \quad (24)$$

kde: τ - doba prietoku rozpúšťadla [s]

τ_0 – doba prietoku zriedeného roztoku polyméru v tom istom rozpúšťadle

Merná viskozita (špecifická viskozita):

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (25)$$

Viskozitné číslo (redukovaná viskozita):

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\eta_r - 1}{c} \quad (26)$$

kde: c – koncentrácia polyméru v gramoch na 100 ml rozpúšťadla

Logaritmické viskozitné číslo (inherentná viskozita):

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{c} \quad (27)$$

Limitné viskozitné číslo:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{c} \quad (28)$$

Limitné viskozitné číslo sa získa z grafu závislosti logaritmického viskozitného čísla alebo viskozitného čísla na koncentrácii extrapoláciou na nulovú hodnotu. Hodnoty vyššie uvedených viskozitných parametrov závisia na druhu rozpúšťadla, koncentrácii polyméru (s výnimkou limitného viskozitného čísla) a na teplote, pri ktorej sa merajú. V dobrom rozpúšťadle nie je vplyv teploty príliš veľký [24].

3.2 UV – VIS spektroskopia

Absorpčná spektroskopia v ultrafialovej a viditeľnej oblasti skúma interakcie látky s elektromagnetickým žiarením v oblasti energii 150 - 650 kJ.mol⁻¹, (tj. 800 - 180 nm). Absorpcia žiarenia v UV - VIS oblasti je spojená s prechodom molekuly zo základného stavu do elektrónovo excitovaného stavu, UV - VIS absorpčné spektrum teda odráža elektrónovú štruktúru molekuly. Poloha absorpčného signálu vo viditeľnej a ultrafialovej spektroskopii sa charakterizuje vlnovou dĺžkou λ (udáva sa v nm) absorbovaného žiarenia. Pre energiu absorbovaného žiarenia platí:

$$\Delta E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = E_1 - E_2 \quad (29)$$

kde E je energia, ktorú molekula alebo atóm prijme pri prechode zo základného stavu do excitovaného stavu, h je Plancova konštanta, ν je frekvencia dopadajúceho žiarenia a c je rýchlosť svetla.

Intenzita absorpcie sa charakterizuje transmitáciou T (udávaná väčšinou v %, ktorá je daná pomerom žiarivého toku I , vychádzajúceho z absorbujúceho prostredia k pôvodnému žiarivému toku I_0):

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (30)$$

alebo častejšie **absorbanciou** A , niekedy nazývanou ako **optická hustota**. Výpočet absorbancie je možné uskutočniť pomocou Lambert - Beerovho zákona:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = -\log T = \varepsilon \cdot c \cdot l_t \quad (31)$$

kde ε je molárny absorpčný koeficient (m².mol⁻¹), ktorý v rozsahu platnosti zákona je pre danú látku konštantou nezávislou na koncentrácii c za podmienky, že sa nemení vlnová dĺžka svetelného toku a teplota a l_t je optická hrúbka meraného vzorku.

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

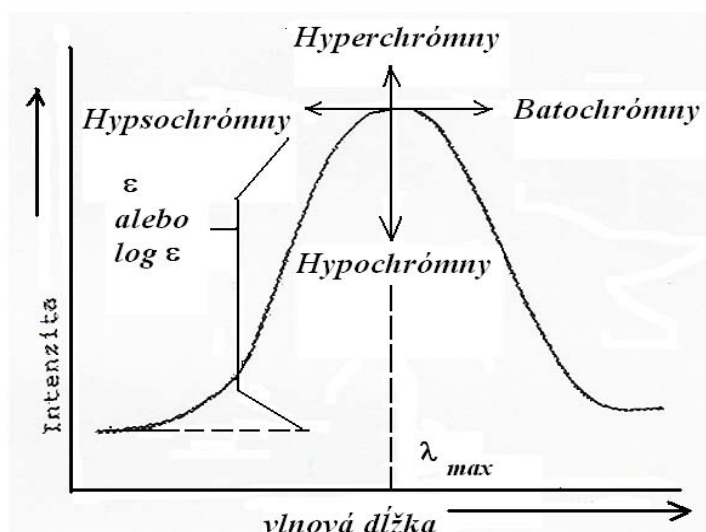
- Vnútorne elektróny, ktoré sa nachádzajú na podvalenčných hladinách atómov molekuly. Tieto elektróny majú vplyv na chemickú väzbu a môžeme ich považovať za elektróny na atómových orbitáloch atómov.
- Elektróny valenčných hladín atómov, ktoré sa nachádzajú na molekulových orbitáloch, delokalizovaných cez viac atómov molekuly. Tieto elektróny sa podieľajú na tvorbe chemických väzieb (tzv. σ , π elektróny).
- Elektróny valenčných hladín atómov, ktoré v molekule vytvárajú voľné elektrónové páry. Sú umiestnené na molekulových orbitáloch lokalizovaných na jednotlivých atómoch molekuly (neväzbové elektróny).

Systém σ , π a n molekulových orbitálov organických zlúčenín dopĺňujú neväzbové σ^* , π^* molekulové orbitály, v základnom stave neobsadené. Úroveň energie molekulových orbitálov všeobecne stúpa v poradí: $\sigma < \pi < n < \pi^* < \sigma^*$

Pri zmene molekuly alebo zmenou vonkajších podmienok sa môže absorpčné spektrum molekuly meniť.

Bola zavedená nasledujúca klasifikácia:

- **batochromný posuv** (červený posuv) - posuv polohy absorpčného pásu do oblastí vyšších vlnových dĺžok
- **hypsochromný posuv** (modrý posuv) - posuv polohy absorpčného pásu do oblastí nižších vlnových dĺžok
- **hyperchromný efekt** - zvýšenie intenzity absorpcie.



Obr.č.9. Posuvy absorpčných pásiem

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

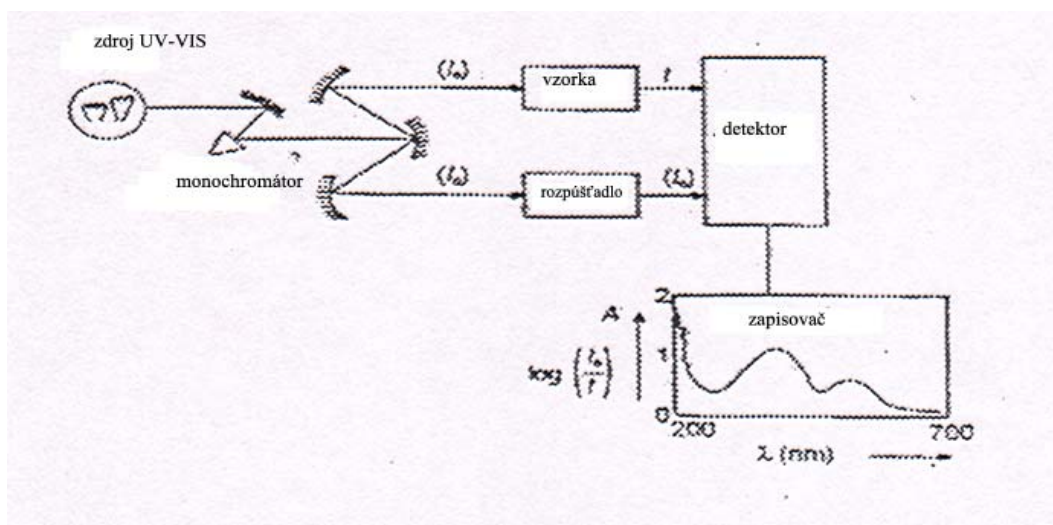
1. Prechody medzi väzbovými a antiväzbovými molekulovými orbitálmi, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ prechody, ktoré sú pomerne intenzívne a ležia vo vákuovej oblasti vlnových dĺžok 120 - 200 nm a sú to jediné prechody molekúl bez dvojitéch väzieb a voľných elektrónových párov, $\pi \rightarrow \pi^*$ prechody, ktoré sú tiež pomerne intenzívne a ležia v UV oblasti. Tieto prechody sú charakteristické pomerne vysokou hodnotou molárneho absorpčného (extinkčného) koeficientu, rádovo $(1 \cdot 10^2 - 1 \cdot 10^4) \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.
2. Prechody typu $n \rightarrow \sigma^*$ (ďaleká UV oblasť) a $n \rightarrow \pi^*$ (blízka UV a viditeľná oblasť). Intenzita žiarenia pri týchto prechodoch je pomerne nízka, obvykle je ϵ v rozmedzí $(10 - 100) \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. Prvý typ prechodov pozorujeme u nasýtených zlúčenín s voľnými elektrónovými pármami, druhé u nenasýtených zlúčenín s voľnými elektrónovými pármami.
3. Prechody spojené s prechodom elektrónu na hladinu s vyšším kvantovým číslom, tzv. Rydbergerové prechody. Tento druh prechodov sa nachádza v ďalekej UV oblasti.
4. CT - prechody (tzv. charge transfer prechody) alebo prechody s prenosom náboja, pri ktorých nastáva prenos náboja medzi

donorovou a akceptorovou molekulou, ležia obyčajne v blízkej a viditeľnej UV oblasti.

V UV - VIS spektroskopii organických molekúl sú najčastejšie $\pi \rightarrow \pi^*$ a $n \rightarrow \pi^*$ prechody, vzácnejšie sú potom $CT \rightarrow \sigma^*$.

3.2.1 Experimentálna technika UV -VIS spektroskopie

Princíp merania je podobný klasickému IČ experimentu. Zdrojom svetla bývajú obyčajne dve rôzne lampy. Prvá (dueteriová) výbojka emituje žiarenie v rozsahu 200 - 330 nm a druhá produkuje biele viditeľné svetlo v rozsahu 330 - 700 nm.

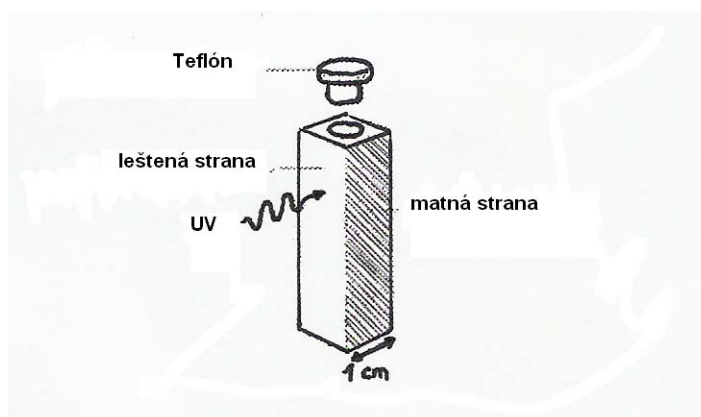


Obr.č.10. Schéma UV-VIS prístroja

Svetelný lúč prechádza vhodným monochromátorom a hneď nato je rozdelený na referenčný a merací lúč. Merací lúč prechádza meranou vzorkou, referenčný obyčajne kyvetou, ktorá je naplnená použitým rozpúšťadlom. Intenzita oboch lúčov je porovnaná v detektore a zápis zmeny intenzity oproti plynulo sa meniacej vlnovej dĺžke predstavuje klasický záznam (UV - VIS) spektra.

3.2.2 Meranie UV - VIS spektier

- 1) Kyvety - kyvety pre meranie UV - VIS spektier sú zhotovené z kremeňa, zo skla alebo z plastu. Najuniverzálnejšie sú kyvety kremenné, pretože sú priepustné pre žiarenie v celom rozsahu (200- 700 nm). Sklenené a plastové možno použiť iba od 350 nm, tj. pre spektrá merané vo viditeľnej oblasti. Štandardná kyveta (obr.11) má tvar hranolu o výške 3 cm a hrane 1 cm (medzi leštenými stranami musí byť táto hrana presná). Dve zabrúsené (matné) strany slúžia pre vsunutie do držiaku kyviet v určitom priestore spektrometru a pre manipuláciu s kyvetou. Pri meraní UV - VIS spektier používame dve kyvety: jedna slúži na rozpúšťadlo a ktorou sa meria na UV - VIS spektrometri základná línia a tá druhá slúži pre meranú vzorku a ktorou sa uskutočňuje už samotné meranie.



Obr.č.11. Štandardná kyveta pre
meranie UV spektra

- 2) Rozpúšťadlo - rozpúšťadlo, ktoré chceme použiť pre meranie UV spektier, musí byť priepustné pre UV žiarenie. Aj keď je signál rozpúšťadla odčítaný, používané rozpúšťadlo pre UV oblasť musí byť napriek tomu zbavené všetkých nečistôt, ktoré taktiež absorbujú v UV oblasti a majú vysokú hodnotu ϵ . Táto podmienka platí predovšetkým v prípade použitia uhlíkovodíkových rozpúšťadiel, ktoré môžu byť znečistené arómami.

3.3 Infračervená spektroskopia

Infračervená spektroskopia dnes patrí k najpoužívanejším experimentálnym metódam pre identifikáciu predovšetkým organických látok, svoje miesto však nachádza aj pri analýze anorganických materiálov. Značného významu nadobudla IČ spektroskopia aj ako analytická metóda pri sledovaní rovnovážnych dejov, asociačných a disociačných rovnováh. Dôležitou oblasťou je štúdium reakčnej kinetiky (fyzikálne, termodynamické veličiny). K rozšíreniu metódy prispela predovšetkým jej všestrannosť a presnosť. Spektrum poskytuje základné informácie o prítomnosti funkčných skupín v štruktúrnom skelete analyzovanej látky. Toto pravidlo postačuje pre jej rýchlu identifikáciu, alebo aspoň pre zaradenie do určitej kategórie látok.

Infračervená spektroskopia je založená na interakcii elektromagnetického žiarenia o vlnočte $10 - 10\,000\text{ cm}^{-1}$ s meranou vzorkou. Metóda IČ vychádza z poznatku, že fotóny infračerveného žiarenia majú dostatočnú energiu na vybudenie molekúl ožiarenej látky do vyšších rotačne – vibračných energetických stavov, pričom každá látka si vyberie zo spektier IČ žiarenia iba tie fotóny, ktoré energeticky vyhovujú práve nej. Pri zmene rotačného a vibračného stavu molekuly, ktorá absorbovala energiu žiarenia, dochádza k prechodu medzi dvoma stavmi charakterizovanými rôznymi vibračnými a rotačnými číslami. Za normálnych podmienok sa väčšina molekúl nachádza v základnom vibračnom stave. Zo zistenia, ktorá časť infračerveného žiarenia bola látkou absorbovaná, sa potom môže usúdiť charakter a chemická štruktúra ožiarenej látky [25].

Molekula môže absorbovať elektromagnetické žiarenie tým, že mení stav elektrónového obalu, ďalej vibračné pohyby atómov, molekulových skupín a rotáciou skupín a molekuly ako celku. Tomu odpovedajú tri druhy energetických prechodov: elektrónové, vibračné a rotačné. Všetky tieto tri druhy pohybov spolu vzájomne súvisia. Pri zmene elektrónového obalu sa menia vibračné aj rotačné stavy molekúl. Pri zmene vibračného stavu sa mení aj stav rotačný. Napriek tomu možno tieto pohyby považovať za vzájomne nezávislé, pretože pohyb ťažkých jadier je rádovo pomalší ako pohyb elektrónov. Čisté rotačné spektrum pripadá do vzdialenosti IČ oblasti a do oboru rádiových vln. Vibračné pohyby ležia v oblasti medzi $(4000 - 100)\text{ cm}^{-1}$.

Infračervenými spektrami sa sledujú vibračné, rotačné a vibračne – rotačné pohyby molekúl. Vibrácie a rotácie molekúl sa riadia zákonmi kvantovej mechaniky, pričom možno vibračné pohyby v prvom priblížení považovať za harmonické. Pre výpočet energie molekulovej vibrácie dvojatómovej molekuly vychádzame z modelu harmonického oscilátoru, z ktorého pre energiu vibrácie E_v platí:

$$E_v = h \cdot \nu_v \cdot \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (32)$$

kde: v – vibračné kvantové číslo ($v = 0, 1, 2, \dots$).

Absorbancia elektromagnetického žiarenia u harmonického oscilátora môže nastať len v prípade, keď sa mení o jednotku. So zmenou vibračnej energie jednotlivých atómov molekuly dochádza ku vzniku vibračných prechodov o frekvenciu danú rovnicou:

$$\nu_v = \frac{\Delta E}{h} = \frac{(E_{v+1} - E_v)}{h} = \frac{\left[h\nu \left(v + 1 + \frac{1}{2} \right) - h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right) \right]}{h} = \nu \quad (33)$$

Z tejto rovnice vyplýva, že frekvencia absorbovaného žiarenia ν_v je rovná frekvencii oscilátoru ν , pre ktorú platí:

$$\nu = \left(\frac{1}{2\pi} \right) \sqrt{\frac{k_0}{\mu_r}} \quad (34)$$

kde: k_0 – silová konštanta oscilátoru

μ_r – redukovaná hmotnosť oscilátora, ktorá je rovná

$$\mu_r = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (35)$$

kde m_1 a m_2 sú hmotnosti častíc tvoriacich harmonický oscilátor.

Skutočné molekuly nevibrujú ako harmonický oscilátor, čo sa v spektrách prejaví tým, že pozorujeme okrem základnej frekvencie aj vibrácie s násobným vlnčtom (harmonické) a vibrácie súčtové (kombinačné). Molekula, ktorá vibruje nemá teda len jednu vibračnú frekvenciu. Frekvencie normálnych vibrácií sú dané silami medzi atómami, geometriou molekuly a sú preto charakteristickým obrazom každej molekuly, ktorý sa mení pri akejkol'vek zmene molekuly.

Molekula s N atómami má $3N$ stupňov voľnosti. Vylúčením troch translačných a troch rotačných stupňov voľnosti vyplýva, že N -atómová molekula má $3N-6$ (lineárna $3N-5$) vibračných stupňov voľnosti. Pre viacatómovú molekulu sú charakteristické skupinové frekvencie. Vibráciu polyatómovej molekuly si možno predstaviť ako vibrácie hmotných bodov viazaných medzi sebou silami toho istého druhu, ako sme poznali u dvojatómových molekulách. Vibrácie zložitej molekuly si možno predstaviť ako súbor rady oscilátorov, ktorých pohyby sú na seba viazané a navzájom sa ovplyvňujú. Pohyb takéhoto systému možno vyjadriť ako súčet jeho normálnych frekvencií v rovnakej fáze.

3.3.1 Druhy vibrácií polyatómovej molekuly

Pri vibračných pohyboch sa mení dĺžka väzby. Vibrácie, pri ktorých sa viac mení dĺžka väzby sa nazývajú valenčné vibrácie, pri ktorých sa mení uhol, sa nazývajú deformačné (nerovinná deformačná vibrácia a torzná vibrácia). Ďalej môžeme vibrácie rozdeliť na symetrické a nesymetrické voči prvkom symetrie.

1. Oblasť $12\,500 - 4000\text{ cm}^{-1}$, tzv. blízka infračervená oblasť (NIR), v ktorej sa uskutočňujú energeticky menej náročné prechody medzi rôznymi energetickými stavmi molekuly a vzniknuté elektrónové spektrá obsahujú okolo každého elektrónového pásu súbor vibračných hladín. V tejto oblasti sa tiež nachádzajú absorbné pásy odpovedajúce vyšším harmonickým a kombinačným frekvenciám vibračne rotačných prechodov.
2. Oblasť $4000 - 200\text{ cm}^{-1}$, tzv. stredná infračervená oblasť (MIR), ktorá je z analytického hľadiska najvýznamnejšia, pretože v tejto oblasti sa uskutočňuje väčšina základných vibračne – rotačných prechodov.

Molekula nemôže prechádzať medzi ľubovoľnými dvojicami vibračných stavov – základnou podmienkou interakcie IČ žiarenia s molekulou je zmena dipólového momentu počas vibrácie. Infračervené spektrá môžeme merať pre látky všetkých fyzikálnych skupenstiev, v substancii, v zmesi alebo v roztoku. Hlavnou podmienkou kvalitného záznamu spektra je vhodná úprava vzorky. Kvapaliny meriame buď v čistej forme alebo vo forme roztoku.

3.3.2 Meranie infračervených spektier

IR spektra môžu byť merané v substancii, prípadne v roztoku vhodného rozpúšťadla. Spektrá pevných látok môžu byť získané jednak v roztokoch, jednak v pevnom stave ako suspenzia v minerálnom oleji alebo v tablete KBr. Látka sa v jednej z uvedených foriem umiestni do vyhradeného priestoru IR spektrometru v kyvete, transparentnej fólii, prípadne ako tableta [26].

3.3.3 Zápis a rozbor infračerveného spektra

Základné informácie o absorpcii IČ fotónov sledovanou látkou poskytuje jej IČ spektrum, teda záznam o úbytku, absorpcii IČ žiarenia príslušných vlnových dĺžok. Z kvalitatívnych aplikácií IČ spektroskopie je najviac využívaný jej schopnosť identifikovať chemické individua. Základom je priradenie jednotlivých absorpčných pásov charakteristickým vibráciám molekuly. Z IČ spektra sa dajú získať informácie o funkčných skupinách v molekulách aj o ich usporiadaní. Pri rozbere IČ spektier sa postupuje tak, že najprv sa priradia absorpčné pásy funkčným skupinám, ktoré sa vyskytujú v oblasti vyšších vlnočtov ($4000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$) a prislúchajú predovšetkým valenčným vibráciám molekuly. Až potom sa rieši oblasť nižších vlnočtov ($1200\text{--}200\text{ cm}^{-1}$), v ktorej ležia absorpčné pásy identifikujúce každú molekulu ako chemické individuum. Ide prevažne o deformačné vibrácie molekuly. Postup vlastnej interpretácie spektier je nasledovný:

1. najprv zmeriame baseline, ktorá nám vylúči vlhkosť a oxid uhličitý
2. porovnaním experimentálneho spektra s negatívnym diagramom vylúčime prítomnosť určitých funkčných skupín
3. pre identifikované funkčné skupiny určíme s pomocou podrobnejších tabuliek ich postavenie v molekule
4. na základe rozboru funkčných skupín a v porovnaní s ostatnými údajmi priradíme skeletové vibrácie molekuly
5. porovnaním s tabelovaným spektrom potvrdíme identifikovanú molekulu.

V infračervenej spektroskopii sa namiesto vlnovej dĺžky uprednostňuje používať tzv. vlnôčet - $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}), ktorý udáva počet elektromagnetických vĺn na dĺžke jedného centimetru. Prepočet údajov vlnovej dĺžky λ (μm) na jednotky vlnôčtu $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) je daný vzťahom:

$$\tilde{\nu} = \frac{10000}{\lambda} \quad (36)$$

Určitou výhodou jednotiek vlnôčtu oproti údajom vlnovej dĺžky, je ich lineárny vzťah s energiou fotónov.

Úbytok, absorpciu IČ žiarenia je možné vyjadriť pomocou absorbancie A , definovanej ako logaritmus pomeru intenzity svetelného lúča dopadajúceho na vzorku I_0 a intenzity lúča vzorkou prejdeho I :

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (37)$$

Jednotky absorbancie sa s výhodou používajú pri vyhodnocovaní IČ spektier pre analytické účely. Pre účely identifikácie látok sa však preferuje vyjadrovanie absorbancie žiarenia pomocou transmitácie (priepustnosti) T , ktorá predstavuje pomer intenzít lúča vzorkou prejdeho a lúčom na vzorku dopadajúceho:

$$T = \frac{I_0}{I} \quad (38)$$

Spravidla sa transmitácia vyjadruje v percentách.

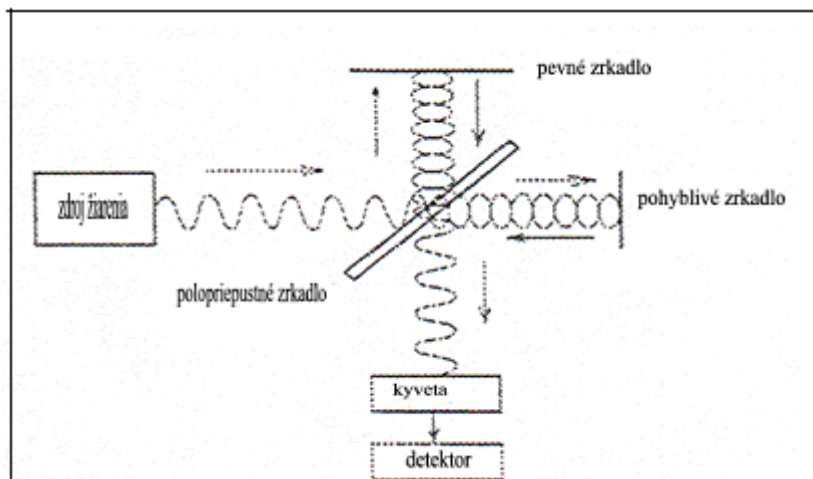
Zápis IČ spektra, ktorý dnes úplne prevláda, je teda prezentovaný vo forme závislosti T verzus $\tilde{\nu}$ (v rozmedzí vlnočtu asi od 4000 cm^{-1} do 600 cm^{-1}) pričom väčšina prístrojov vynáša jednotky vlnočtu vzrastajúceho sprava do ľava. Obyčajne sa taktiež oblasť vlnočtu $4000 - 2000\text{ cm}^{-1}$ (ktorá je na absorbné pásy menej bohatá) používa hustejšie merítka v porovnaní s ostatnými vlnočtami.

3.3.4 Infračervené spektrá s Fourierovou transformáciou

Fourierová transformácia priniesla v oblasti IR spektroskopie zjednodušenie a skvalitnenie merania. V experimentálnom usporiadaní polychromatický lúč ($400 - 5000\text{ cm}^{-1}$) je rozštiepený na dva, z ktorých jeden alebo dva prechádzajú vzorkou, ale jeden z nich po dlhšej optickej dráhe. Ich superpozíciou vzniká interferenčný obrazec. Systematickou zmenou rozdielu obidvoch optických dráh a sčítaním vznikajúcich interferenčných obrazcov získame interferogram, ktorý Fourierovou transformáciou poskytuje klasické IR spektrum. Základom väčšiny FT-IR spektrometrov je skenovací Michelsonov interferometer.

FT-IR má niektoré výhody oproti klasickému meraniu IR spektier:

- merané spektrum je možné získať v niekoľkých sekundách a pre veľmi malé množstvo vzorky. To umožňuje využiť FT-IR spektrometer ako napr. detektor na výstupe plynovej alebo kvapalinovej chromatografie
- digitálne spracovanie spektra v počítači umožňuje separáciu spektier známych interferujúcich nečistôt
- FT-IR spektrum možno získať s omnoho vyšším rozlíšením ako klasické IR spektrá.



Obr.č.12. Zostava FT-IR prístroja

3.3.5 Tabletová, KBr technika (FT-IR)

Pri tejto technike sa zmieša rozdrvená pevná látka (1-5 mg) s vysušeným KBr (100-200 mg). Zmes sa dokonale homogenizuje a potom sa v lisovacom zariadení za vysokého tlaku skomprimuje do priehľadnej tabletky (priemer 10 – 15 mm, hrúbka asi 1 mm). Tableta sa premeriava v špeciálnom držiaku, pričom referentná tableta je tvorená čistým KBr. Bromid draselný je veľmi vhodný, pretože v užívanom rozmedzí vlnočtov ($4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$) neabsorbuje IČ žiarenie.

Nevýhodou metódy zostáva možné skreslenie výsledného IČ spektra zapríčinené určitými zmenami v kryštalickej štruktúre látok pri vysokotlakej kompresii v lisovacom zariadení [25].

3.4 Klínová interferometria

K štúdiu voľnej difúzie v kvapalných alebo tuhých roztokoch sa používajú takmer výhradne optické metódy. Sledovaná závislosť koncentrácie od polohy sa transformuje na zmenu indexu lomu alebo gradientu indexu lomu s polohou. Podstatná je pri tom skutočnosť, že index lomu je v určitom rozsahu lineárnou funkciou koncentrácie.

Pri difúzii v koncentrovaných roztokoch alebo géloch je difúzne pole aj po niekoľkých hodinách tak úzke, že sledovanie difúzie klasickými metódami by nás stálo extrémne dlhý čas. Preto si potreba merania malých a koncentračne závislých difúzných koeficientov vyžiadala zavedenie mikroskopických difúzných techník.

Jednou z takýchto techník je metóda založená na interferencii svetla v tenkej klínovej vrstvičke, uzavretej medzi polopriepustnými, poprášenými sklíčkami, ktoré tvoria integrálnu časť difúznej cely pre systém látok polymér – rozpúšťadlo. Značnou výhodou tejto metódy je, že sa pracuje s malým množstvom stanovovaného vzorku.

3.4.1 Interferencia svetla v klínovej vrstve

Po mnohonásobnom odraze zväzku monochromatických lúčov v klínovej vrstve vzniká rozdiel v jeho optických dráhach. Pokiaľ sa tento rozdiel rovná celočíselnému násobku polovlny použitého monochromatického žiarenia, dojde k interferencii. Optická dráha je definovaná súčinom geometrickej dráhy lúču L indexu lomu prostredia v prostredí klinu n :

$$s = L \cdot n \quad (39)$$

Interferenčnú podmienku možno vyjadriť rovnicou:

$$n \cdot d = k \cdot \frac{\lambda}{2} \quad (40)$$

kde: d – hrúbka filmu v danom mieste,

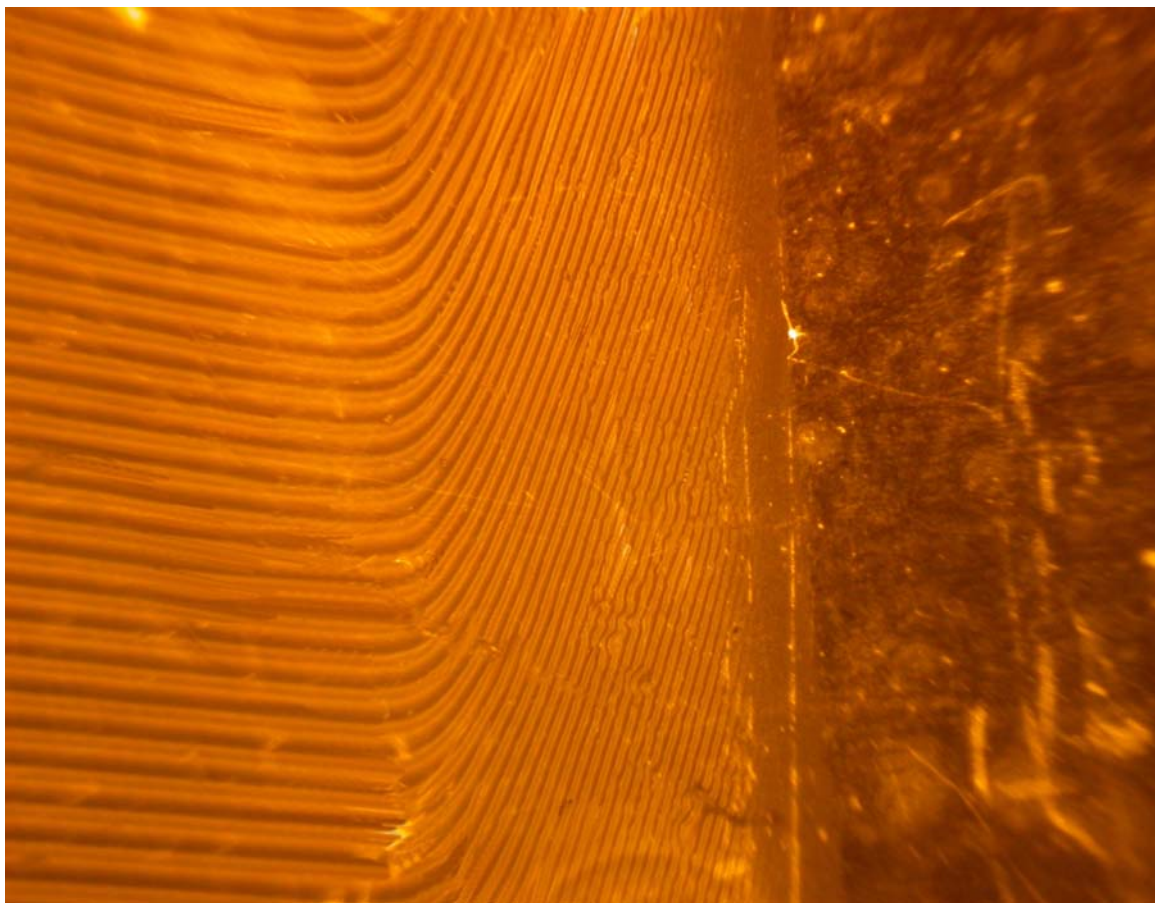
k – celé číslo,

λ - vlnová dĺžka použitého monochromatického žiarenia.

Pokiaľ sa v priestore klinu nachádza homogénna látka ($n = \text{konštanta}$), interferenčné pole bude tvorené sústavou čiar ekvidistantne vzdialených o hodnotu:

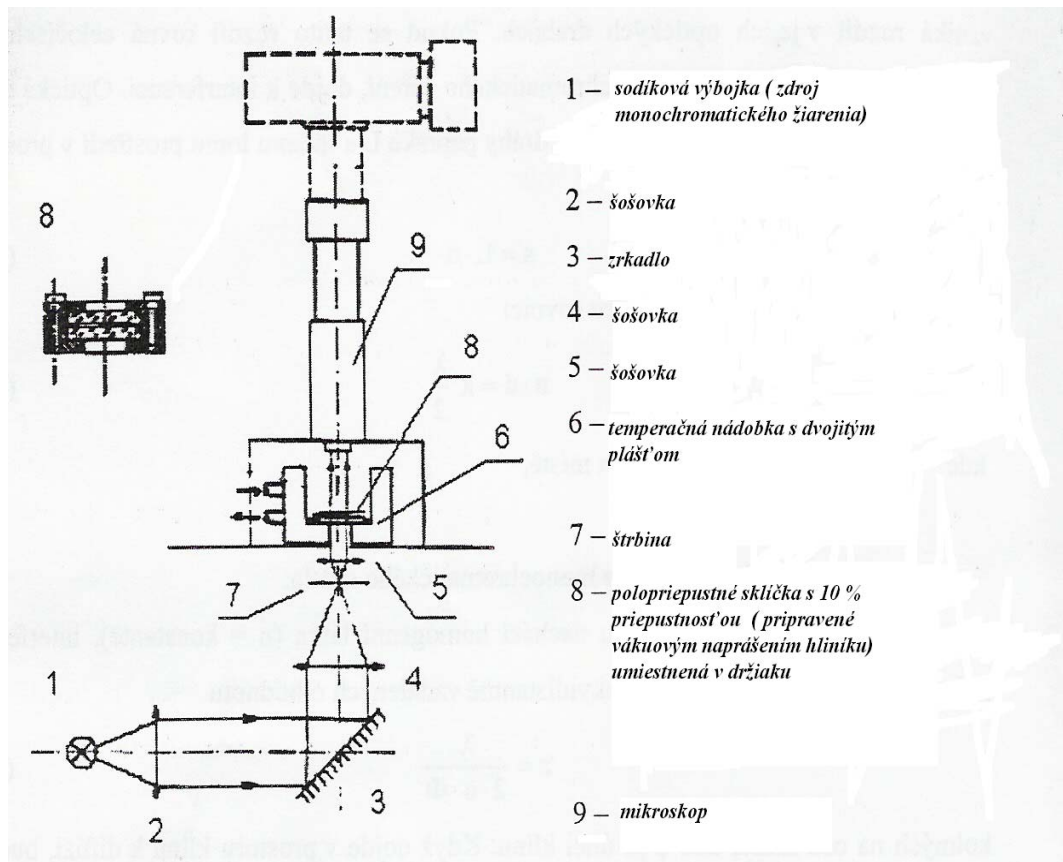
$$z = \frac{\lambda}{2 \cdot n \cdot \Phi} \quad (41)$$

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



Obr.č.13. Fotozáznam interferenčných čiar pri difúzii

3.4.2 Schéma experimentálneho zariadenia



Obr.č.14. Schéma interferometrického mikrodifúzneho zariadenia.

3.4.3 Interpretácia interferogramov a výpočet difúzneho koeficientu.

Vyhodnotenie interferogramov sa uskutočňuje metódou konštantnej hrúbky klinu. Princíp tejto techniky je znázornený na obr.15. Difúznym polom sa preloží priamka splývajú sa s rovnobežnými úsekmi interferenčných čiar v čistom polyméry a v rozpúšťadle, čo je možné pokiaľ je splnená podmienka:

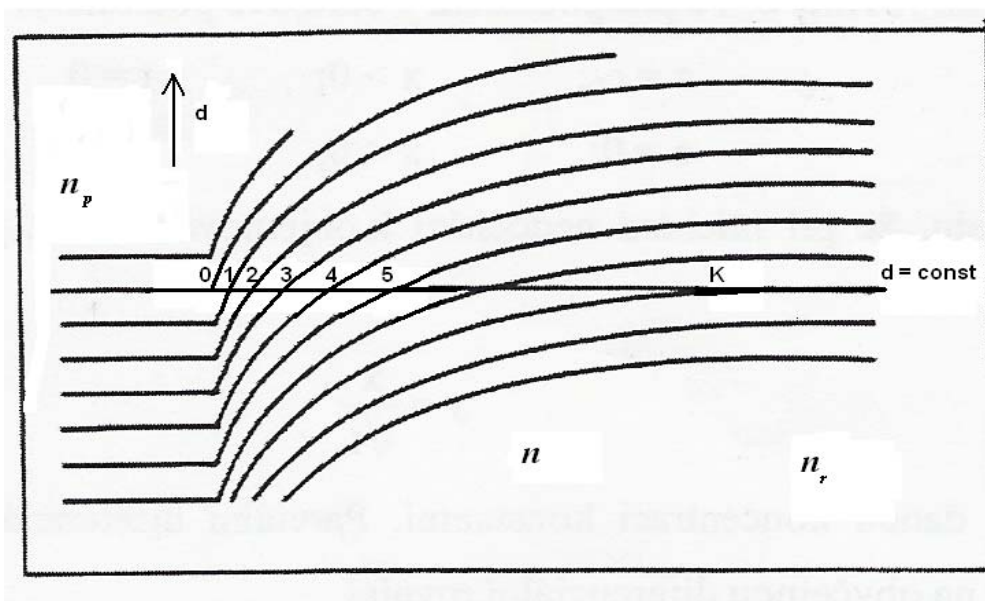
$$n_r - n_p = \frac{\lambda}{2d} \quad (42)$$

kde: λ - vlnová dĺžka,

d – hrúbka filmu,

n_r – index lomu čistého rozpúšťadla,

n_p – index lomu polyméru.



Obr.č.15. Interpretácia interferogramov technikou konštantnej hrúbky klinu.

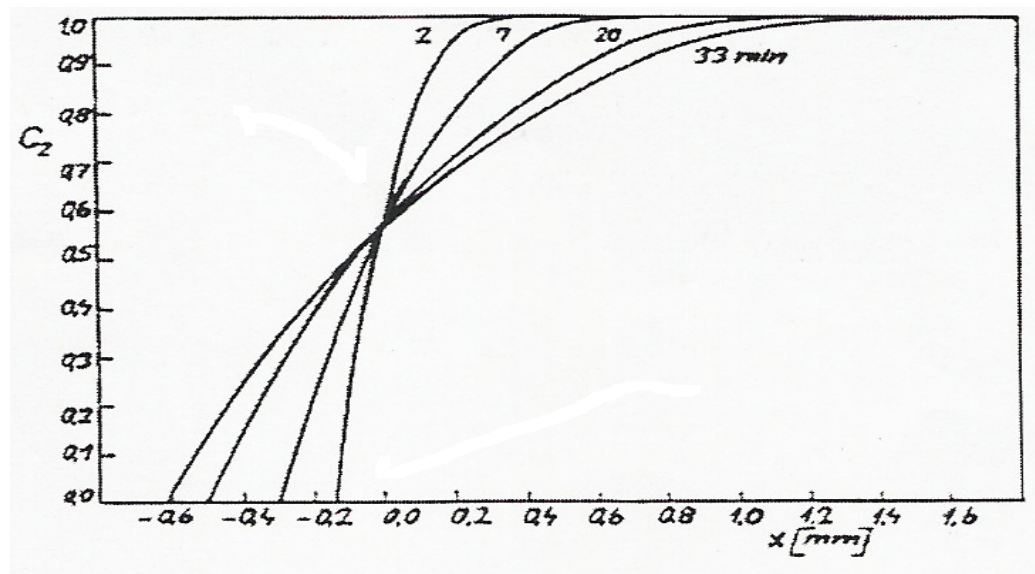
Zmeraním polohy priesečníkov (x) v relatívnej stupnici (korigovanej na zväčšenie) môžeme skonštruovať krivku $n - x$. Na základe aditivity indexu lomu k objemovému zloženiu sa v celom koncentračnom rozsahu použila lineárna závislosť:

$$n = n_p + k_n \cdot C_3 \quad (43)$$

na prepočet hodnôt indexu lomu pre jednotlivé čiary na objemové zlomky rozpúšťadla C_2 . Dostávame tak závislosť $C_3 - x$, z ktorej sa počítajú hodnoty vzájomného difúzneho koeficientu D^v pre jednotlivé koncentrácie viz. obr.16 .

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

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D^v \frac{\partial c}{\partial x} \quad (44)$$



Obr.č.16. Koncentračný profil v rôznych časových intervaloch.

Boltzmann riešil rovnicu č. 42 pre začiatočné a okrajové podmienky:

$$c = c_0; \quad x > 0; \quad t = 0$$

$$c = 0; \quad x < 0; \quad t = 0$$

za predpokladu, že pri miešaní nedochádza k objemovej zmene, je účelné zaviesť novú premennú,

$$y = \frac{x}{\sqrt{t}} \quad (45)$$

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

$$-\frac{y}{2} \frac{dc}{dy} = \frac{d}{dy} \left[D^v \frac{dc}{dy} \right] \quad (46)$$

riešením tejto rovnice získame výraz:

$$D^v = -\frac{1}{2t} \frac{dx}{dc} \int_0^c xdc \quad (47)$$

pritom súradný systém je definovaný podmienkou:

$$\int_0^{c_0} xdc = 0 \quad (48)$$

Rovnica č. 16. sa použila na výpočet vzájomného difúzneho koeficientu D^v . Hodnoty derivácií a integrálov v rovnici sa určili z kriviek koncentračného rozdelenia viz. obr. 16, grafickou integráciou a deriváciou metódou MATANO [27, 28].

3.5 Termická gravimetrická analýza (TGA)

Termická gravimetrická analýza (TGA), termogravimetria je kvantitatívna termografická metóda, ktorá umožňuje sledovať procesy spojené so zmenou hmotnosti navážky vzorky buď ako funkciu lineárne sa meniacej teploty, tj. pri kontinuálnom zvyšovaní teploty (dynamický spôsob) alebo ako funkciu času pri konštantnej teplote, tj. v izotermickom režime (statický spôsob).

Podľa použitého meracieho zariadenia sa rozoznáva niekoľko druhov termografických kriviek:

- a) Krivky zmien hmotnosti v závislosti na stupňovito zvyšovanej teplote. Vzorka sa zahrieva postupne pri niekoľkých teplotách, až sa dosiahne konštantná hmotnosť vzorky. Tento postup je experimentálne nenáročný, ale časovo zdĺhavý.
- b) Termografické krivky (TGA) vyjadrujú zmenu hmotnosti v závislosti na lineárne sa meniacej teplote, vyjadrenou vzťahom:

$$M = f(T \text{ alebo } t) \quad (49)$$

- c) Diferenčná termografická krivka (TGA) vyjadruje závislosť rýchlosti zmeny hmotnosti vzorky na teplote podľa vzťahu:

$$d(\Delta m)/dt = f(T \text{ alebo } t) \quad (50)$$

Úbytok váhy počas experimentu sprevádzajú kvantitatívne zmeny v zložení vzorky, čo súvisí s tepelnou a oxidačnou degradáciou. Rôznorodosť materiálu použitého pre meranie, vrátane odparovania vzorky a tepelnej degradácie v inertnej atmosfére (dusík), reakcie s kyslíkom alebo inými reaktívnymi plynmi umožňuje meranie pomocou TG – MS.

Z veľkosti hmotnostných zmien Δm a príslušných teplotných intervalov možno opäť usudzovať na zloženie, prípadne kvantitatívne zastúpenie určitých zložiek vo vzorke. V prípade tesne nasledujúcich zmien hmotnosti je výhodnejšie, podobne ako u DTA, registrovať deriváciu TG krivky, teda $dm/dt = f(T)$, teda derivačnú termogravimetrickú krivku (DTG) a tým doceliť lepšieho rozlíšenia. Izotermická gravimetria sleduje závislosť hmotnosti v čase pri konštantnej teplote a umožňuje tak priamo sledovať kinetiku rôznych pochodov a reakcií. Ďalšie informácie o množstve a vlastnostiach plyných zložiek unikajúcich pri rozklade možno získať metodikou tzv. frakčnej termogravimetrie. Plyné zložky sa nechajú selektívne skondenzovať alebo absorbovať a zahrievaná vzorka sa váži spolu s kondenzačnými a absorpčnými nádobkami. Úbytok hmotnosti odpovedá len neskondenzovaným alebo neabsorbovaným súčastiam vzorky, ktorých množstvo možno po pripojení ďalšieho zariadenia určiť iným spôsobom [29].

Z termogravimetrických kriviek vyplýva možnosť zisťovania teplôt, resp. teplotných intervalov, v ktorých dochádza k rozkladným reakciám. Sleduje hmotnosť vzorku pri rovnomernom zvyšovaní teploty. Termogravimetriou získavame poznatky o zložení skúmaného materiálu, o tepelnej stabilite, parametre rozkladu, stechiometrické reakcie, kinetické reakcie, desorpciu a adsorpciu, odparovanie, vplyv reaktívnych plynov, analýzu uvoľnených plynov.

Priebeh termografických kriviek môže ovplyvniť použité zariadenie, metodika merania, fyzikálne a chemické vlastnosti vzorky. Z týchto vplyvov je pri použití jedného typu termováhy predovšetkým dôležitý tvar, veľkosť a materiál kelímku. Ďalej je to vplyv rýchlosti zahrievania a prenosu tepla. So znižovaním rýchlosti ohrevu sa teplota rozkladu

či reakcia látky znižuje, naopak malá rýchlosť ohrevu umožní identifikovať jednotlivé následné reakcie, ktoré pri vyššej rýchlosti ohrevu splynú.

Termogravimetria umožňuje sledovať kinetiku chemických reakcií spojených so zmenou hmotnosti a odvodiť základné kinetické konštanty, predstavuje charakteristiku materiálu, jeho stabilitu, oxidáciu. uplatňuje pri určovaní zloženia substancií, v gumárenskej a plastikárskej analýze, pri analýze minerálov a keramických materiálov a v chemickom a farmaceutickom priemysle. Bola vypracovaná ako metóda izotermná, tak neizotermná [30].

3.6 Diferenciálna termická analýza (DTA)

Diferenciálna termická analýza (DTA) je dynamický, tepelne analytická metóda, založená na meraní teplôt v závislosti na teplote medzi skúšanou a inertnou, štandardnou vzorkou súčasne vyhrievanými konštantnou rýchlosťou. Tepelné zafarbenie reakcie sa vo výslednej krivke $\Delta T = f(T)$ prejaví formou maxím a miním.

Vzhľadom k charakteristickej polohe tepelných efektov pri zahrievaní niektorých látok a pri dodržaní základnej podmienky reprodukovateľnosti merania u príslušného typu zariadenia, možno DTA použiť:

- a) ku kvalitatívnej a semikvalitatívnej analýze jednoduchých materiálov a kompozitných zmesí, preto DTA vyniká ako jednoduchá identifikačná metóda
- b) k určovaniu reakčných a merných tepiel
- c) ku štúdiu konštitúcie a fázových podobností látok
- d) k identifikácii konformačných a fázových prechodov (teplôt).

Pre zaznamenanie teplotného efektu nie je rozhodujúce celkové množstvo uvoľneného alebo pohlteneho tepla, ale množstvo tepla, ktoré sa uvoľní za jednotku času dQ/dt . Táto veličina tiež určuje citlivosť zariadenia.

Každý efekt na krivke DTA je možné charakterizovať niekoľkými teplotnými bodmi, prípadne plochami efektu.

Kvalitatívne vyhodnotenie krivky DTA

Významné miesto má metóda DTA ako metóda identifikačná. DTA krivky sú pre jednotlivé materiály charakteristické a môžu slúžiť k dešifrovaniu premenných z nameraných kriviek a tým k identifikácii zložky v sledovanej vzorke. Pri kvalitatívnom vyhodnotení sa sledujú ako plochy, tak aj ich tvar a vzájomná veľkosť.

Kvantitatívne vyhodnotenie krivky DTA

Experimentálne bolo zistené, že tepelné zafarbenie a hmotnosť aktívnej časti vzorky je priamo úmerné ploche efektu na krivke DTA napríklad podľa vzťahu, ktorý zanedbáva teplotný spád vo vzorke a závislosť plochy efektu na mernom teple vzorky.

Ku kvantitatívnemu vyhodnoteniu kriviek DTA sa dnes používajú väčšinou empirické postupy. Pri kvalitatívnom vyhodnotení kriviek DTA sú monotónna rýchlosť ohrevu, množstvo vzorky a správne určenie pozadia efektu na krivke DTA určujúcimi faktormi citlivosti a rozlišovacej schopnosti metódy. Pri kvantitatívnom vyhodnotení dávame prednosť mikrometódam, kde tepelná kapacita kelímku je o mnoho väčšia ako u vzorky, a preto merné teplo vzorky môže byť zanedbané.

Základným predpokladom pre meranie plochy efektu je reprodukovateľnosť celého priebehu krivky. K vyhodnoteniu by sa mala použiť iba prvá časť efektu, ktorá je vyvolaná reakčným teplom, pretože druhá časť odpovedá vyrovnaníu teplôt. Pre neurčitosť konca reakcie sa však vyhodnocuje väčšinou celá plocha efektu napr. planimetrom, metódou trojuholníkov, vážením vystrihutej plochy. K vyhodnoteniu DTA kriviek však väčšinou býva použitá výpočtová technika [30].

3.7 Použité chemikálie

1. Natrosol – Hydroxyethylcellulose, type: 250 LR, HERCULES
2. H - Oxycelulóza vzorok č. 3 – 20 % karboxylénu; 57,5 % vlhkosť
3. Hydroxid draselný (KOH), $M = 56,11 \text{ g/mol}$, Lachema Brno
4. Hydroxid sodný (NaOH), $M = 40,00 \text{ g/mol}$
5. destilovaná voda

3.8 Príprava vzorkov

Boli pripravované vzorky pre štúdium viskozity, UV – VIS spektroskopie, ďalej vzorky pre štúdium difúzie prostredníctvom interferometru a nakoniec vzorky pre meranie metódy FTIR, DTA a TGA.

3.8.1 Príprava vzorkov pre meranie viskozity a limitného viskozitného čísla

Pre meranie prietokových časov rozpúšťadla a vzorky boli použité tieto roztoky celulózy:

- 1) 12 ml 3 % OC v 1M KOH oproti rozpúšťadlu 1M KOH
- 2) 12 ml 3 % OC v 1M KOH + 1 ml 1M KOH oproti 1M KOH
- 3) 12 ml 3 % OC v 1M KOH + 2 ml 1M KOH oproti 1M KOH
- 4) 12 ml 3 % OC v 1M KOH + 3 ml 1M KOH oproti 1M KOH
- 5) 12 ml 3 % OC v 1M KOH + 4 ml 1M KOH oproti 1M KOH
- 6) 12 ml 3 % HEC v destilovanej vode oproti štandardu – destilovaná voda
- 7) 12 ml 3 % HEC v destilovanej vode + 1 ml destilky oproti – destilovaná voda
- 8) 12 ml 3 % HEC v destilovanej vode + 2 ml destilky oproti – destilovaná voda
- 9) 12 ml 3 % HEC v destilovanej vode + 3
- 10) 12 ml 3 % HEC v destilovanej vode + 4 ml destilky oproti – destilovaná voda ml destilky oproti – destilovaná voda

3.8.2 Príprava vzorkov pre štúdium UV – VIS spektroskopie

Príprava roztokov celulózy

Pre štúdium absorpcie v závislosti na vlnovej dĺžke metódou UV – VIS spektroskopie boli použité vodné roztoky celulózy:

- 3 % hydroxyethylcelulózy (HEC) v destilovanej vode
- 3 % oxycelulózy (OC) v 1 M roztoku hydroxidu draselného
- 3 % oxycelulózy (OC) v 1 M roztoku hydroxidu sodného

Tieto vodné roztoky boli pripravené nasledujúcim postupom: do kadičky navážime hmotnostný podiel prášku danej celulózy voči rozpúšťadlu (destilovaná voda, 1 M KOH, 1 M NaOH) a necháme za neustáleho miešania a zohrievania na konštantnú teplotu 40 °C rozpúšťať, pokiaľ nie je prášok celulózy dokonale rozpustený. Pri každom druhu celulózy je samozrejme doba rozpúšťania odlišná. Hydroxyethylcelulóza sa rozpúšťa približne hodinu. Oxycelulóza v spojení s destilovanou vodou ako rozpúšťadlom sa úplne dokonale nerozpustí nikdy, a preto pre dokonalé rozpustenie oxycelulózy bola destilovaná voda nahradená 1 M roztokom hydroxydudraselného alebo 1 M roztokom hydroxydusodného.

Napríklad pre prípravu 3 % roztoku OC bolo navážených 3 g prášku celulózy, ktorý dolejeme 100 ml 1 M KOH. 1 M KOH pripravíme nasledujúcim spôsobom: do kadičky navážime 5,611 g granúl KOH, do 100 ml dolejeme destilovanou vodou a ručným miešaním pomocou tyčinky rozpustíme. Rovnakým spôsobom postupujeme aj pri príprave 1 M roztoku NaOH.

Pre meranie UV – Vis spektroskopie sme pripravili nielen roztoky rôznych celulózy ale aj roztoky rôzne koncentrované. UV – Vis spektroskopie sa merala na:

- 1) 12 ml 3 % OC v 1M KOH oproti štandardu – 1M KOH
- 2) 12 ml 3 % OC v 1M KOH + 1 ml 1M KOH oproti 1M KOH
- 3) 12 ml 3 % OC v 1M KOH + 2 ml 1M KOH oproti 1M KOH
- 4) 12 ml 3 % OC v 1M KOH + 3 ml 1M KOH oproti 1M KOH
- 5) 12 ml 3 % OC v 1M KOH + 4 ml 1M KOH oproti 1M KOH
- 6) 12 ml 3 % OC v 1M KOH + 5 ml 1M KOH oproti 1M KOH

- 7) 1 ml 3 % OC v 1M KOH + 19 ml 3 % HEC oproti 1 ml 1M KOH + 19 ml destilovanej vody
- 8) 2 ml 3 % OC v 1M KOH + 18 ml 3 % HEC oproti 2 ml 1M KOH + 18 ml destilovanej vody
- 9) 3 ml 3 % OC v 1M KOH + 17 ml 3 % HEC oproti 3 ml 1M KOH + 17 ml destilovanej vody
- 10) 4 ml 3 % OC v 1M KOH + 16 ml 3 % HEC oproti 4 ml 1M KOH + 16 ml destilovanej vody
- 11) 12 ml 3 % HEC v destilovanej vode oproti štandardu – destilovaná voda
- 12) 12 ml 3 % HEC v destilovanej vode + 1 ml destilky oproti destilovanej vode
- 13) 12 ml 3 % HEC v destilovanej vode + 2 ml destilky oproti destilovanej vode
- 14) 12 ml 3 % HEC v destilovanej vode + 3 ml destilky oproti destilovanej vode
- 15) 12 ml 3 % HEC v destilovanej vode + 4 ml destilky oproti destilovanej vode

3.8.3 Príprava klínových filmov pre interferometrické meranie difúzie

Pre meranie difúzie bol použitý klínový film vyrobený z roztokov celulózy uvedených v bode 3.8.2 a to konkrétne z roztokov 17, 18, 19, 20 a 21. Klínový film bol pripravený nasledujúcim spôsobom: do polystyrénovej nádoby tvaru štvorca o dĺžke hrany 21,5 cm a výške nádoby 2 cm, podloženej na jednej strane Petriho miskou pod uhlom 10° sme naliali 100 ml jedného z uvedených roztokov. Takto pripravený film sme nechali voľne sušiť v digestori po dobu 3 – 4 dni, pokiaľ film nebol suchý, čo sa častokrát prejavilo jeho odlúpnutím z polystyrénovej nádoby. Rovnakým spôsobom sme postupovali aj pri príprave zvyšných klínových filmov.

3.8.4 Príprava filmov do Petriho misiek pre ostatné merania

Filmy do Petriho misiek boli odlievané, podobne ako v predchádzajúcej stati z roztokov celulózy 17, 18, 19, 20 a 21. V tomto prípade objem potrebný na odlíatie takéhoto filmu činil 20 ml. Rovnako ako u klínových filmov, aj tieto filmy sa nechali voľne sušiť v digestori. Pre meranie DTA a TGA boli na panvičky navážené vzorky z uvedených druhov filmov o hmotnosti 5 – 7 mg a následne nato boli zmerané.

3.9 Metódy a podmienky stanovovania

3.9.1 Metódy a podmienky stanovovania viskozity a limitného viskozitného čísla

Pre meranie prietokových časov (resp. doby výtoku) pre uvedené vzorky roztokov od čísla 1 až po číslo 5 a zároveň pre meranie výtokových dôb ich rozpúšťadiel bol použitý Ubbelohdeho viskozimeter typu UIa s priemerom kapiláry 0,95 mm. Pre meranie zvyšných vzoriek s rozpúšťadlami, tj. od 6 po 14 bol použitý Ubbelohdeho viskozimeter typu UII s väčším priemerom kapiláry a to 1,13 mm. Väčší priemer kapiláry bol použitý z toho dôvodu, že výtokové doby musia dosahovať času nad 120 sekúnd. Ku každému typu viskozimetra je priložený skúšobný list so zvyšnými konštantami a charakteristikami daného typu viskozimetra. Prietokové doby boli merané pri teplote 20°C.

3.9.2 Metódy a podmienky merania UV-VIS spektroskopie

UV-VIS bolo merané na uvedených vzorkách, ako štandard na zmeranie baseliny boli použité ich rozpúšťadlá. Vzorky a rozpúšťadlá boli umiestnené v kremíkovej kyvete a tá následne v samotnom prístroji.

3.9.3 Metódy a podmienky získavania interferogramov

Z klínových filmov pripravených podľa bodu 3.8.3 boli nastrihané tenké pásiky, ktoré sa vkladali medzi dve hliníkom poprášené sklenené sklíčka, ktoré sa následne umiestnili do

držiacej aparatúry. 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 sme uskutočňovali pri teplotách 25, 30, 35, 40, 45 a 50°C. Voda, ktorou sa filmy zalievali bola v termostate temperovaná na rovnaké teploty. Záznamy napučanej vrstvičky boli fotené v čase 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 300, 360, 420, 480 a 540s.

3.9.4 Metódy a podmienky získavania FTIR, DTA a TGA záznamov

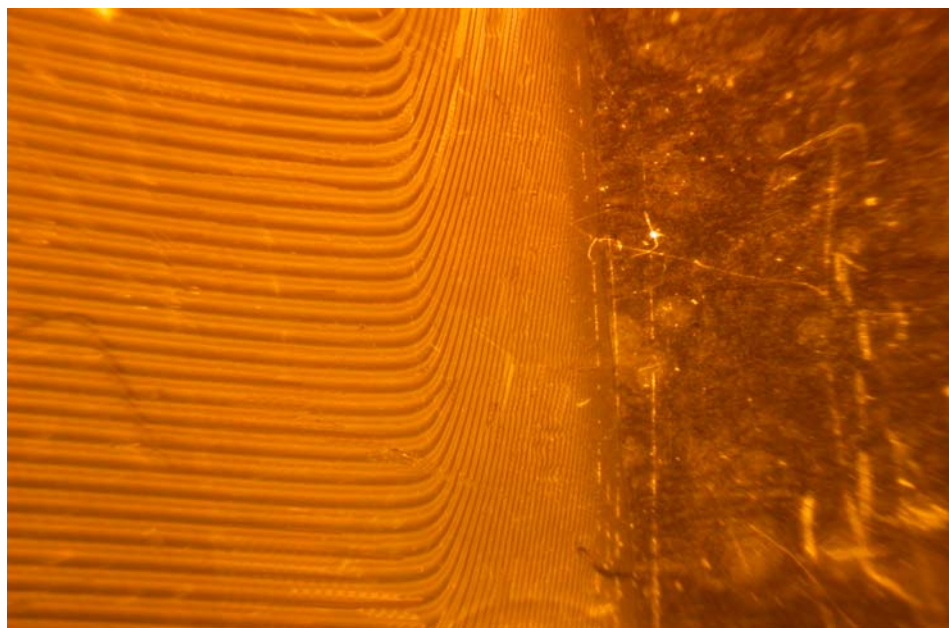
Všetky metódy boli merané na prístrojoch nemeckej firmy Shimadzu a použili sa filmy z Petriho misky pripravené podľa bodu 3.8.4. Metódy DTA a TGA boli merané v teplotnom intervale 40 – 600°C, interval ohrevu bol 10 K/min a meralo sa v inej atmosfére dusíka.

3.10 Použité strojné a testovacie zariadenie

- 1) elektrické miešadlo EUROSTARdigital, IKAlaboratortechnik
- 2) magnetické miešadlo (RCTbasic) s reguláciou ohrevu a otáčok (ETSD3), IKAlaboratortechnik
- 3) Ubbelohdeho viskozimeter typu UIa a UII
- 4) stopky a termostat Julabo 13
- 5) Thermospectronic - Heλios α, Unicam Heλios Alpha a Beta, ChromSpec
- 6) Fourier transform infrared spectrophotometer (FT-IR-8601 PC), SHIMADZU
- 7) analytické váhy Metler AE 240, Metler Instrumente AG, Switzerland
- 8) Simultaneous DTA-TG apparatus (DTG-60), SHIMADZU
- 9) digitálny fotoaparát Nikon Coolpix 4500
- 10) interferometrické mikrodifúzne zariadenie s termostatom Julabo 13 a monitorom Prestigio P170T

3.11 Výsledky a diskusia

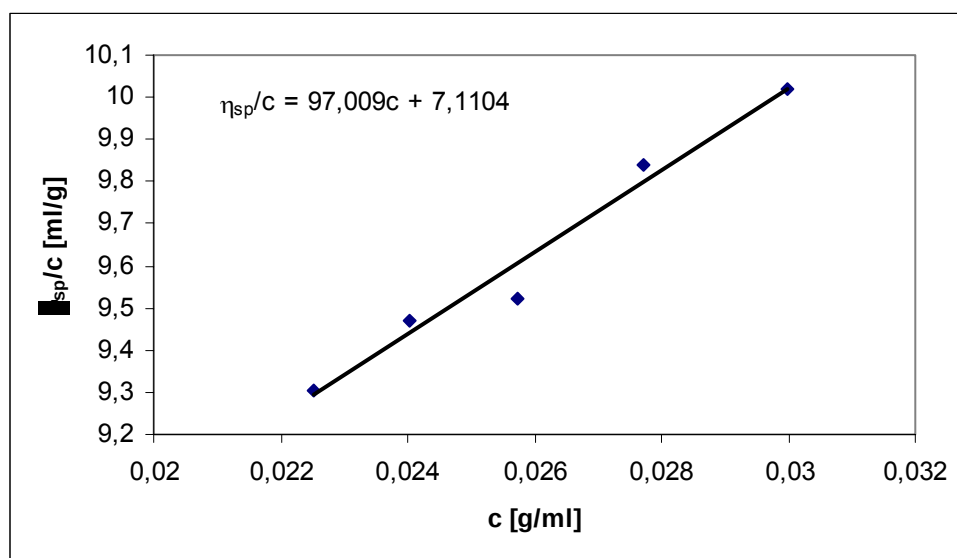
Metódou interferenčnej mikroskopie možno jednoduchým spôsobom s vysokou presnosťou sledovať proces tvorby povrchovej napučanej vrstvičky v sústavách tuhý polymér - kvapalné rozpúšťadlo. V niektorých prípadoch je veľmi obtiažne pre túto experimentálnu techniku pripraviť izotropné filmy definovanej hrúbky a štruktúry. To je najmä vtedy, keď molekulová hmotnosť polymérov je extrémne nízka alebo naopak extrémne vysoká. Takýmto prípadom je aj oxycelulóza, ktorej molekulová hmotnosť sa obvyčajne pohybuje v rozmedzí 1000 – 3000 Daltonov. Navyše v tomto prípade vysoká koncentrácia karboxylových skupín je príčinou vysokej adhézie odliatych filmov k pevným podložkám, preto sme v prípade tejto diplomovej práce volili systémy, v ktorých za neutrálnu komponentu bola vybraná hydroxyethylcelulóza, ktorej adhézia je tak nízka vzhľadom ku sklenenému povrchu, že je možné odliaty film po odparení rozpúšťadla ľahko oddeliť.



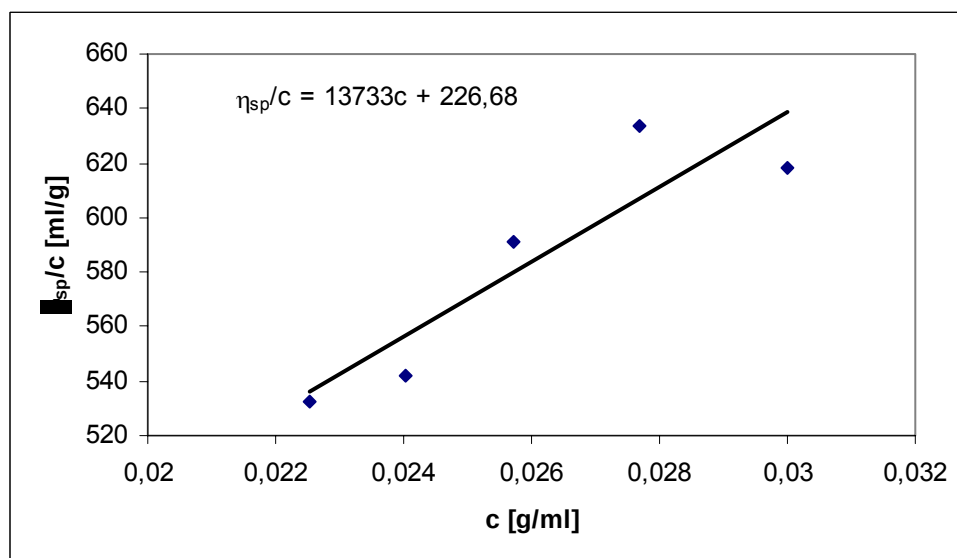
Obr.č.17. Interferenčný záznam fázového rozhrania OC + HEC (5%, 95%) pri teplote 25°C, v čase kontaktu 212 sekúnd.

V prvej časti diplomovej práce bola vykonaná základná charakteristika študovaných vzoriek. V grafe číslo 1 a 2 sú uvedené výsledky merania koncentračných závislostí špecifickej viskozity oboch polymérnych partnerov. Z grafov je zrejmé, že Hugginsova rovnica vyjadrujúca závislosť pomeru špecifickej viskozity a koncentrácie od koncentrácie

je lineárna a umožňuje extrapolačnou procedúrou stanovenie limitného viskozitného čísla a v prvom priblížení aj príslušného viskozitného stredu molekulovej hmotnosti za predpokladu, že pre tieto sústavy možno použiť okalibrovanú Mark – Howinkovú rovnicu s konštantami platnými pre hydroxyethylcelulózu. Aj keď tento postup môže indikovať pre oxycelulózu isté pochybnosti, možno ho prijať ako základ pre informáciu najmenej približnej veľkosti molekúl oxycelulózy.



Obr.č.18. Meranie limitného viskozitného čísla 3% roztoku OC.



Obr.č.19. Meranie limitného viskozitného čísla 3% roztoku HEC LR 250.

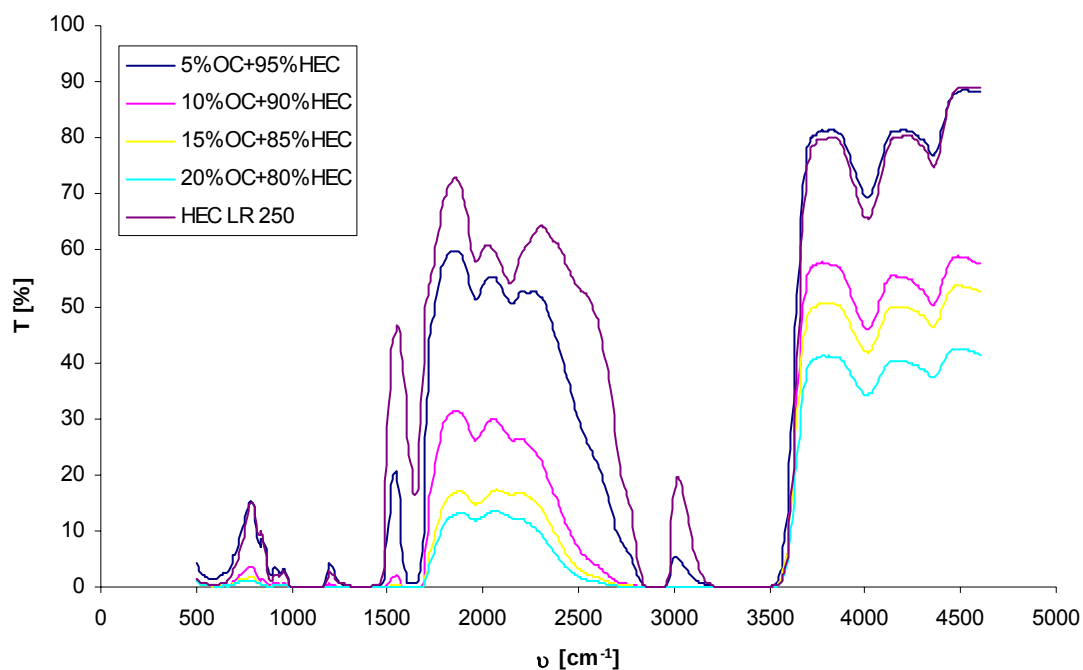
Tabuľka č.I. Limitné viskozitné čísla pre 3% roztok OC a 3% roztok HEC LR 250.

	Limitné viskozitné číslo [ml/g]	Molekulová hmotnosť [g/mol]
3% roztok OC	7,11	
3% roztok HEC LR 250	227	4227,3

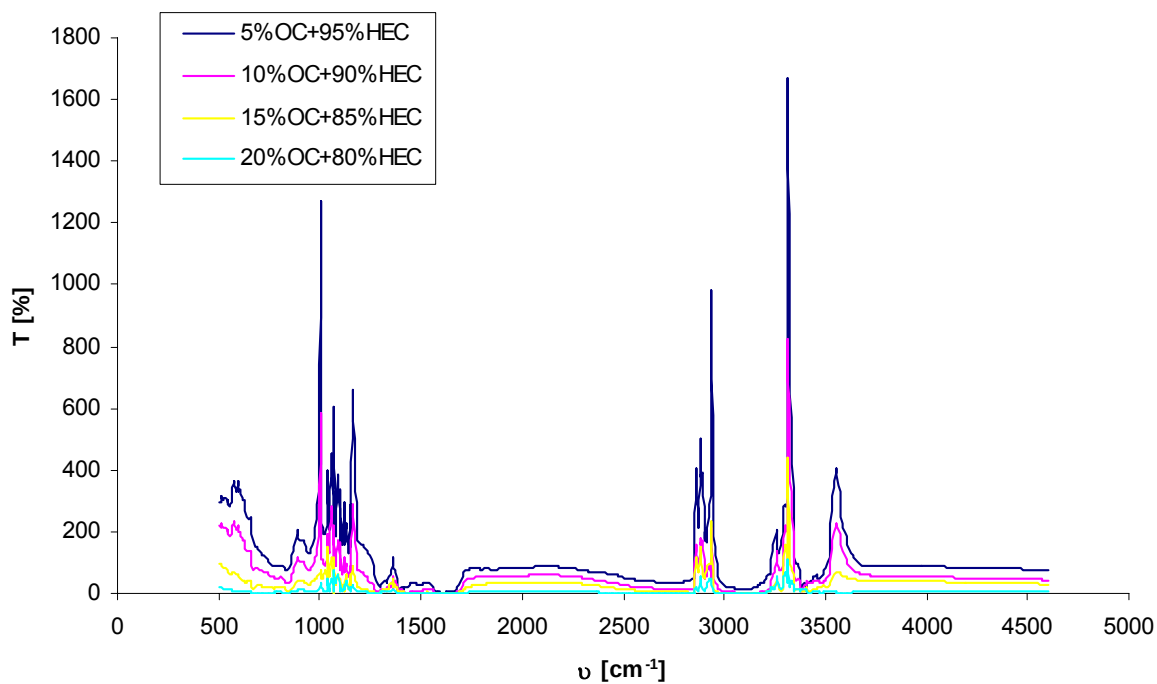
UV – VIS spektrá oxycelulózy vo vodných roztokoch hydroxidu draselného uvedené na grafoch 3 – 8 vykazujú charakteristické extrémny typické pre π - π^* prechody karbonylových, ketonických, aldehydických či karboxylových skupín. Nemožno v tejto súvislosti vylúčiť ani prítomnosť hydro- a cyklo- peroxidov v kontinuálnych oblastiach spektra UV – VIS, ktoré determinujú tejto látke antimikrobiálne vlastnosti. UV – VIS spektrá roztokov hydroxyethylcelulózy sa vyznačujú dvoma charakteristickými pásmami a to širokým absorpčným pásom, ktorý odpovedá β -glykozidickým skupinám v oblasti 200 – 250 nm a plytkým ramenom v oblasti 250 – 350 nm, ktorý zodpovedá pravdepodobne n- π prechodom v éterických a karboxylových skupinách. Prídavok oxycelulózy do roztokov hydroxyethylcelulózy spôsobuje významný posuv absorpčných pásov v UV oblasti až na pokraj viditeľného spektra. V tabuľkách II. a III. Sú uvedené hodnoty absorbancie píkovej pre skúmané deriváty celulózy.

FTIR spektrá zmesných roztokov oxycelulózy a hydroxyethylcelulózy majú charakteristické znaky „odtlačku prstov“ uvedené pre tieto látky v tabuľkách. Z rozdelového spektra na grafe č.4. je zrejmé celkové narušenie štruktúry polysacharidu – celulózy – pri jej oxidačnom spracovaní do oxycelulózy. Podľa údajov v literatúre FTIR spektrálnej dekonvalencie sa uvádza nasledujúce priradenie absorpčných pásov:

Typ štruktúry chromofóru	Subjekt	Vlnový [cm ⁻¹]				
		C-H	C-OH	CO-C-CO Resp. COO-	CO-CO	H ₂ O
centrum (β -glykozidické skupiny)	celulóza	1427	1457	1642	-	1642
šírka pásu	celulóza	32	31	-	-	72
výška pásu	celulóza	0,77	0,39	-	-	3,28
centrum	oxycelulóza	1427	1457	-	-	1638
šírka pásu	oxycelulóza	37	33	-	-	87
výška pásu	oxycelulóza	0,82	0,37	-	-	0,27

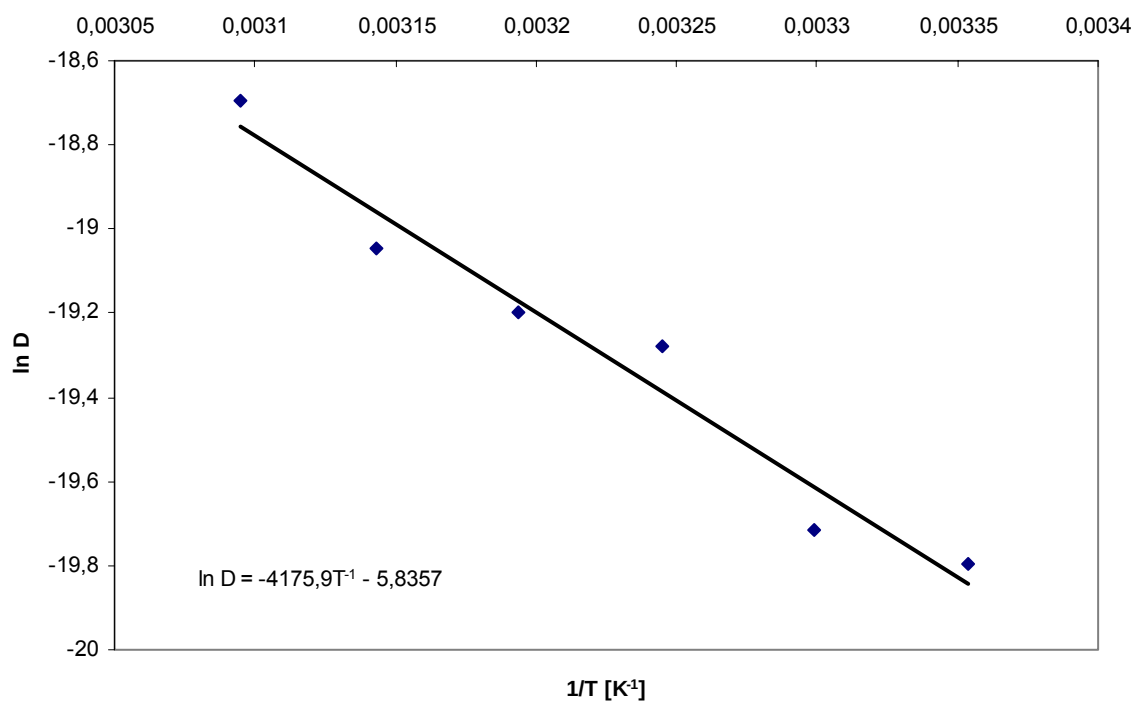


Obr.č.20. FTIR spektrá pre čistú HEC a rôzne zmesi OC v HEC.

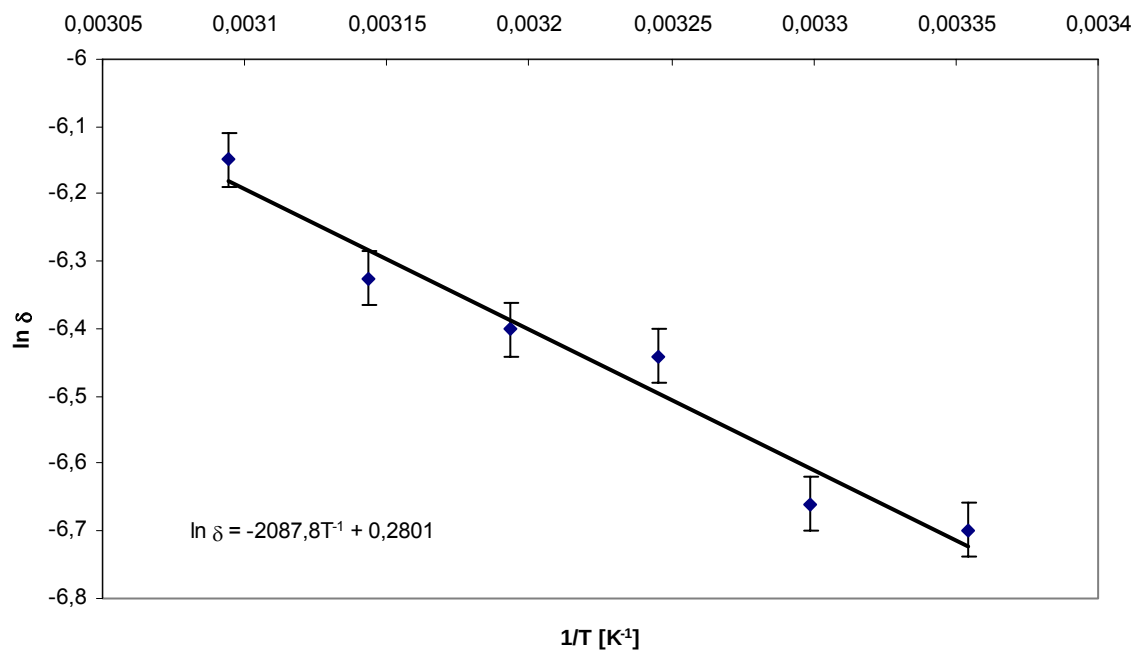


Obr.č.21. FTIR spektrá pre rôzne zmesi OC v HEC s pozadím HEC.

Ako je zrejmé z časových výnosov štvorca hrúbky povrchovej napučanej vrstvičky pre jednotlivé zmesi oxycelulózy a hydroxyethylcelulózy, vyhovujú tieto výnosy teoretickému predpokladu linearity vzhľadom k času (grafy č. 18, 21, 24 a 26). Hodnoty vypočítaných difúzných koeficientov s teplotou rastú podľa rovnice Arrheniovského typu, čo umožňuje vypočítať hodnotu aktivačnej entalpie $\Delta H_{D,S}^{\#}$ a rovnako pomocou empirickej rovnice zavedenej Ueberreiterom a Asmussenom pre teplotnú závislosť celkovej hrúbky povrchovej napučanej vrstvičky aj príslušnú hodnotu $\Delta H_s^{\#}$ a tým aj objemovú aktivačnú prácu polymérnych kĺbiek v zmesi polymérov pri ich prechode z tuhej polymérnej fázy do povrchovej napučanej vrstvičky (pre vhodne zvolený časový okamih, v našom prípade 300 s). Na nasledujúcich grafoch (21 – 31) a v príslušných tabuľkách (IV – XXV) sú zhrnuté detaily týchto meraní. Na základe týchto meraní vypočítané hodnoty vnútorných tlakov p_i (stredné hodnoty typické pre uvažovaný čas a hrúbku povrchovej napučanej vrstvičky) sú veľmi vysoké, ako je zrejmé z údajov zhrnutých v tabuľke č. XXVI. Nič menej tvorba grfitových trhlín v systéme s vysokou hustotou vodíkových väzieb indukuje taktiež vysoký obsah kohéznej energie sacharidických molekúl. Pozoruhodná je skutočnosť zrejma z rozloženia koncentračného pola cez povrchovú napučanú vrstvičku. Na všetkých študovaných prípadoch (grafy č. 32 – 40) je toto rozloženie takmer lineárne, čo je dôsledkom existencie dodatkových hnacích síl v systéme podmienených aj osmotickým efektom. Linearita týchto závislostí sa nemení s postupujúcim časom vzájomného kontaktu polymérneho filmu s rozpúšťadlom.

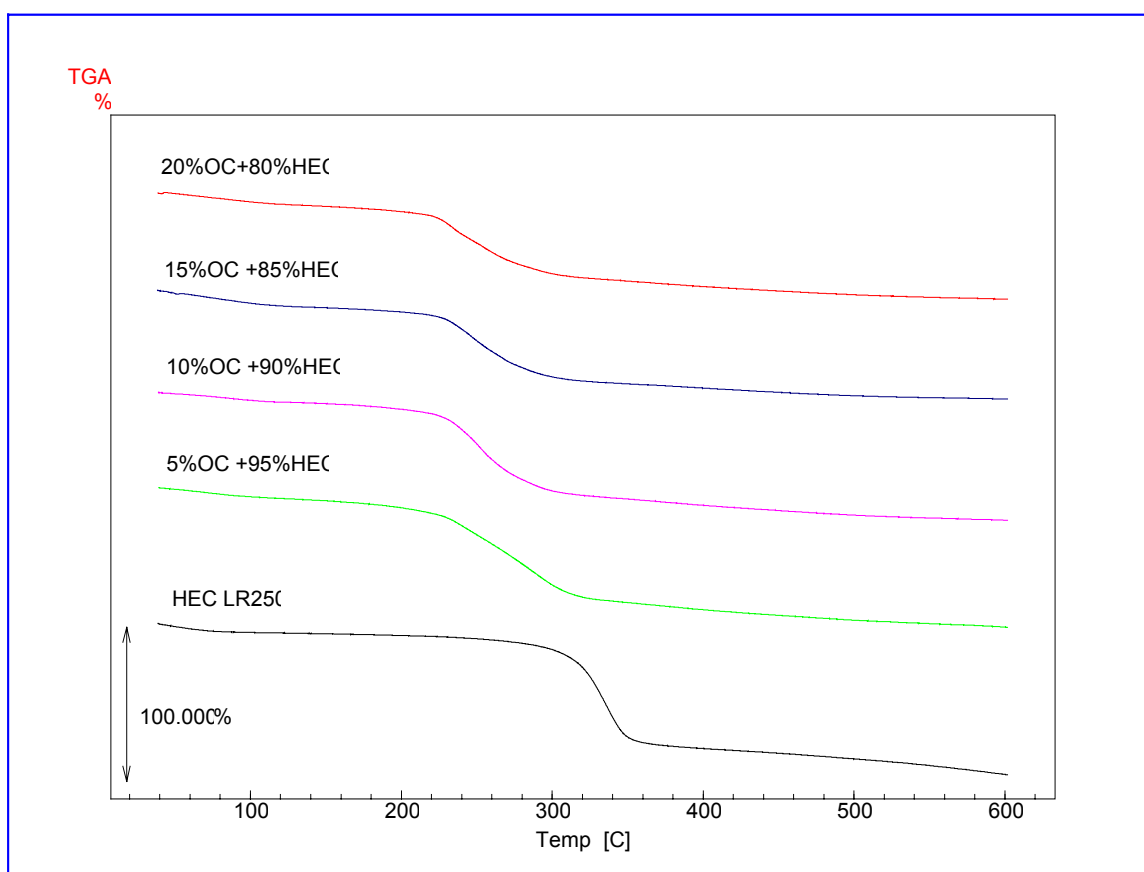


Obr.č.22. Závislosť logaritmu difúzneho koeficientu pre jednotlivé teploty na reciprokej teplote pre 10% OC + 90% HEC.



Obr.č.23. Závislosť logaritmu hrúbky PNV pri čase 300 s na reciprokej teplote pre 10% OC + 90% HEC.

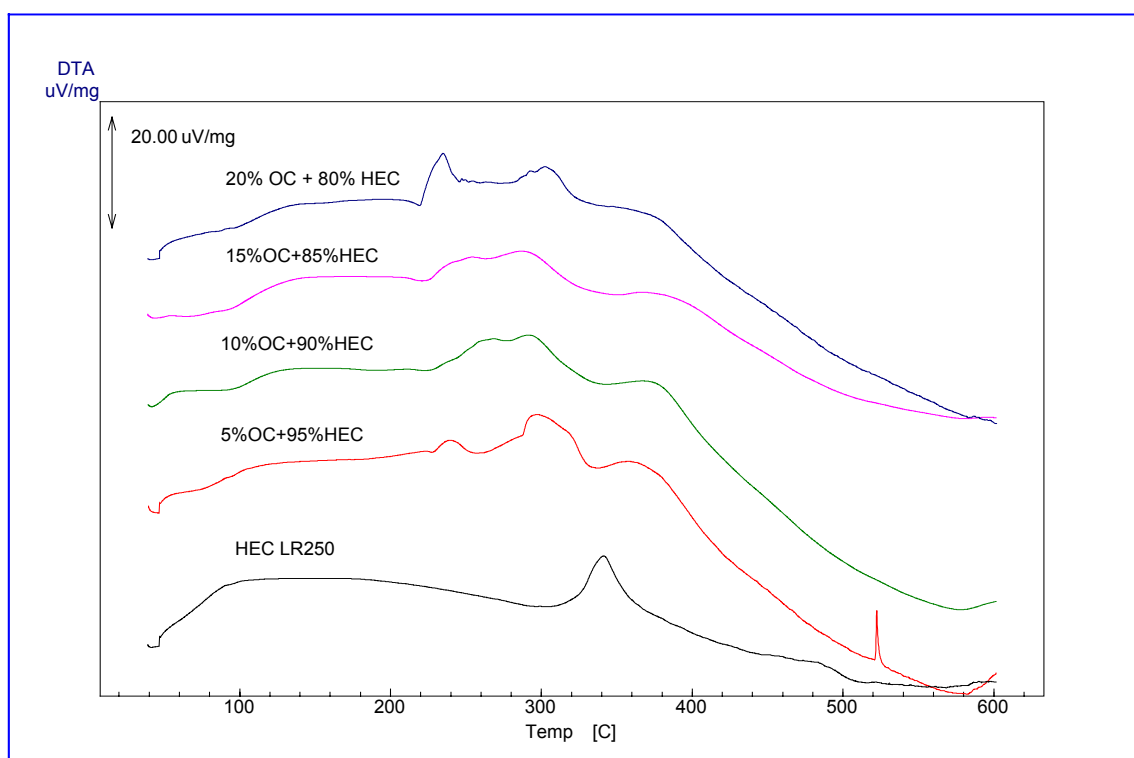
Zaujímavé sú výsledky TGA a DTA analýzy študovaných systémov. Prídavok oxycelulózy do systému výrazne znižuje termickú stabilitu a posúva prahovú hodnotu rozkladu v dusíkovej atmosfére z pôvodnej hodnoty 320°C pre hydroxyethylcelulózu na 220°C pre sústavu s 20% obsahom oxycelulózy. Túto skutočnosť potvrdzujú aj DTA krivky s významnými endotermami, najmenej v dvoch oblastiach teplotného záznamu. Sumárne výsledky týchto pozorovaní sú zhrnuté v tabuľkách č. XXXVII, XXXVIII.



Obr.č.24. TGA analýza pre rôzne podiely OC v HEC.

Tabuľka č.II. DTG analýza pre rôzne podiely OC v HEC.

	1.w.l. [%] (50-200°C)	2.w.l. [%] (200-400°C)	3.w.l. [%] (400-550°C)	T _{max} [%]
20%OC+80%HEC	11,7	48,6	6,91	242
15%OC+85%HEC	11,9	49,3	6,19	250
10%OC+90%HEC	10,0	62,43	8,18	255
5%OC+95%HEC	11,9	66,2	9,08	265
HEC LR 250	5,79	73,44	11,09	330



Obr.č.25. DTA analýza pre rôzne podiely OC v HEC.

Tabuľka č. III. DTA analýza pre rozne podiely OC v HEC.

	Navážka [mg]	1.pík [°C]	2.pík [°C]	3.pík [°C]
20%OC+80%HEC	2,10	234,84	302,33	366,41
15%OC+85%HEC	2,99	254,19	286,74	367,10
10%OC+90%HEC	1,81	268,39	291,44	371,50
5%OC+95%HEC	1,63	239,17	297,05	357,52
HEC LR 250	1,83		341,43	

ZÁVER

- 1) Boli študované materiálové charakteristiky zmesnej sústavy hydroxyethylcelulóza / oxycelulóza. Zistilo sa, že je prakticky nemožné pripraviť z čistej oxycelulózy, pripravenej oxidáciou N_2O_4 mikrokryštalickej celulózy bavlenných lintersov, produkt o vysokej molekulovej hmotnosti a izotropným rozdelením oxidových skupín v celom objeme.
- 2) Vzhľadom na vysokú cenu oxycelulózy hľadala sa cesta ako zabezpečiť rovnomerné rozptýlenie oxycelulózy v polymérnej sústave s vysokou znášanlivosťou. Preto ako partner pre filmotvorný proces bola vybraná hydroxyethylcelulóza o nízkej molekulovej hmotnosti. Zo zmesí OC:HEC (1:19, 1:9, 1:6, 1:4) boli pripravené filmy pre ďalšie skúmanie.
- 3) Bola študovaná kinetika tvorby povrchovej napučanej vrstvičky v systéme oxycelulóza a hydroxyethylcelulóza metódou interferenčnej mikroskopie. Zistilo sa, pri zreteľnom rozlíšení vnútorného koncentračného pola, že tento proces v počiatočných časových okamžikoch, má výrazný fickovský charakter.
- 4) Na základe časovej závislosti kvadrátu celkovej hrúbky povrchovej napučanej vrstvičky od času boli vypočítané stredné hodnoty integrálneho difúzneho koeficientu molekúl vody do povrchovej vrstvy gélu.
- 5) Na základe teórie difúzneho procesu rozpúšťania polymérov boli z teplotných závislostí stanovené hodnoty aktivačných parametrov a to: aktivačné entalpie difúzie spojennej s napučiavaním, aktivačné entalpie procesu napučiavanie $\Delta H_s^\#$ a z ich rozdielu vypočítaná hodnota aktivačnej objemovej práce pod účinkom vnútorného tlaku $RA_{\delta,s}$.
- 6) Pomocou rovnice interpretujúcej aktivačnú objemovú prácu ako účinok vnútorného tlaku boli za zjednodušujúceho predpokladu rovnosti aktivačného objemu a molárneho objemu vody vypočítané hodnoty vnútorných tlakov v daných sústavách.
- 7) Z kriviek TGA a DTA získaných štandardným postupom na vzorkách filmov študovaných polymérov je zrejmé, že tieto sú charakterizované vysokým stupňom čistoty zabezpečenej aj príslušným označením „For scientific use only“ firmou producenta Hercules Inc.

Zoznam Použitých Zdrojov

- [1] KELLÖ, V., TKÁČ, A.: *Fyzikálna chémia*, ALFA, Bratislava 1977
- [2] BRDIČKA, R., DVOŘÁK, J.: *Základy fyzikální chemie*, Československá akademie věd, Praha 1977
- [3] HOLZMÜLLER, W., ALTENBURG, K.: *Fyzika polymerů*, SNTL, Praha 1966
- [4] UEBERREITER, K., KIRCHNER, P.: *Makromolekulárna chemie* 87, 32-59, 1965
- [5] VOJUCKIJ, S. S.: *Kurs koloidní chemie*, SNTL, Praha 1984
- [6] GRUHN, G., FRATZSCHER, W., HEIDENREICH, E.: *Chemické inženýrství*, SNTL, Praha 1990
- [7] SKLENARČÍK, J.: *Studium difúzního procesu rozpouštění vodorozpustných derivátů celulózy*, Diplomová práce, UTB Zlín 2002
- [8] BARRER, R. M.: *J. Phys. Chem.* 61, 1957, 178
- [9] LAPČÍK, L., KUBÍČEK, P., FOJTŮ, D., MINAŘÍK, A., LEHOCKÝ, M., MACHÁČKOVÁ, A., LAPČÍKOVÁ, B., MRÁČEK, A., RAŠNER, J.: *Transport processes in polymers – I. Diffusion process of dissolution*, Textílie v novém tisíciletí II, Liberec 2004, ISBN 80-7083-818-3
- [10] ŽUKOV, S.N., RYSKIN, G.J.: *Ž. tech. fyz.* 24, 797 1969
- [11] LAPČÍK, L.: *Fyzikálnochemické štúdium medzifázových javov z hľadiska ich aplikácie vo fotoligrafii*, Doktorská dizertačná práca, SVŠT, Bratislava 1983
- [12] UEBERREITER, K., ASMUSSEN, A.: *Polymer Sci.* 23, 75, 1957
- [13] UEBERREITER, K., ASMUSSEN, A.: *Polymer Sci.* 57, 187, 1962
- [14] UEBERREITER, K., ASMUSSEN, A.: *Polymer Sci.* 57, 199, 1962
- [15] UEBERREITER, K., ASMUSSEN, A.: *Polymer Sci.* 52, 164, 1962
- [16] CRANK, J.: *The Mathematics of Diffusion*, Oxford, 1956
- [17] VALKO, L., LAPČÍK, L.: *Zborník prác*, CHTF SVŠT Bratislava, 47, 1967
- [18] KOMÁREK, J., MRÁZEK, J., ŠRÁMEK, M.: *Deriváty celulózy*, SNTL, Praha, 1966
- [19] *Celulóza : referáty* [online]. [cit. 2005-03-12]. Dostupný z WWW: <<http://www.maturita.cz/referáty>>
- [20] KOZMÁL, F.: *Výroba papiera v teórii a praxi II*, Alfa, Bratislava 1966
- [21] *Viskozita : otvorená encyklopédia* [online]. [cit. 2005-04-25]. Dostupný z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Viskozita>>

- [22] *Ubbelohdeho viskozimetre : technické informácie* [online]. [cit. 2005-04-25]. Dostupný z WWW: <<http://www.vistec.cz/index.php>>
- [23] *Ubbelohdeho viskozimetre : stanovenie viskozity kvapalín* [online]. [cit. 2005-04-25]. Dostupný z WWW: <<http://www.tf.czu.cz/scripta/u20a.doc>>
- [24] VEGA, M. P., LIMA, E. L., PINTO, J. C.: *In-line monitoring of weight average molecular weight in solution polymerizations using intrinsic viscosity measurements*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brazília, 2004
- [25] TARABA, B.: *Chemická struktura pevné fáze*, Ostravská univerzita přírodovědecká fakulta, 1995
- [26] LAPČÍK, L., LAPČÍK, L., PEKAŘ, M., VESELÝ, M., ČEPAN, M.: *Fyzikální chemie II*, 1. vydanie, Vysoké učení technické v Brně, 1996
- [27] LAPČÍK, L., OČADLÍK, J.: *Možnosti využitia klínovej interferometrie pri štúdiu difúzie látok v systéme polymér – rozpúšťadlo*, Sborník prací CHTF – STU, Bratislava 1973 – 1974
- [28] MATANO, C.: Japan J. Phys. 8, 1933, 109
- [29] *Termogravimetria : termická analýza – teória* [online]. [2005-04-25]. Dostupný z WWW: <<http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/fyzmet03/teorie.htm>>
- [30] HATAKEYAMA, T., QUINN, F. X.: *Thermal analysis – Fundamentals and applications to polymer science*, England, ISBN 047195103X, 1995

ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK

$m_{\max}$	hmotnosť inkorporovaného rozpúšťadla
m	hmotnosť v čase t
k	rýchlostná konštanta napučiavania
J_i	difúzny tok zložky i
D	zdanlivý stredný difúzny koeficient
c_i	koncentrácia zložky i
$[D]_i$	difúzne koeficienty, difúzne konštanty
C'	koncentrácia penetrantu mimo polymérny systém
D^v	vzájemný difúzny koeficient
D_0	predexponenciálny faktor
E_D	aktivačná energia difúzie
R	univerzálna plynová konštanta
T	teplota
k_B	Boltzmanova konštanta
h	Plancová konštanta
λ	stredná vzdialenosť susedných intersticiálnych plôch („dĺžka skoku)
$\Delta S_D^\#$	aktivačná entropia difúzie
$\Delta H_D^\#$	aktivačná entalpia difúzie
T_g	teplota skelného prechodu
V	molárny objem penetrantu
E_0	konštanta pre daný polymérny materiál
γ	konštanta pre daný polymérny materiál
T	teplota rozpúšťania
T_f	teplota topenia
T_L	teplotu fázového prechodu rozpúšťadla
T_{gel}	teplota gélovatenia
δ_1	kvapalinová vrstva
δ_2	kaučukovitá vrstva
δ_3	gélová vrstva
δ_4	infračervená vrstva
δ	hrúbka napučanej povrchovej vrstvičky

D	zdánlivý stredný difúzny koeficient
t	čas
t_Q	indukčná perióda rozpúšťania
δ_0	hypotetická hrúbka PNV pri nekonečnej teplote
A_δ	empirická konštanta
T	teplota rozpúšťania
D_0	predexponenciálny faktor
K	transmisný koeficient difundujúcich molekúl rozpúšťadla
$\Delta H_D^\#$	aktivačná entalpia difúzie
η	dynamická viskozita
$\dot{\gamma}$	rýchlosť deformácie
τ	tečné napätie
ν	kinematická viskozita
ρ	hustota meraného materiálu
M	molárna hmotnosť polyméru
K, a	konštanty pre určitý systém polymér – rozpúšťadlo pri definovanej teplote
$[\eta]$	limitné viskozitné číslo
$\overline{M}_\eta$	viskozitný priemer molárnej hmotnosti
$\overline{M}_w$	hmotnostný stred molárnych hmotností
$\overline{M}_n$	číselný stred molárnych hmotností
η_r	viskozitný pomer (relatívna viskozita)
τ	doba prietoku rozpúšťadla
τ_0	doba prietoku zriedeného roztoku polyméru v tom istom rozpúšťadle
η_{sp}	merná viskozita (špecifická viskozita)
η_{red}	viskozitné číslo (redukovaná viskozita)
c	koncentrácia polyméru
η_{inh}	logaritmické viskozitné číslo (inherentná viskozita)
ΔE	energia, ktorú molekula alebo atóm prijme pri prechode zo základného stavu do excitovaného
h	Plancova konštanta
ν	frekvencia dopadajúceho žiarenia

c	rýchlosť svetla
T	transmitáciou T
I	žiarivý tok vychádzajúceho z absorbujúceho prostredia
I_0	pôvodný žiarivý tok
A	absorbancia (optická hustota)
ε	molárny absorpčný koeficient
l_t	optická hrúbka meraného vzorku
σ, π, n	molekulové orbitály
σ^*, π^*	neväzbové molekulové orbitály, v základnom stave
E_v	energia vibrácie
v	vibračné kvantové číslo ($v = 0, 1, 2, \dots$)
ν_v	frekvencia absorbovaného žiarenia ν_v
ν	frekvencia oscilátoru
k_0	silová konštanta oscilátoru
μ_r	redukovaná hmotnosť oscilátora
m_1 a m_2	hmotnosti častíc tvoriacich harmonický
$\tilde{\nu}$	vlnočet
λ	vlnová dĺžka
s	optická dráha
L	geometrická dráha lúču
N	index lomu prostredia v prostredí klinu
d	hrúbka filmu v danom mieste
k	celé číslo
Φ	uhol klinu
n_r	index lomu čistého rozpúšťadla
n_p	index lomu polyméru
$w.l$	váhový úbytok
C_3	objemový zlomok rozpúšťadla
$T_{\max}$	teplota pri ktorej je maximálna rýchlosť úbytku hmotnosti

ZOZNAM OBRÁZKOV

Obr.č.1. Štruktúra povrchovej napučanej vrstvičky	19
Obr.č.2. Závislosť koncentrácie polyméru v povrchovej napučanej vrstvičke na vzdialenosti od optického rozhrania.....	21
Obr.č.3. Schéma experimentálneho usporiadania.....	22
Obr.č.4. Predpokladaná závislosť $D = f(c)$	24
Obr.č.5. Časový priebeh niektorých kinetických funkcií	25
Obr.č.6. Štruktúra celulózy	29
Obr.č.7. Štruktúra hydroxyethylcelulózy.....	34
Obr.č.8. Schéma kapilárneho viskozimetra	37
Obr.č.9. Posuvy absorpčných pásiem	44
Obr.č.10. Schéma UV-VIS prístroja.....	45
Obr.č.11. štandardná kyveta pre meranie UV spektra	45
Obr.č.12. Zostava FT-IR prístroja	53
Obr.č.13. Fotozáznam interferenčných čiar pri difúzii	55
Obr.č.14. Schéma interferometrického mikrodifúzneho zariadenia	56
Obr.č.15. Interpretácia interferogramov technikou konštantnej hrúbky klinu.	57
Obr.č.16. Koncentračný profil v rôznych časových intervaloch.	58
Obr.č.17. Interferenčný záznam fázového rozhrania OC + HEC (5%, 95%) pri teplote 25°C, v čase kontaktu 212 sekúnd.	68
Obr.č.18. Meranie limitného viskozitného čísla 3% roztoku OC.....	69
Obr.č.19. Meranie limitného viskozitného čísla 3% roztoku HEC LR 250.	69
Obr.č.20. FTIR spektrá pre čistú HEC a rôzne zmesi OC v HEC.....	71
Obr.č.21. FTIR spektrá pre rôzne zmesi OC v HEC s pozadím HEC.....	71
Obr.č.22. Závislosť logaritmu difúzneho koeficientu pre jednotlivé teploty na reciprokej teplote pre 10% OC + 90% HEC.....	73
Obr.č.23. Závislosť logaritmu hrúbky PNV pri čase 300 s na reciprokej teplote pre 10% OC + 90% HEC.....	73
Obr.č.24. TGA analýza pre rôzne podiely OC v HEC.	74
Obr.č.25. DTA analýza pre rôzne podiely OC v HEC.	75
Obr.č.26. Interferenčný záznam PNV pre 5% OC + 95% HEC v čase 30s.....	96
Obr.č.27. Interferenčný záznam PNV pre 5% OC + 95% HEC v čase 67s.....	96
Obr.č.28. Interferenčný záznam PNV pre 5% OC + 95% HEC v čase 114s.....	97
Obr.č.29. Interferenčný záznam PNV pre 5% OC + 95% HEC v čase 173s.....	97
Obr.č.30. Interferenčný záznam PNV pre 5% OC + 95% HEC v čase 212s.....	98
Obr.č.31. Interferenčný záznam PNV pre 5% OC + 95% HEC v čase 269s.....	98
Obr.č.32. Interferenčný záznam PNV pre 5% OC + 95% HEC v čase 329s.....	99
Obr.č.33. Interferenčný záznam PNV pre 5% OC + 95% HEC v čase 404s.....	99
Obr.č.34. Interferenčný záznam PNV pre 5% OC + 95% HEC v čase 455s.....	100
Obr.č.35. Interferenčný záznam PNV pre 5% OC + 95% HEC v čase 529s.....	100
Obr.č.36. Interferenčný záznam PNV pre 5% OC + 95% HEC v čase 580s.....	101

ZOZNAM TABULIEK

Tabuľka č.I. Limitné viskozitné čísla pre 3% roztok OC a 3% roztok HEC LR 250.....	70
Tabuľka č.II. DTG analýza pre rôzne podiely OC v HEC.	74
Tabuľka č. III. DTA analýza pre rozne podiely OC v HEC.	75
Tabuľka č. IV. Tabuľka vlnových dĺžok a absorbancii píkove pre rôzne riedené roztoky 3% OC.....	90
Tabuľka č.V. Tabuľka vlnových dĺžok a absorbancii pre rozne podiely OC v HEC.....	94
Tabuľka č.VI. Hrúbka PNV pre 5% OC + 95% HEC pre teploty 25-35 °C.	103
Tabuľka č.VII. Hrúbka PNV pre 5% OC + 95% HEC pre teploty 40-50 °C.....	103
Tabuľka č.VIII.Hrúbka PNV vypočítaná z rovníc lineárnej regresie pri 300 s pre 5%OC+95% HEC.	103
Tabuľka č.IX. Difúzny koeficient vypočítaný z rovníc lineárnej regresie pre 5%OC+95%HEC.	103
Tabuľka č.X. Hrúbka PNV pre 10% OC + 90% HEC pre teploty 25-35 °C.	105
Tabuľka č.XI. Hrúbka PNV pre 10% OC + 90% HEC pre teploty 40-50 °C.	105
Tabuľka č.XII. Hrúbka PNV vypočítaná z rovníc lineárnej regresie pri 300 s pre 10%OC+90% HEC.	106
Tabuľka č.XIII. Difúzny koeficient vypočítaný z rovníc lineárnej regresie pre 10%OC+90%HEC.	106
Tabuľka č.XIV. Hrúbka PNV pre 15% OC + 85% HEC pre teploty 25-35 °C.	108
Tabuľka č.XV. Hrúbka PNV pre 15% OC + 85% HEC pre teploty 40-50 °C.....	108
Tabuľka č.XVI. Hrúbka PNV vypočítaná z rovníc lineárnej regresie pri 300 s pre 15%OC+85% HEC.	108
Tabuľka č.XVII. Difúzny koeficient vypočítaný z rovníc lineárnej regresie pre 15%OC+85%HEC.	108
Tabuľka č.XVIII. Hrúbka PNV pre 20% OC + 80% HEC pre teploty 25-35 °C.....	110
Tabuľka č.XIX. Hrúbka PNV pre 20% OC + 80% HEC pre teploty 40-50 °C.	110
Tabuľka č.XX. Hrúbka PNV vypočítaná z rovníc lineárnej regresie pri 300 s pre 20%OC+80% HEC.	111
Tabuľka č.XXI. Difúzny koeficient vypočítaný z rovníc lineárnej regresie pre 20%OC+80%HEC.	111
Tabuľka č.XXII. Hrúbka PNV pre 3% HEC LR 250 pre teploty 25-35 °C.....	113
Tabuľka č. XXIII. Hrúbka PNV pre 3% HEC LR 250 pre teploty 40-50 °C.....	113
Tabuľka č.XXIV. Hrúbka PNV vypočítaná z rovníc lineárnej regresie pri 300 s pre 3%HEC LR 250.....	113
Tabuľka č.XXV. Difúzny koeficient vypočítaný z rovníc lineárnej regresie pre 3%HEC LR 250.....	113
Tabuľka č.XXVI. Hodnoty odčítané z lineárnych regresíí predchádzajúcich grafov	114
Tabuľka č.XXVII. Vnútorne tlaky.....	114
Tabuľka č.XXVIII. Pozície, indexy lomov, objemové percentá pre jednotlivé pretnutia v čase 67 s.....	115
Tabuľka č.XXIX. Pozície, indexy lomov, objemové percentá pre jednotlivé pretnutia v čase 114 s.....	116
Tabuľka č.XXX. Pozície, indexy lomov, objemové percentá pre jednotlivé pretnutia v čase 173 s.....	117
Tabuľka č.XXXI. Pozície, indexy lomov, objemové percentá pre jednotlivé pretnutia v čase 212 s.....	118
Tabuľka č.XXXII. Pozície, indexy lomov, objemové percentá pre jednotlivé pretnutia v čase 269 s.....	119

Tabuľka č.XXXIII. Pozície, indexy lomov, objemové percentá pre jednotlivé pretnutia v čase 329 s.....	120
Tabuľka č.XXXIV. Pozície, indexy lomov, objemové percentá pre jednotlivé pretnutia v čase 404 s.....	121
Tabuľka č.XXXV. Pozície, indexy lomov, objemové percentá pre jednotlivé pretnutia v čase 455 s.....	122
Tabuľka č.XXXVI. Pozície, indexy lomov, objemové percentá pre jednotlivé pretnutia v čase 529 s.....	123
Tabuľka č.XXXVII. Pozície, indexy lomov, objemové percentá pre jednotlivé pretnutia v čase 580 s.....	124

ZOZNAM GRAFOV

Graf č.1. Meranie limitného viskozitného čísla 3% roztoku OC.....	86
Graf č.2. Meranie limitného viskozitného čísla 3% roztoku HEC LR 250.	86
Graf č.3. Závislosť absorbancie na vlnovej dĺžke pre 3% roztok OC v 1M KOH.	87
Graf č.4. Závislosť absorbancie na vlnovej dĺžke pre 12 ml OC + 1 ml 1M KOH.....	87
Graf č.5. Závislosť absorbancie na vlnovej dĺžke pre 12 ml OC + 2 ml 1M KOH.....	88
Graf č.6. Závislosť absorbancie na vlnovej dĺžke pre 12 ml OC + 3 ml 1M KOH.....	88
Graf č.7. Závislosť absorbancie na vlnovej dĺžke pre 12 ml OC + 4 ml 1M KOH.....	89
Graf č.8. Závislosť absorbancie na vlnovej dĺžke pre 12 ml OC + 5 ml 1M KOH.....	89
Graf č.9. Závislosť absorbancie na vlnovej dĺžke pre 3% roztok HEC LR 250.....	90
Graf č.10. Závislosť absorbancie na vlnovej dĺžke pre 12 ml HEC + 1 ml destil.vody....	91
Graf č.11. Závislosť absorbancie na vlnovej dĺžke pre 12 ml HEC + 2ml destil. vody.....	91
Graf č.12. Závislosť absorbancie na vlnovej dĺžke pre 19 ml HEC + 1 ml OC.....	92
Graf č.13. Závislosť absorbancie na vlnovej dĺžke pre 18 ml HEC + 2 ml OC.....	92
Graf č.14. Závislosť absorbancie na vlnovej dĺžke pre 17 ml HEC + 3 ml OC.....	93
Graf č.15. Závislosť absorbancie na vlnovej dĺžke pre 16 ml HEC + 4 ml OC.....	93
Graf č.16. FTIR spektrá pre čistú HEC a rôzne zmesi OC v HEC.....	95
Graf č.17. FTIR spektrá pre rôzne zmesi OC v HEC s pozadím HEC.....	95
Graf č.18. Závislosť druhej mocniny hrúbky PNV na čase pre 5%OC + 95% HEC.....	101
Graf č.19. Závislosť logaritmu difúzneho koeficientu pre jednotlivé teploty na reciprokej teplote pre 5% OC + 95% HEC.....	102
Graf č.20. Závislosť logaritmu hrúbky PNV pri čase 300 s na reciprokej teplote pre 5% OC + 95% HEC.....	102
Graf č.21. Závislosť druhej mocniny hrúbky PNV na čase pre 10%OC + 90% HEC.....	104
Graf č.22. Závislosť logaritmu difúzneho koeficientu pre jednotlivé teploty na reciprokej teplote pre 10% OC + 90% HEC.....	104
Graf č.23. Závislosť logaritmu hrúbky PNV pri čase 300 s na reciprokej teplote pre 10% OC + 90% HEC.....	105
Graf č.24. Závislosť druhej mocniny hrúbky PNV na čase pre 15%OC + 85% HEC.....	106
Graf č.25. Závislosť logaritmu difúzneho koeficientu pre jednotlivé teploty na reciprokej teplote pre 15% OC + 90% HEC.....	107
Graf č.26. Závislosť logaritmu hrúbky PNV pri čase 300 s na reciprokej teplote pre 15% OC + 85% HEC.....	107

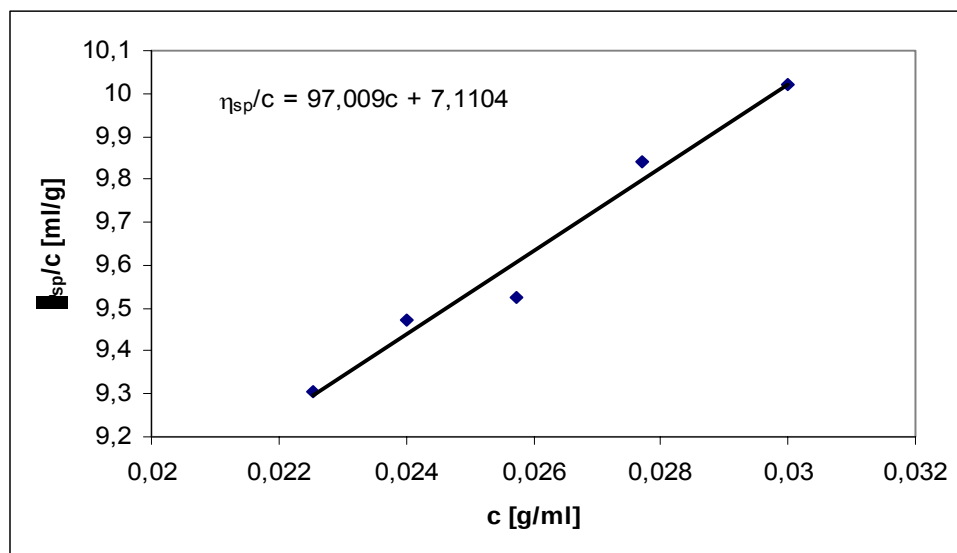
Graf č.27. Závislosť druhej mocniny hrúbky PNV na čase pre 20% OC + 80% HEC.....	109
Graf č.28. Závislosť logaritmu difúzneho koeficientu pre jednotlivé teploty na reciprokej teplote pre 20% OC + 80% HEC.....	109
Graf č.29. Závislosť logaritmu hrúbky PNV pri čase 300 s na reciprokej teplote pre 20% OC + 80% HEC.....	110
Graf č.30. Závislosť druhej mocniny hrúbky PNV na čase pre 3% HEC LR 250.....	111
Graf č.31. Závislosť logaritmu difúzneho koeficientu pre jednotlivé teploty na reciprokej teplote pre 3% HEC LR 250.....	112
Graf č.32. Závislosť logaritmu hrúbky pri čase 300 s na reciprokej teplote pre 3% HEC LR 250.....	112
Graf č.33. Koncentračné rozdelenie v PNV v závislosti na na pozícii pretnutí pre 5% OC + 95 % HEC v čase 67 s od zaliatia vzorky vodou.....	114
Graf č.34. Koncentračné rozdelenie v PNV v závislosti na na pozícii pretnutí pre 5% OC + 95 % HEC v čase 114 s od zaliatia vzorky vodou.....	115
Graf č.35. Koncentračné rozdelenie v PNV v závislosti na na pozícii pretnutí pre 5% OC + 95 % HEC v čase 173 s od zaliatia vzorky vodou.....	116
Graf č.36. Koncentračné rozdelenie v PNV v závislosti na na pozícii pretnutí pre 5% OC + 95 % HEC v čase 212 s od zaliatia vzorky vodou.....	117
Graf č.37. Koncentračné rozdelenie v PNV v závislosti na na pozícii pretnutí pre 5% OC + 95 % HEC v čase 269 s od zaliatia vzorky vodou.....	118
Graf č.38. Koncentračné rozdelenie v PNV v závislosti na na pozícii pretnutí pre 5% OC + 95 % HEC v čase 329 s od zaliatia vzorky vodou.....	119
Graf č.39. Koncentračné rozdelenie v PNV v závislosti na na pozícii pretnutí pre 5% OC + 95 % HEC v čase 404 s od zaliatia vzorky vodou.....	120
Graf č.40. Koncentračné rozdelenie v PNV v závislosti na na pozícii pretnutí pre 5% OC + 95 % HEC v čase 455 s od zaliatia vzorky vodou.....	121
Graf č.41. Koncentračné rozdelenie v PNV v závislosti na na pozícii pretnutí pre 5% OC + 95 % HEC v čase 529 s od zaliatia vzorky vodou.....	122
Graf č.42. Koncentračné rozdelenie v PNV v závislosti na na pozícii pretnutí pre 5% OC + 95 % HEC v čase 580 s od zaliatia vzorky vodou.....	123
Graf č.42. TGA analýza pre rôzne podiely OC v HEC.	125
Graf č.43. DTA analýza pre rôzne podiely OC v HEC.	126

ZOZNAM PRÍLOH

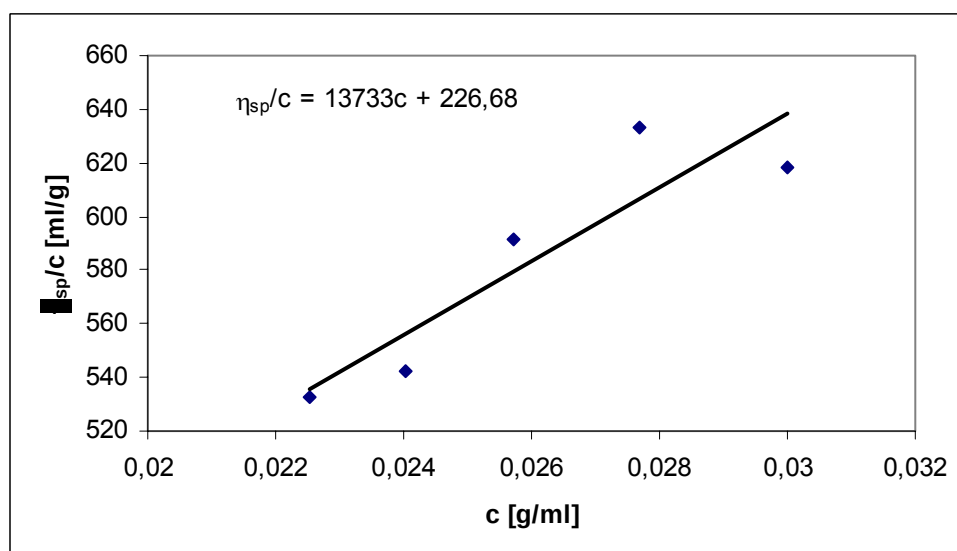
P 1. Meranie limitného viskozitného čísla.....	86
P 2. UV – VIS spektroskopia.....	87
P 3. FTIR spektrá.....	95
P 4. Klínová interferometria	96
P 5. DTG a DTA analýza.....	124

PRÍLOHY

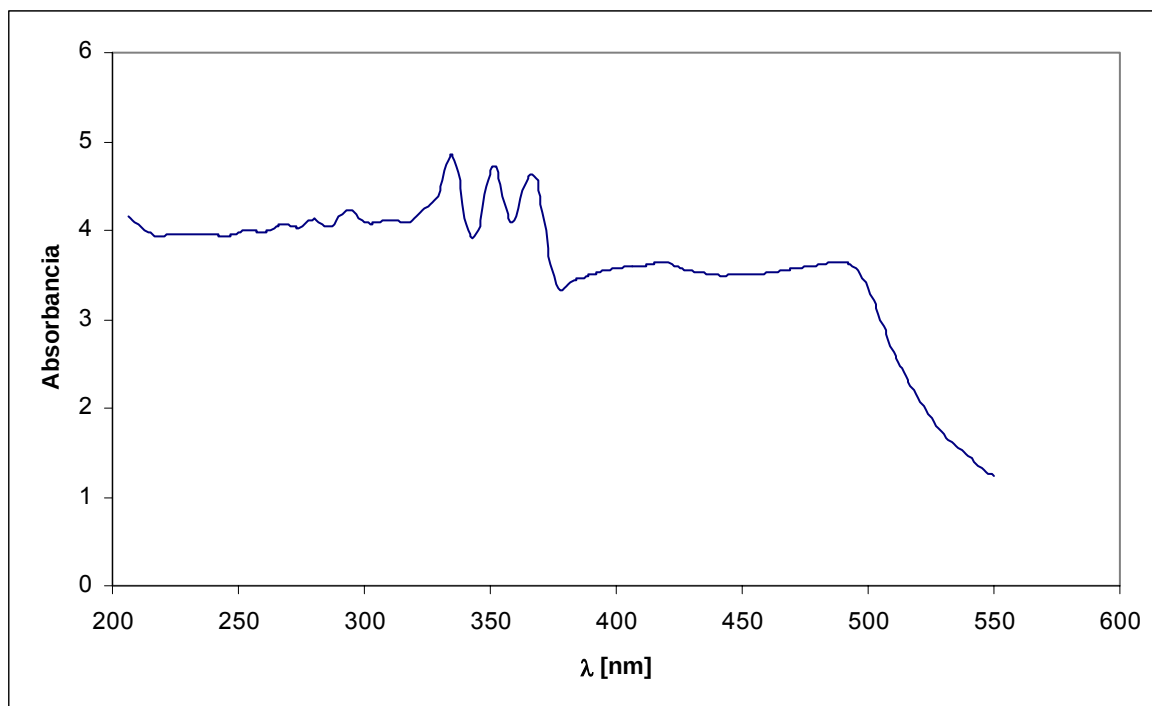
P 1. Meranie limitného viskozitného čísla



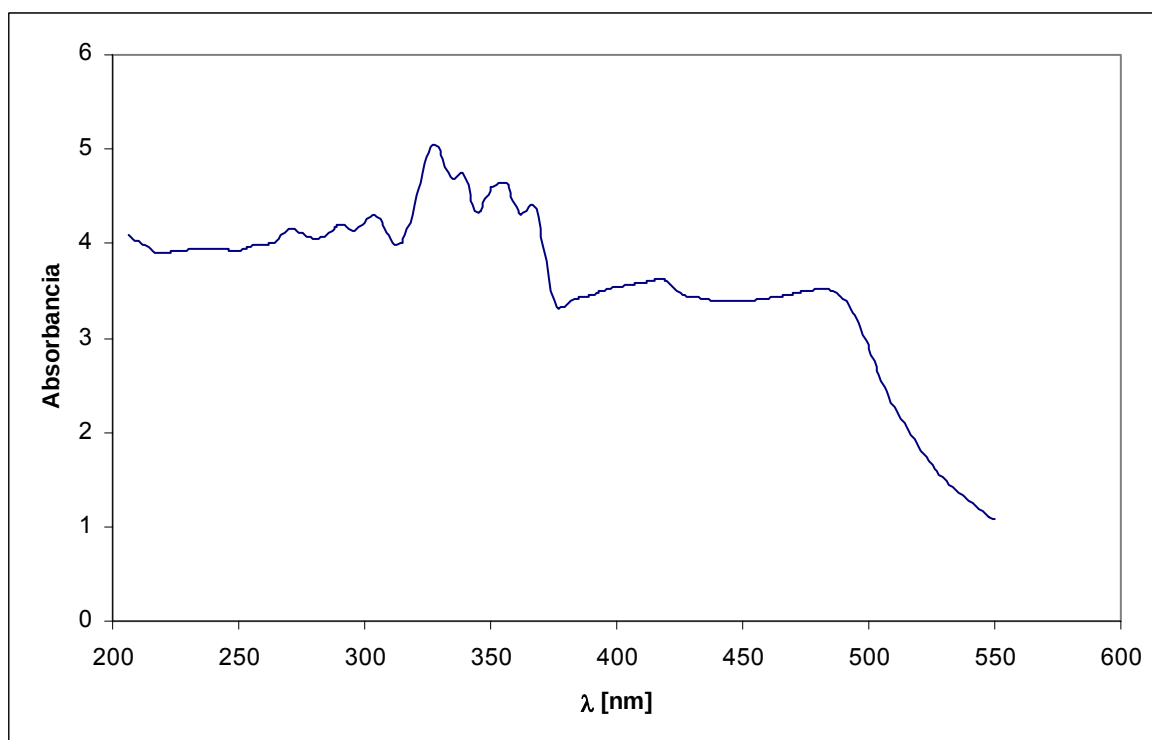
Graf č.1. Meranie limitného viskozitného čísla 3% roztoku OC.



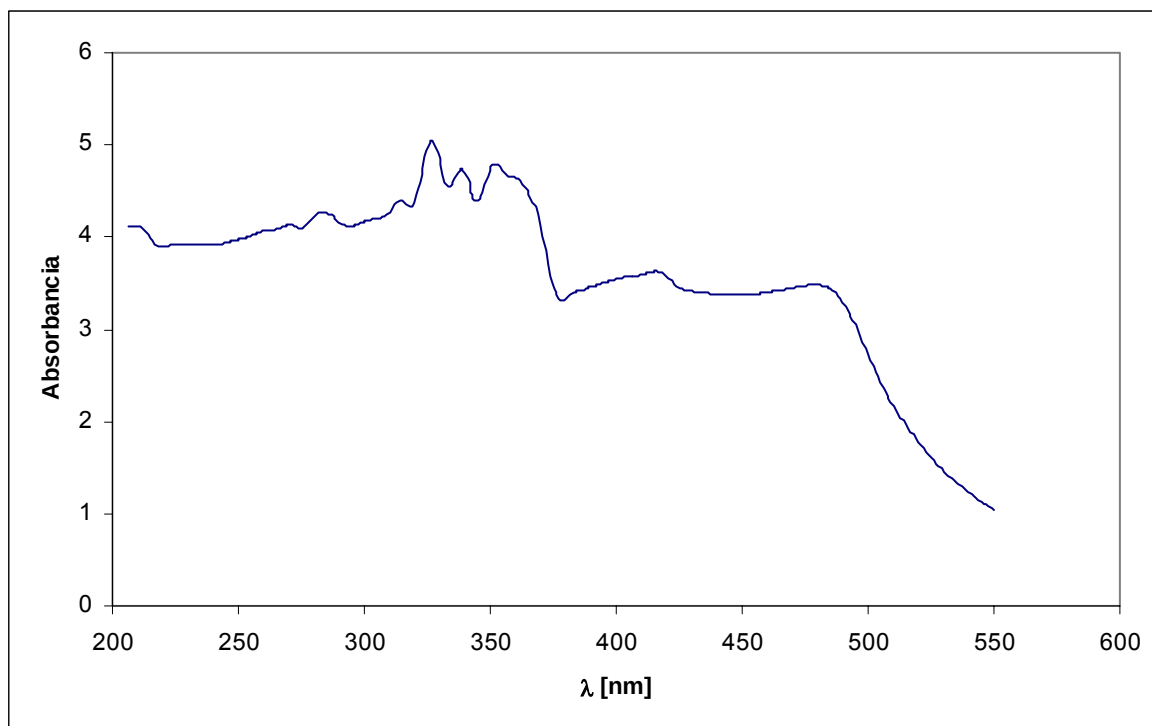
Graf č.2. Meranie limitného viskozitného čísla 3% roztoku HEC LR 250.

P 2. UV – VIS spektroskopie

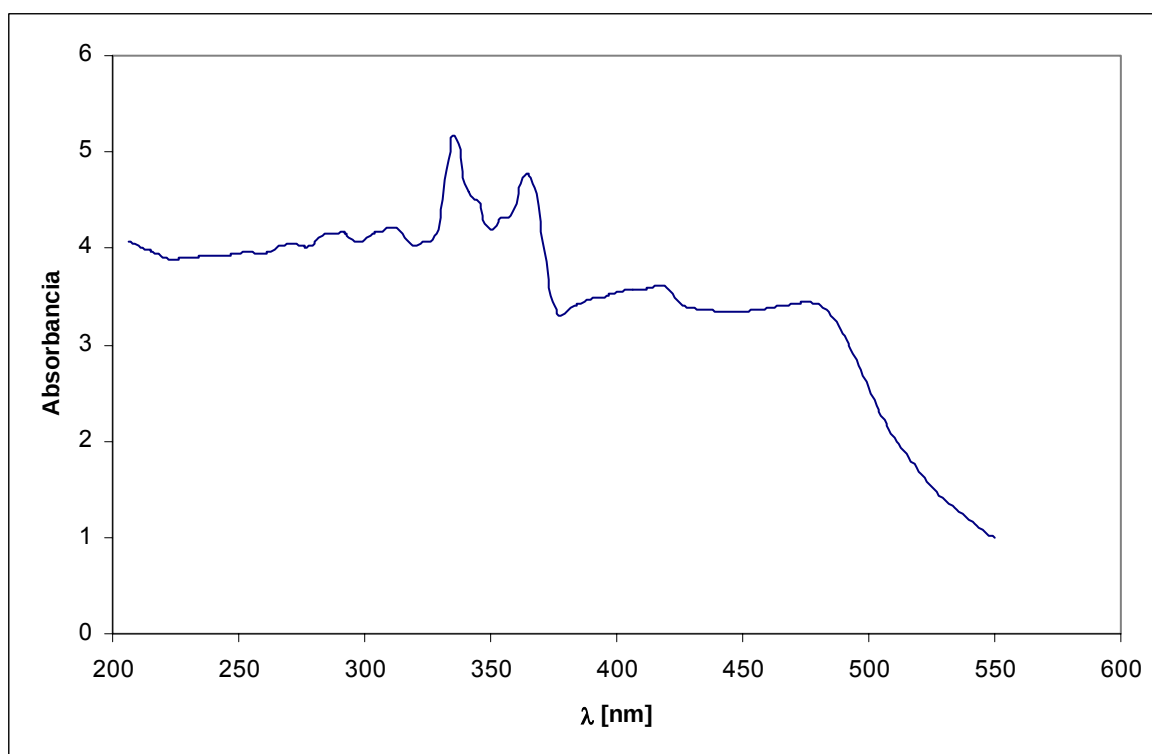
Graf č. 3. Závislost' absorbance na vlnové délce pro 3% roztok OC v 1M KOH.



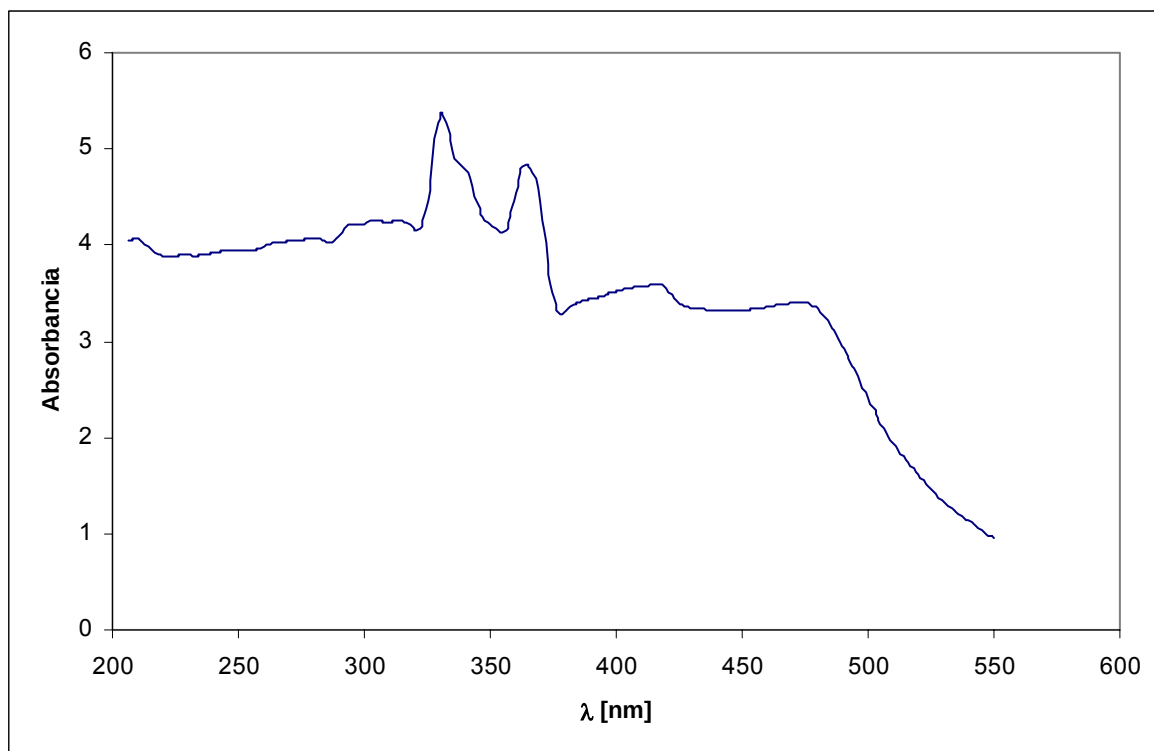
Graf č.4. Závislost' absorbance na vlnové délce pro 12 ml OC + 1 ml 1M KOH.



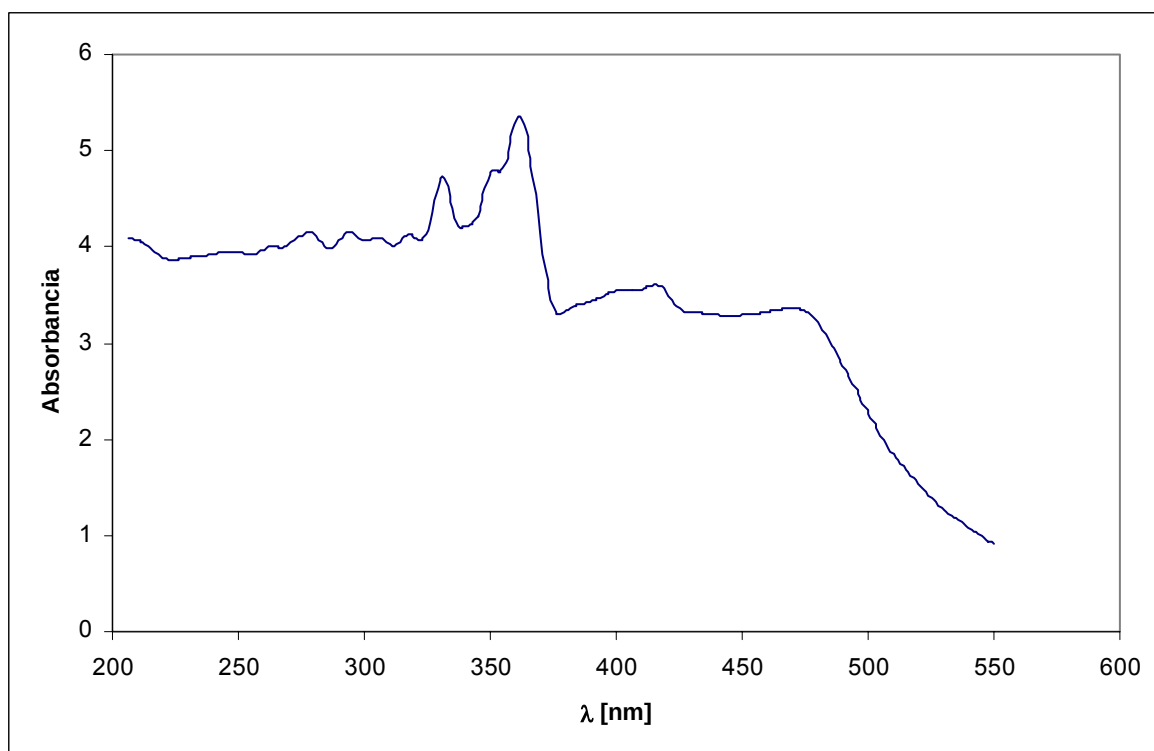
Graf č.5. Závislosť absorbancie na vlnovej dĺžke pre 12 ml OC + 2 ml 1M KOH.



Graf č.6. Závislosť absorbancie na vlnovej dĺžke pre 12 ml OC + 3 ml 1M KOH.



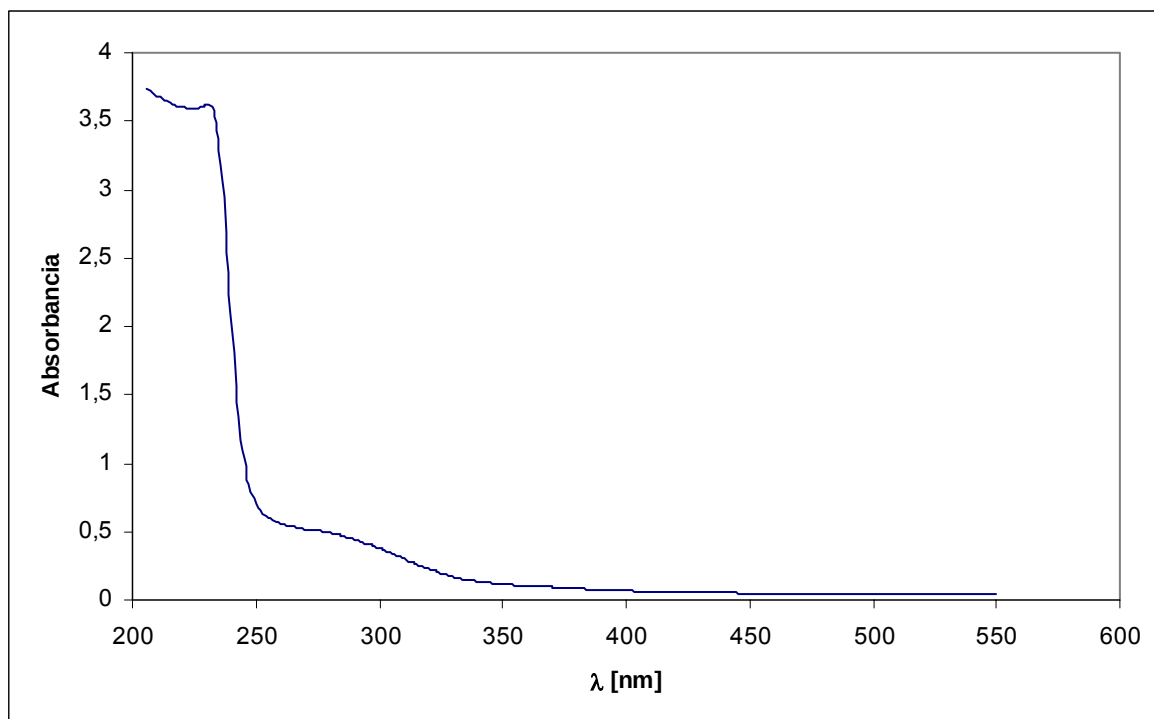
Graf č.7. Závislost' absorbancie na vlnovej dĺžke pre 12 ml OC + 4 ml 1M KOH.



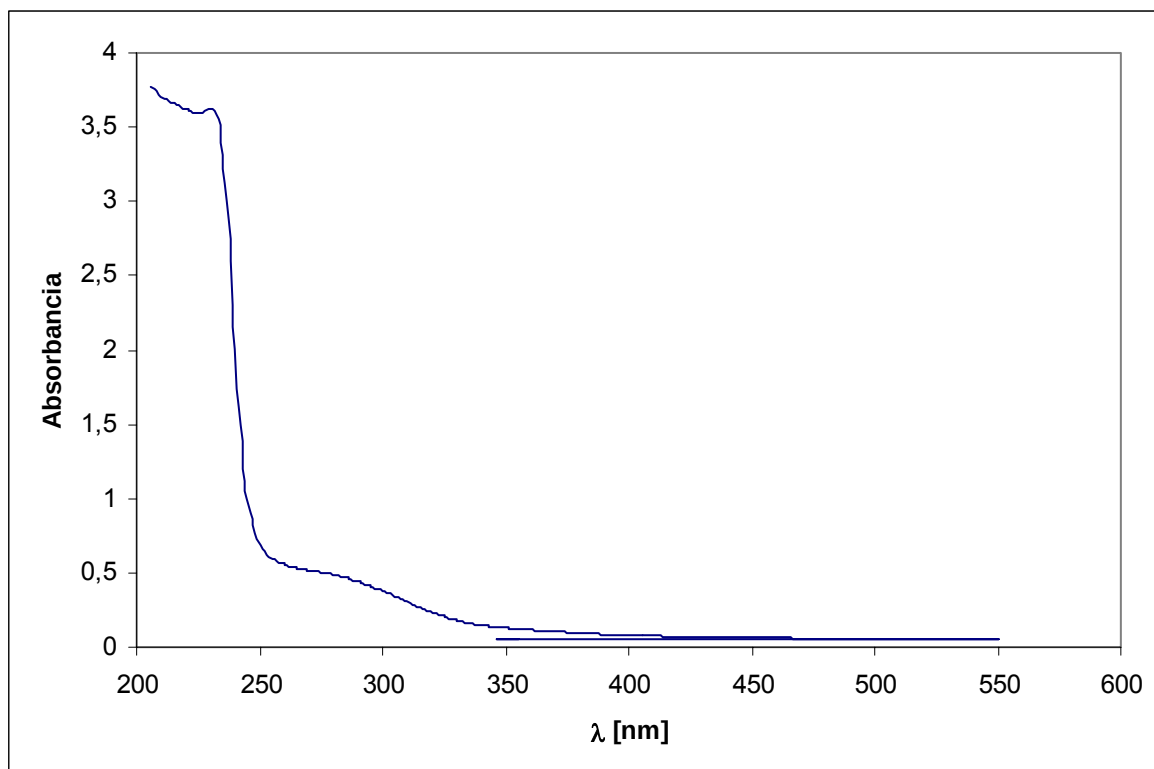
Graf č.8. Závislost' absorbancie na vlnovej dĺžke pre 12 ml OC + 5 ml 1M KOH.

Tabuľka č. IV. Tabuľka vlnových dĺžok a absorbancii píkov pre rôzne riedené roztoky 3% OC.

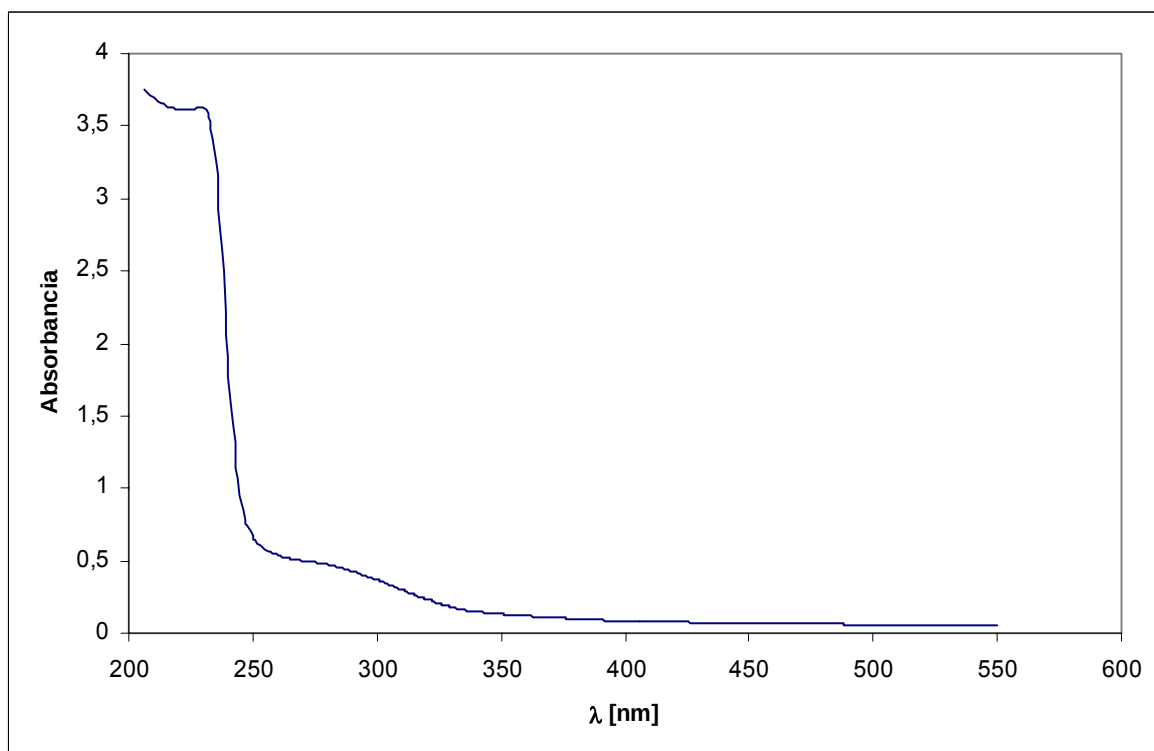
3% OC		12 ml OC + 1 ml H ₂ O		12 ml OC + 2ml H ₂ O		12 ml OC + 3ml H ₂ O		12 ml OC + 4ml H ₂ O		12 ml OC + 5ml H ₂ O	
λ [nm]	A	λ [nm]	A	λ [nm]	A	λ [nm]	A	λ [nm]	A	λ [nm]	A
227	3,96	242	3,94	209	4,12	253	3,96	209	4,06	247	3,95
254	4,00	271	4,15	270	4,13	272	4,04	228	3,90	263	4,01
268	4,07	291	4,20	284	4,28	291	4,16	249	3,95	278	4,15
280	4,13	304	4,30	314	4,41	311	4,22	280	4,08	294	4,16
294	4,22	328	5,05	327	5,05	335	5,18	295	4,22	305	4,10
310	4,11	338	4,74	338	4,75	355	4,33	304	4,26	318	4,12
335	4,85	355	4,65	352	4,80	364	4,78	314	4,25	331	4,73
351	4,73	367	4,41	416	3,62	417	3,62	331	5,38	362	5,36
366	4,63	417	3,63	479	3,49	476	3,44	364	4,83	403	3,56
418	3,65	482	3,52					416	3,59	416	3,60



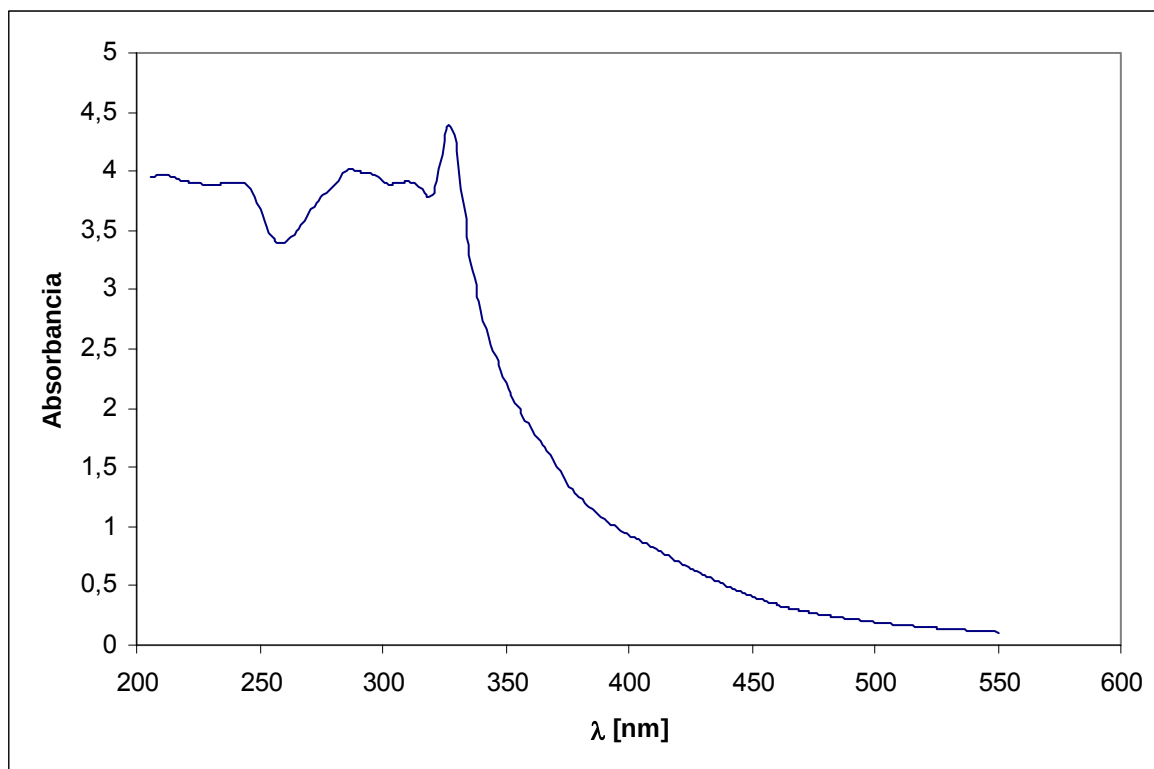
Graf č.9. Závislosť absorbancie na vlnovej dĺžke pre 3% roztok HEC LR 250.



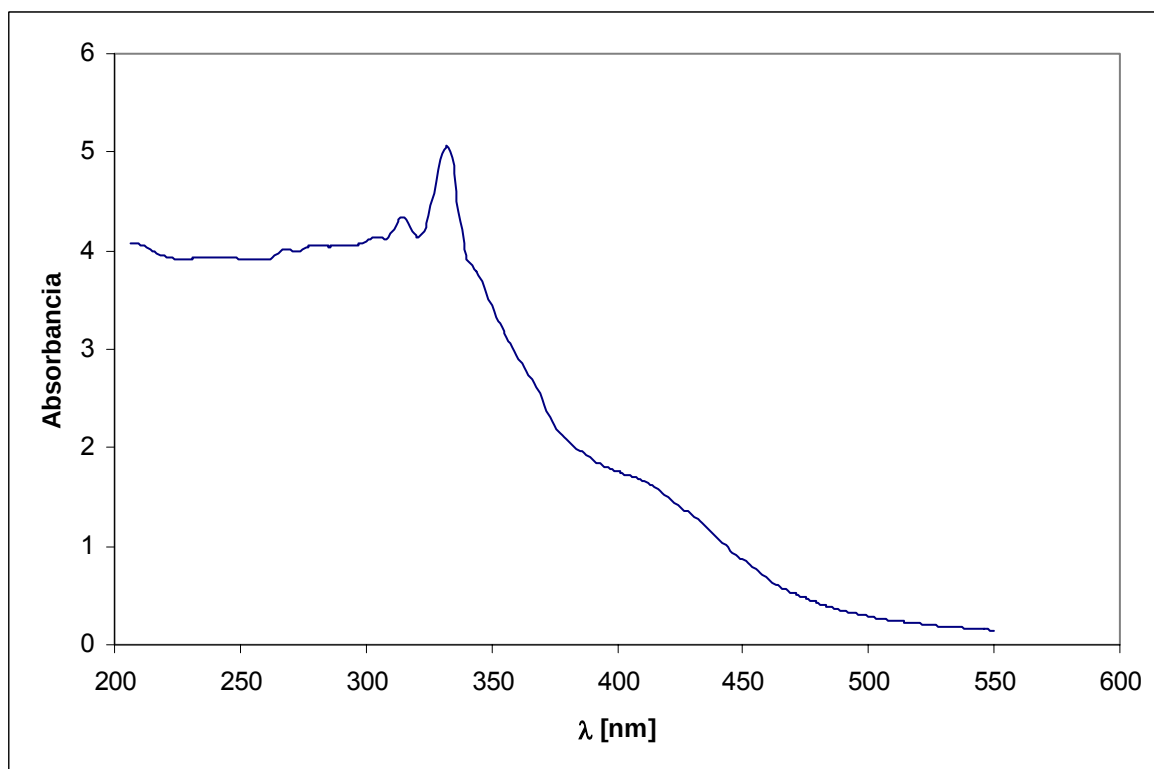
Graf č.10. Závislosť absorbancie na vlnovej dĺžke pre 12 ml HEC + 1 ml destilovanej vody.



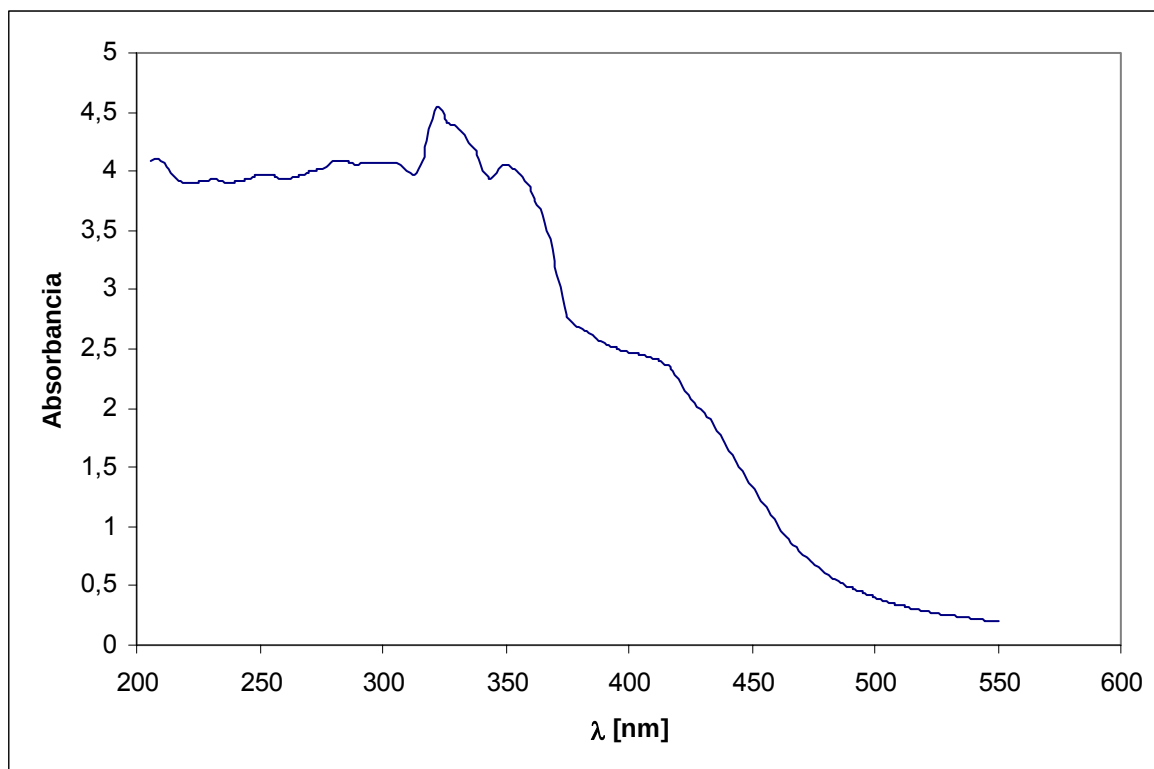
Graf č.11. Závislosť absorbancie na vlnovej dĺžke pre 12 ml HEC + 2ml destilovanej vody.



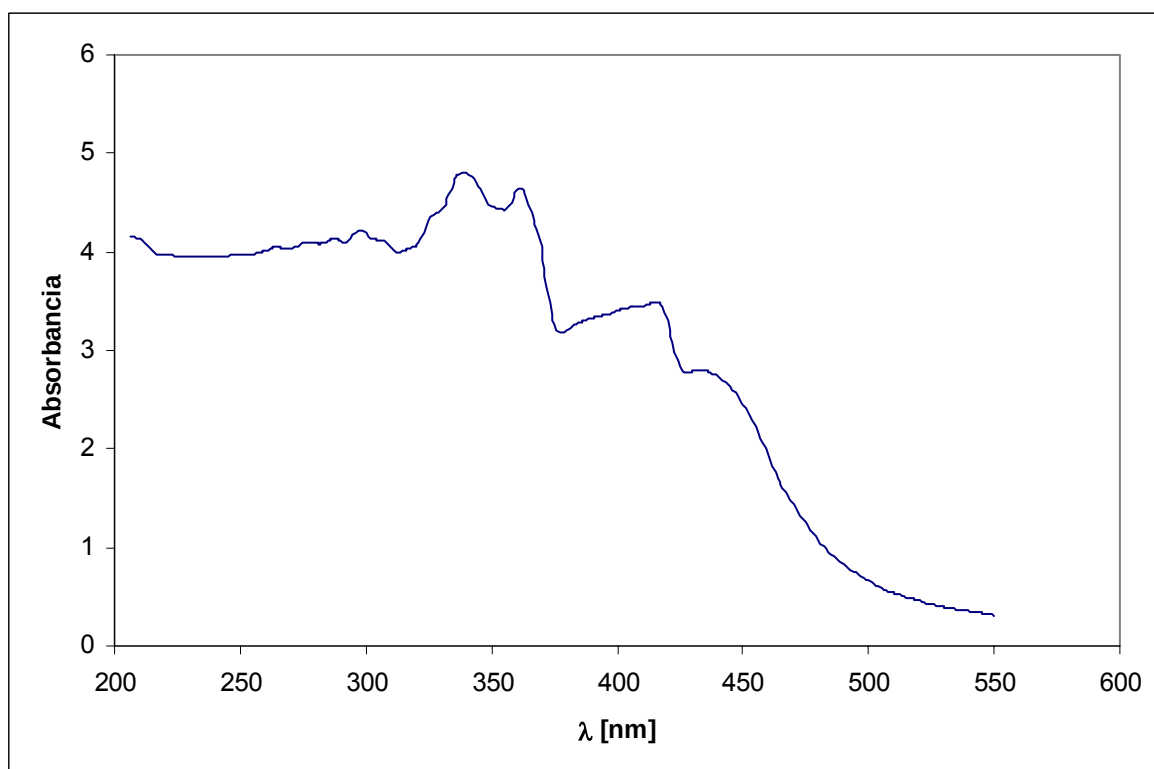
Graf č.12. Závislost' absorbancie na vlnovej dĺžke pre 19 ml HEC + 1 ml OC.



Graf č.13. Závislost' absorbancie na vlnovej dĺžke pre 18 ml HEC + 2 ml OC.



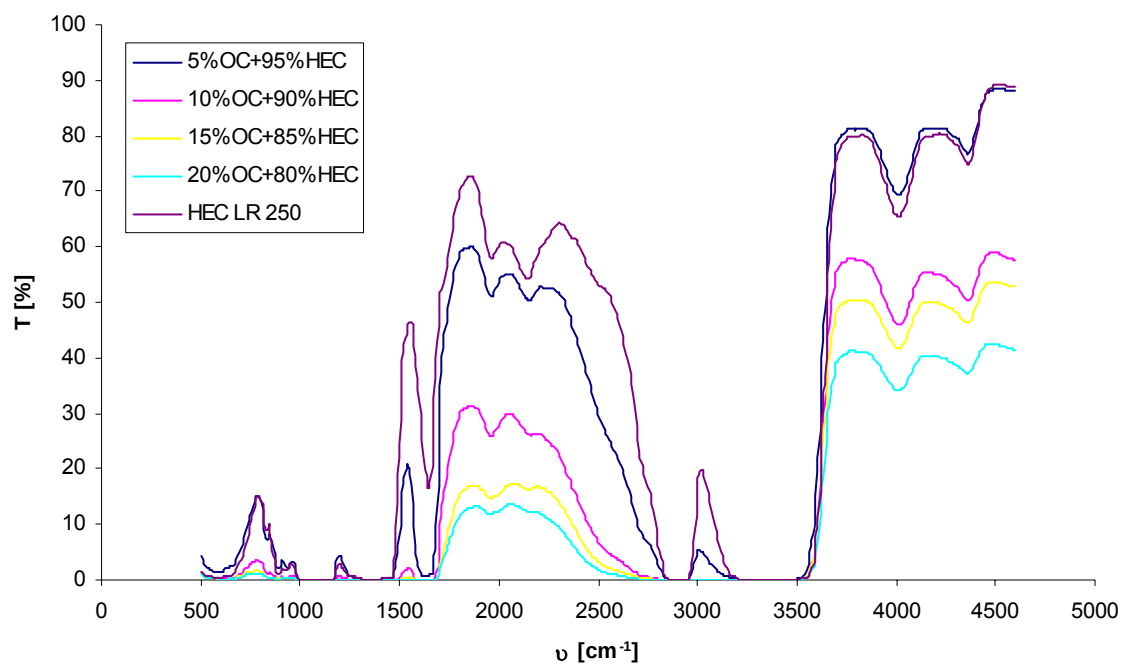
Graf č.14. Závislosť absorbancie na vlnovej dĺžke pre 17 ml HEC + 3 ml OC.



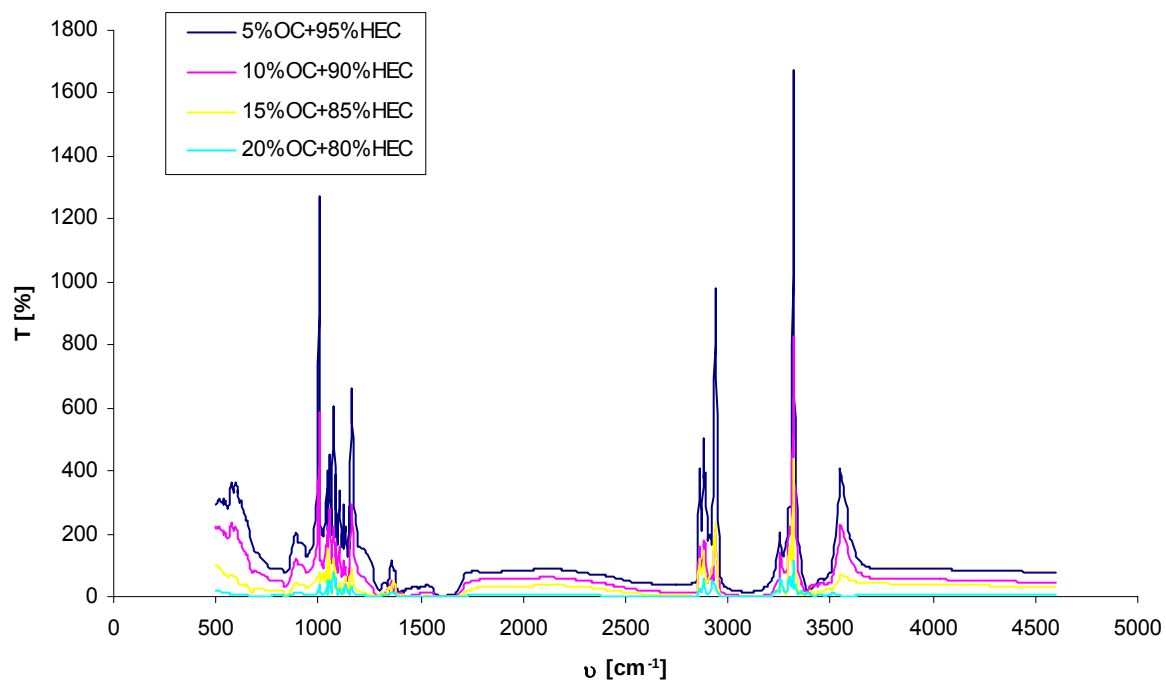
Graf č.15. Závislosť absorbancie na vlnovej dĺžke pre 16 ml HEC + 4 ml OC.

Tabuľka č.V. Tabuľka vlnových dĺžok a absorbancii pre rozne podiely OC v HEC.

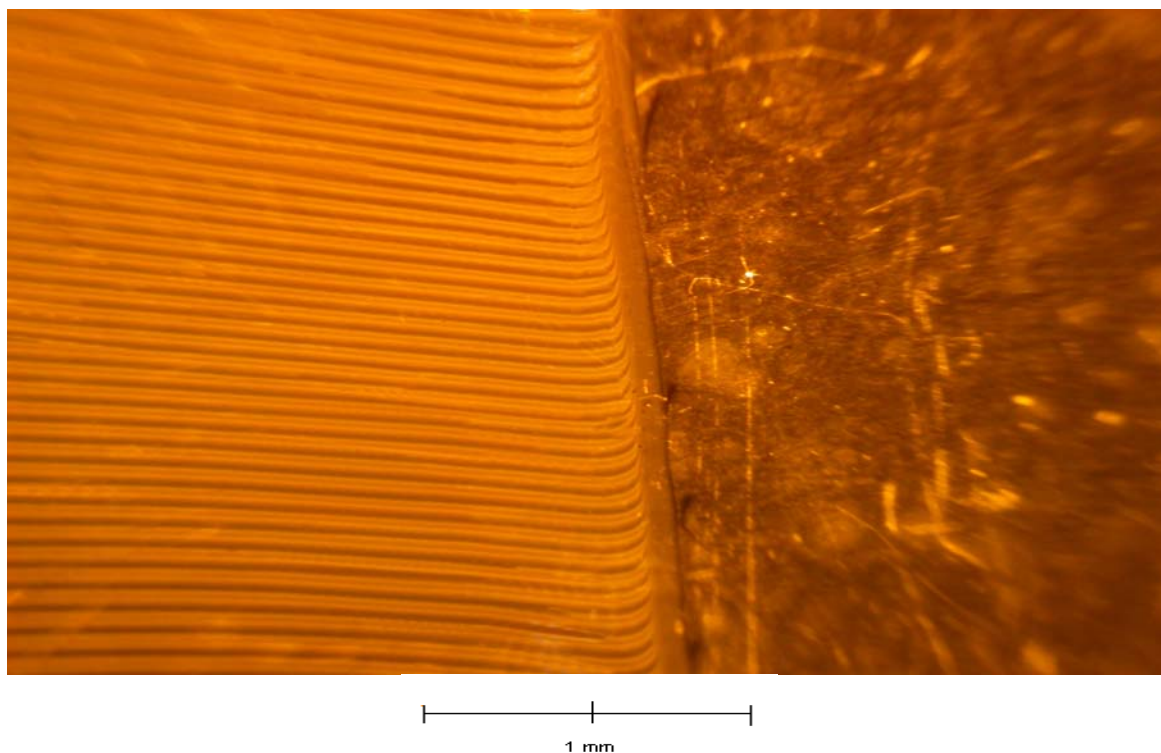
19 ml HEC+ 1 ml OC		18 ml HEC+ 2 ml OC		17 ml HEC+ 3 ml OC		16 ml HEC+ 4 ml OC	
λ [nm]	A	λ [nm]	A	λ [nm]	A	λ [nm]	A
211	3,978	243	3,942	208	4,1095	265	4,046
242	3,9051	268	4,0151	231	3,931	277	4,1042
287	4,0199	280	4,0608	252	3,9754	287	4,1303
310	3,911	290	4,054	282	4,0948	298	4,2195
327	4,3983	304	4,1365	294	4,0744	339	4,8023
		315	4,335	304	4,0785	361	4,6438
		332	5,0667	322	4,5434	416	3,4902
				350	4,0525	433	2,793

P 3. FTIR spektrá

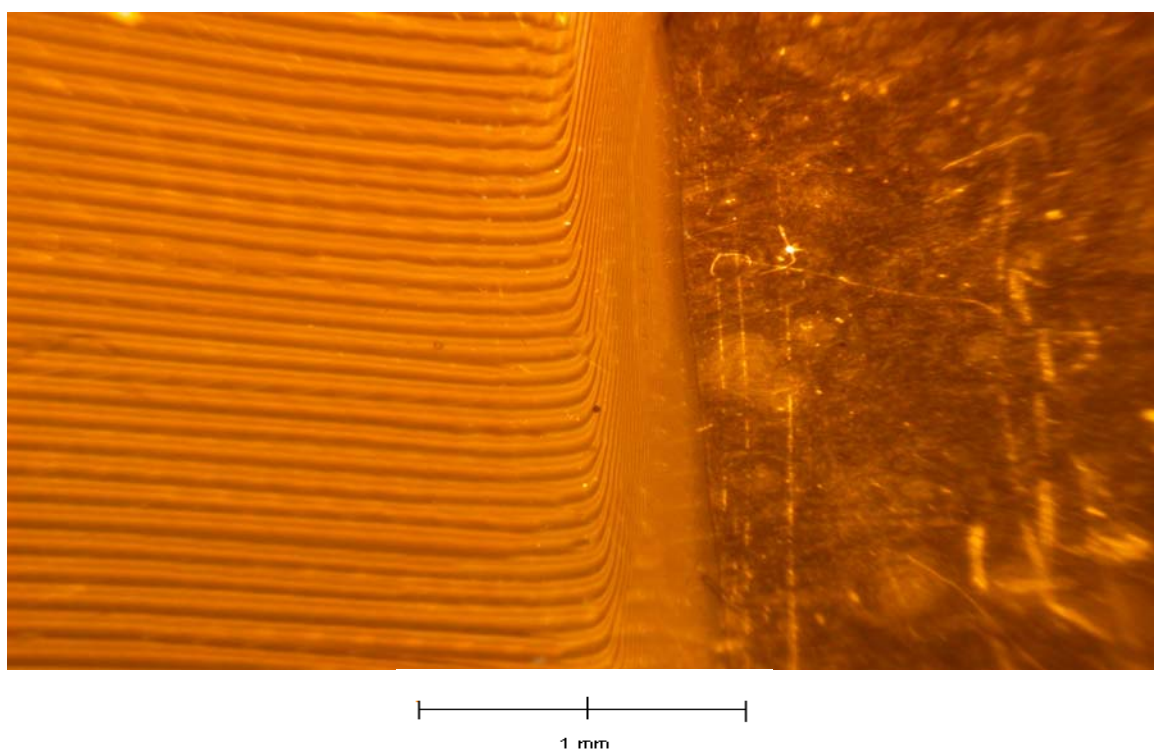
Graf č.16. FTIR spektrá pre čistú HEC a rôzne zmesi OC v HEC.



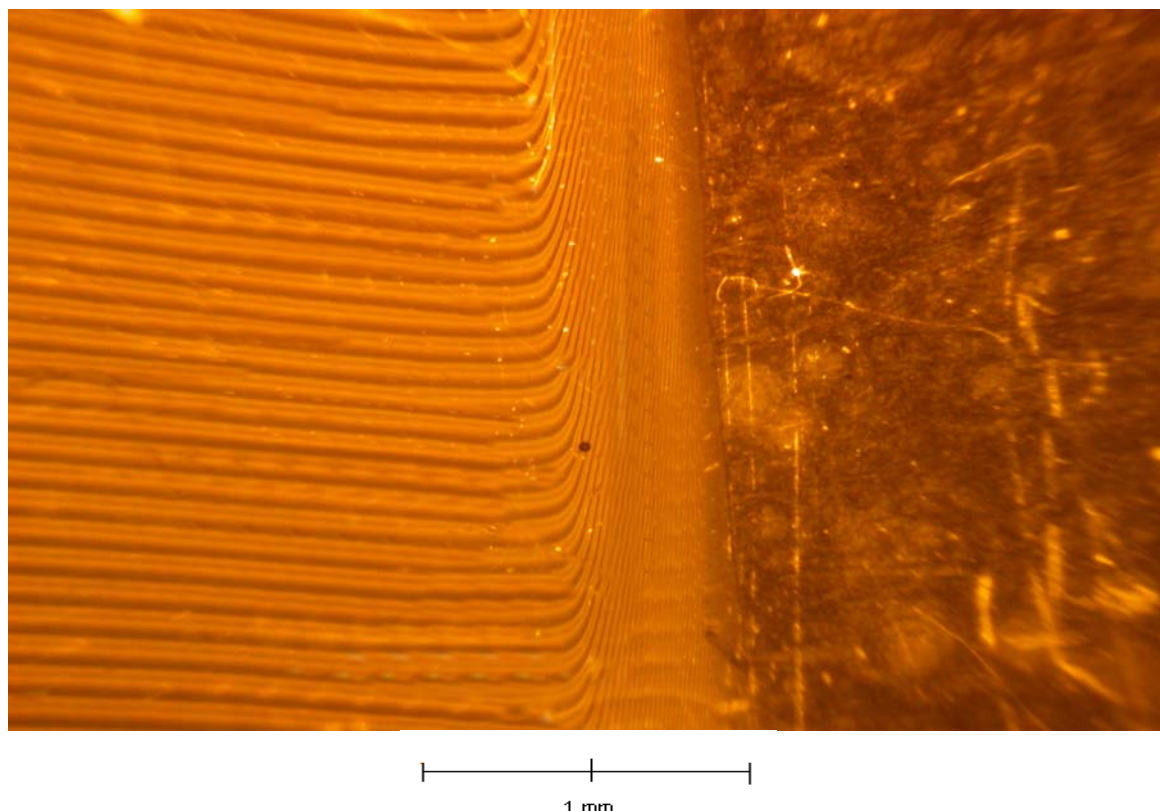
Graf č.17. FTIR spektrá pre rôzne zmesi OC v HEC s pozadím HEC.

P 4. Klínová interferometria

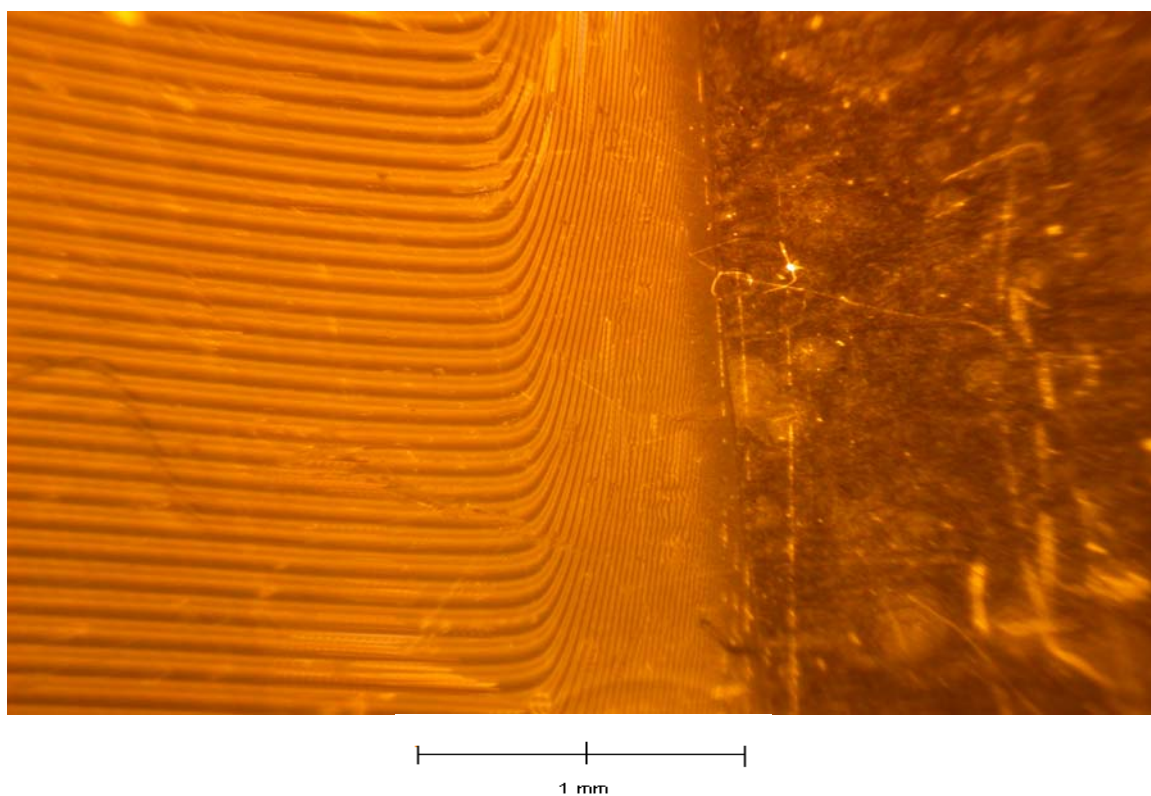
Obr.č.26. Interferenčný záznam PNV pre 5% OC + 95% HEC v čase 30s.



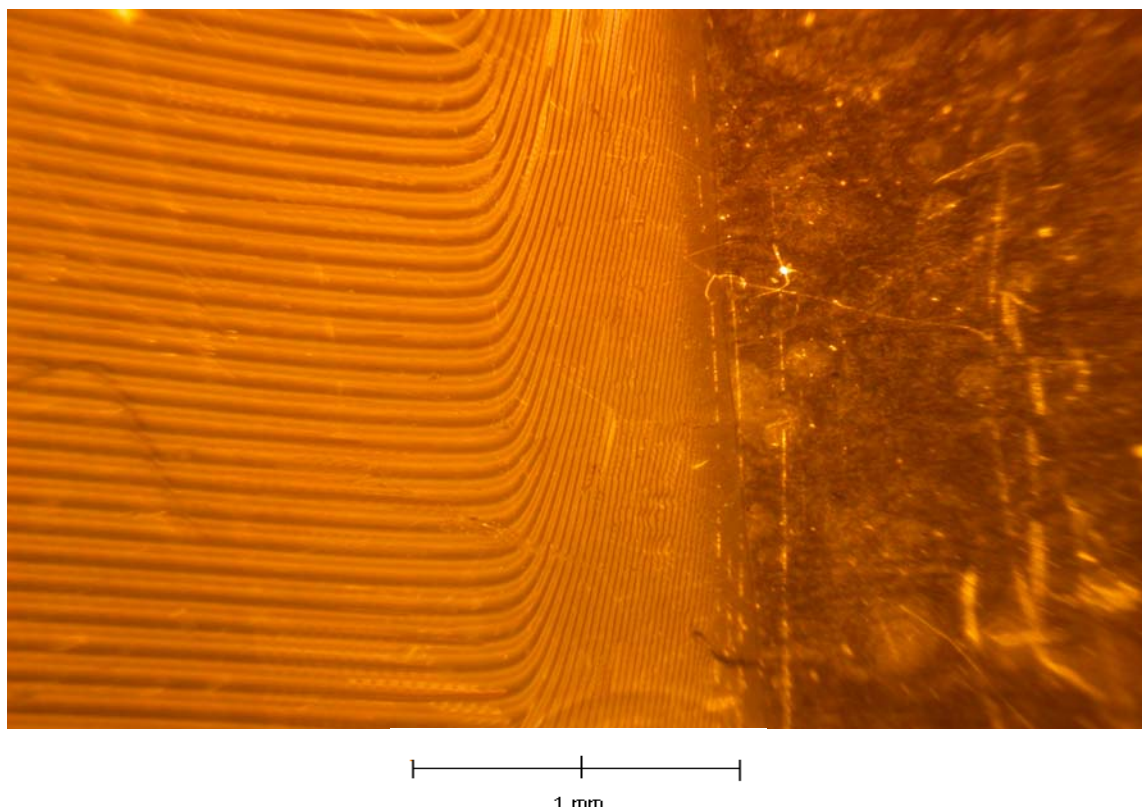
Obr.č.27. Interferenčný záznam PNV pre 5% OC + 95% HEC v čase 67s.



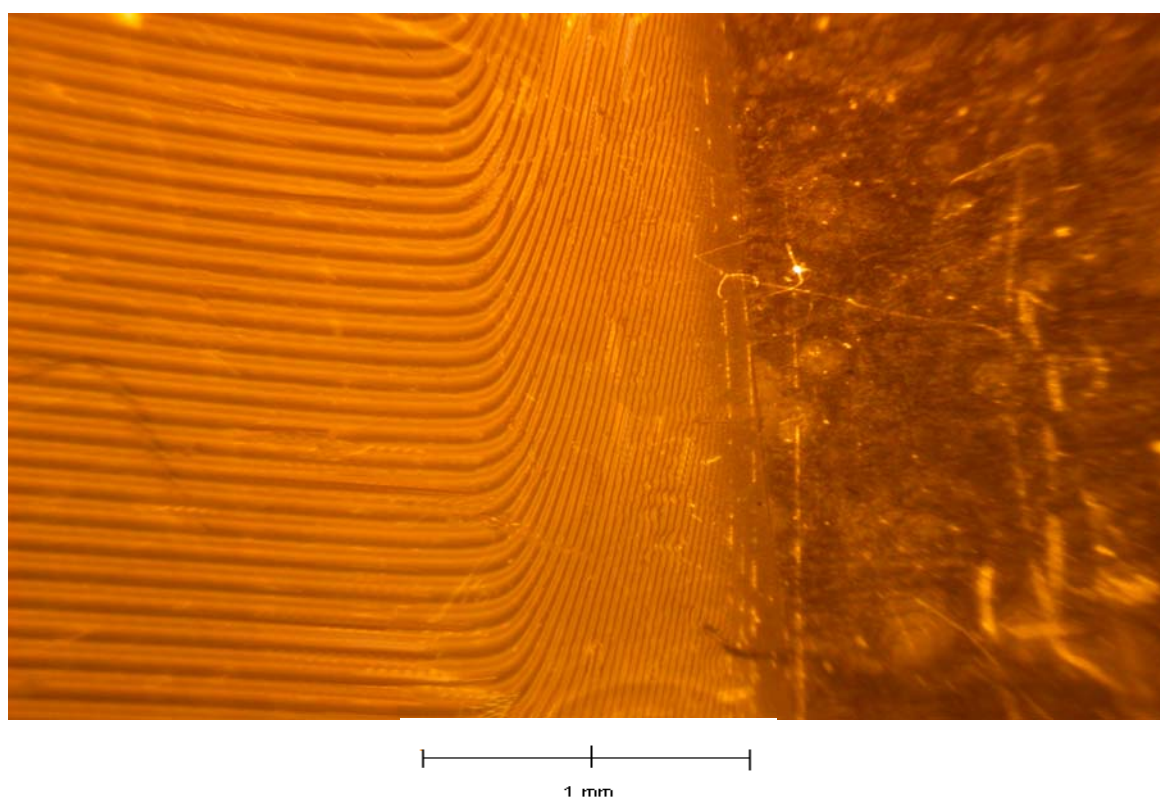
Obr.č.28. Interferenčný záznam PNV pre 5% OC + 95% HEC v čase 114s.



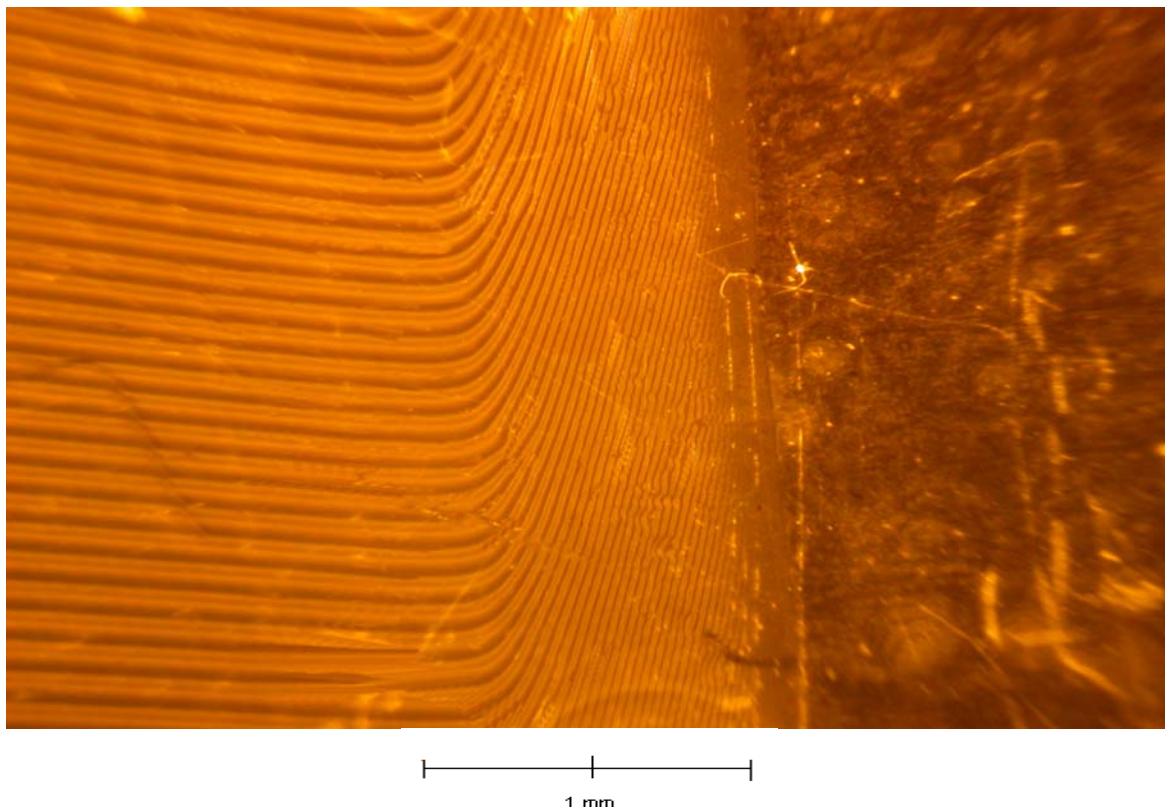
Obr.č.29. Interferenčný záznam PNV pre 5% OC + 95% HEC v čase 173s.



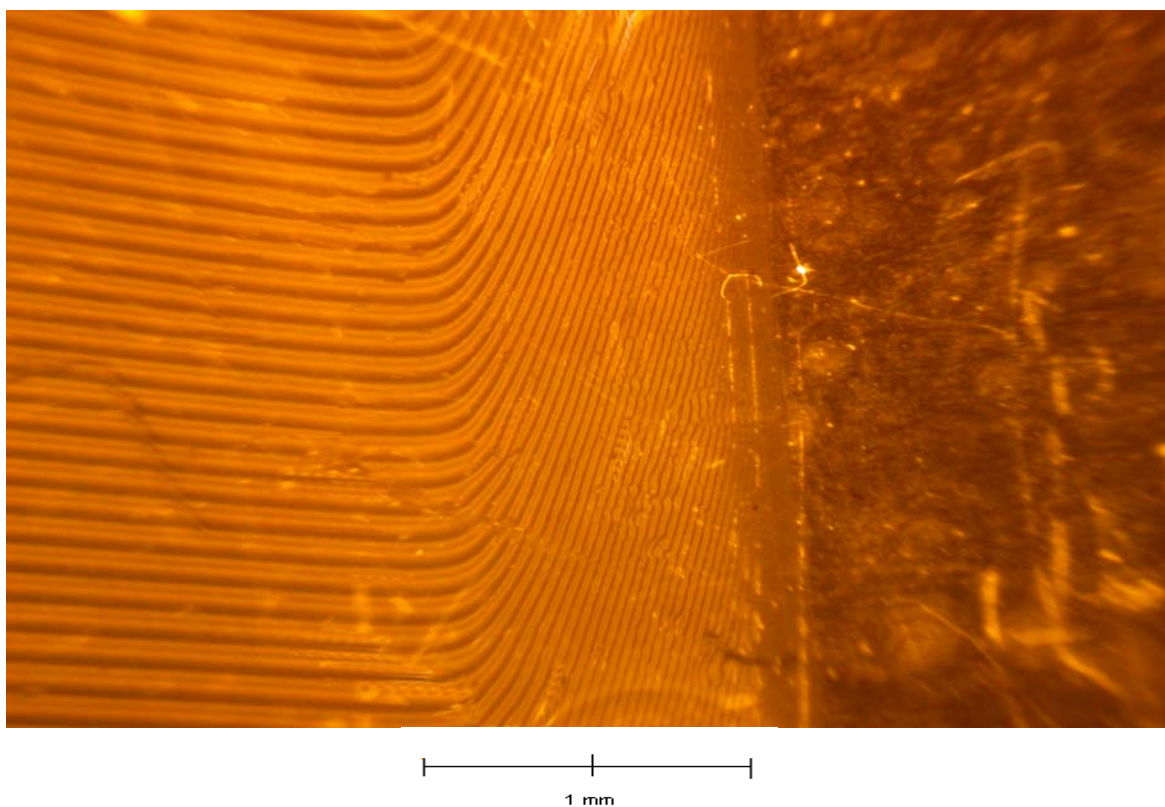
Obr.č.30. Interferenčný záznam PNV pre 5% OC + 95% HEC v čase 212s.



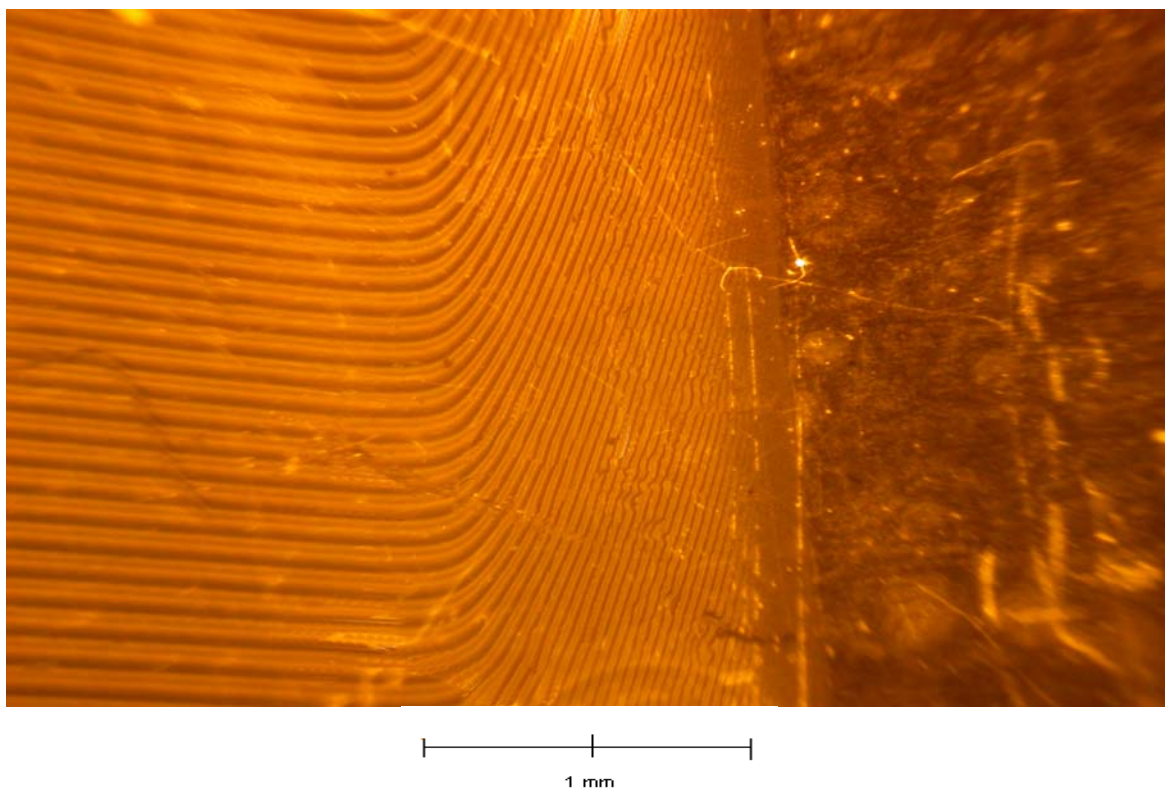
Obr.č.31. Interferenčný záznam PNV pre 5% OC + 95% HEC v čase 269s.



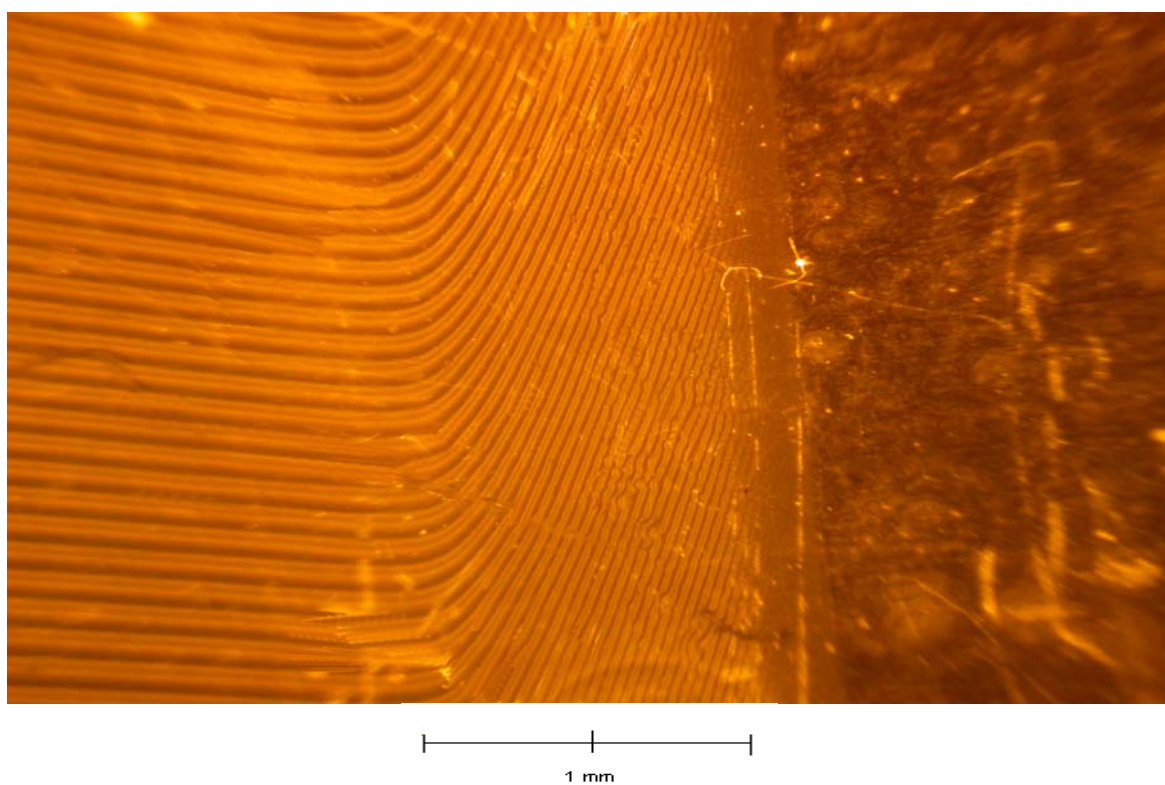
Obr.č.32. Interferenčný záznam PNV pre 5% OC + 95% HEC v čase 329s.



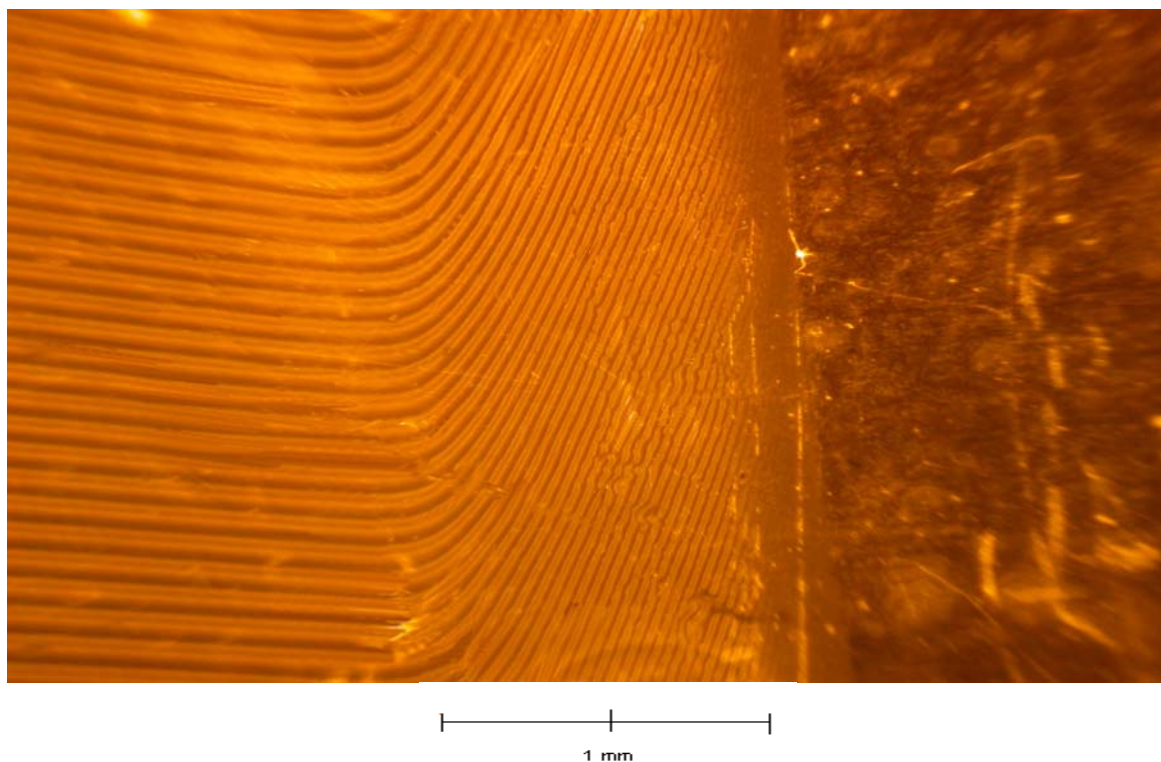
Obr.č.33. Interferenčný záznam PNV pre 5% OC + 95% HEC v čase 404s.



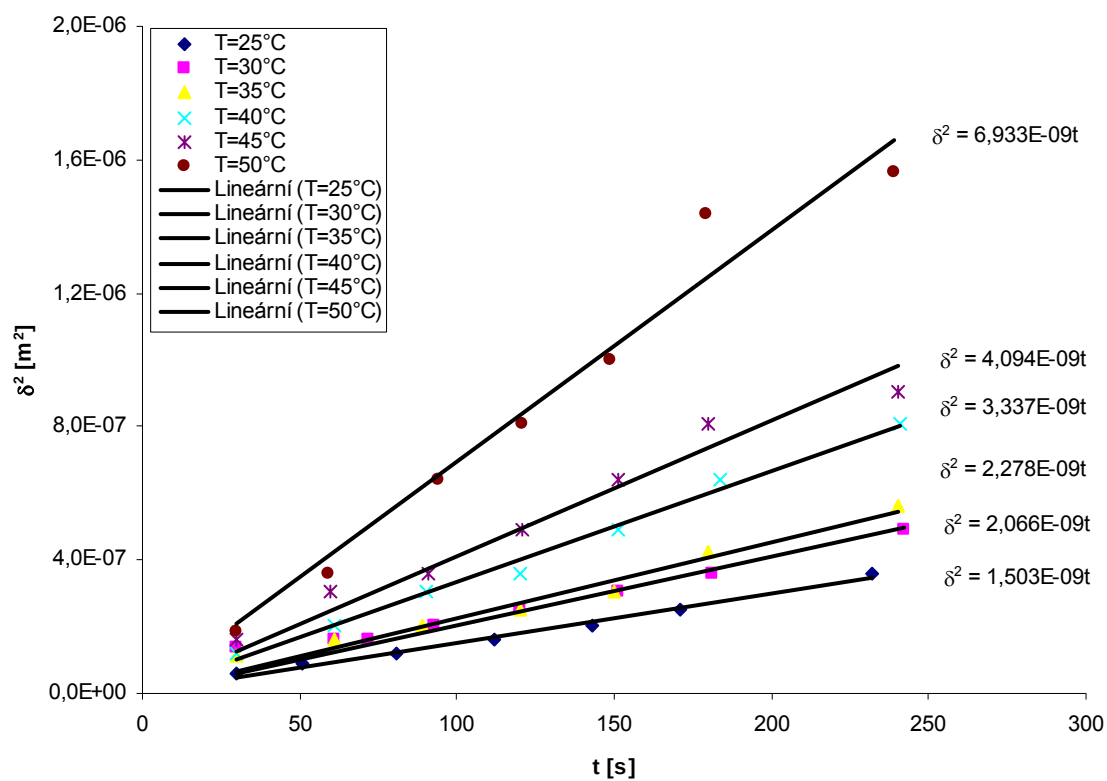
Obr.č.34. Interferenčný záznam PNV pre 5% OC + 95% HEC v čase 455s.



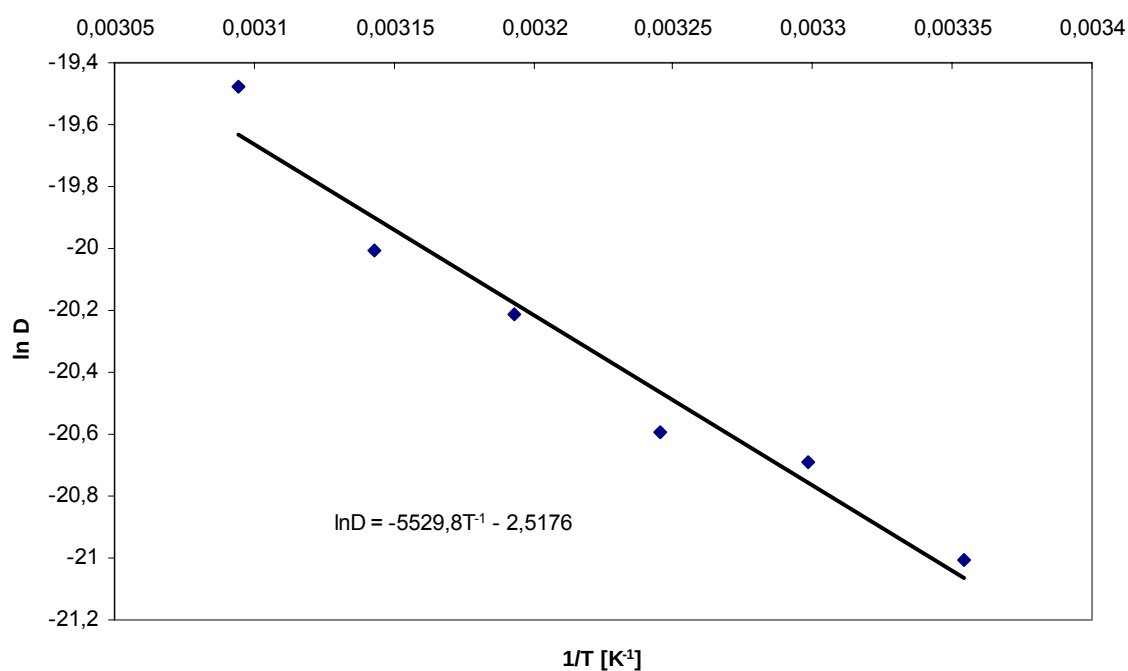
Obr.č.35. Interferenčný záznam PNV pre 5% OC + 95% HEC v čase 529s.



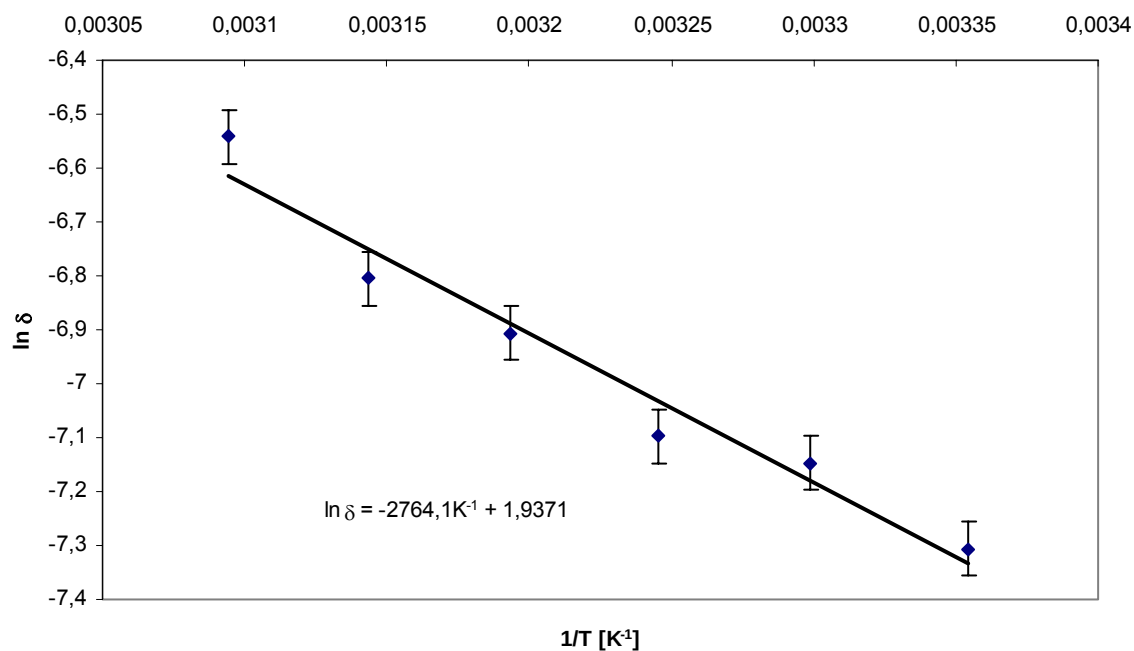
Obr.č.36. Interferenčný záznam PNV pre 5% OC + 95% HEC v čase 580s.



Graf č.18. Závislosť druhej mocniny hrúbky PNV na čase pre 5%OC + 95% HEC.



Graf č.19. Závislosť logaritmu difúzneho koeficientu pre jednotlivé teploty na reciprokej teplote pre 5% OC + 95% HEC.



Graf č.20. Závislosť logaritmu hrúbky PNV pri čase 300 s na reciprokej teplote pre 5% OC + 95% HEC.

Tabuľka č.VI. Hrúbka PNV pre 5% OC + 95% HEC pre teploty 25-35 °C.

$T = 25^{\circ}\text{C}$			$T = 30^{\circ}\text{C}$			$T = 35^{\circ}\text{C}$		
t (s)	δ (m)	δ^2 (m ²)	t (s)	δ (m)	δ^2 (m ²)	t (s)	δ (m)	δ^2 (m ²)
30	0,00025	6,25E-08	30	0,00037	1,37E-07	30	0,00034	1,16E-07
51	0,00030	9,00E-08	61	0,00040	1,60E-07	61	0,00040	1,60E-07
81	0,00035	1,23E-07	72	0,00040	1,60E-07	89	0,00045	2,03E-07
112	0,00040	1,60E-07	93	0,00045	2,03E-07	120	0,00050	2,50E-07
143	0,00045	2,03E-07	120	0,00050	2,50E-07	150	0,00055	3,03E-07
171	0,00050	2,50E-07	151	0,00055	3,03E-07	180	0,00065	4,23E-07
232	0,00060	3,60E-07	181	0,00060	3,6E-07	240	0,00075	5,63E-07

Tabuľka č.VII. Hrúbka PNV pre 5% OC + 95% HEC pre teploty 40-50 °C.

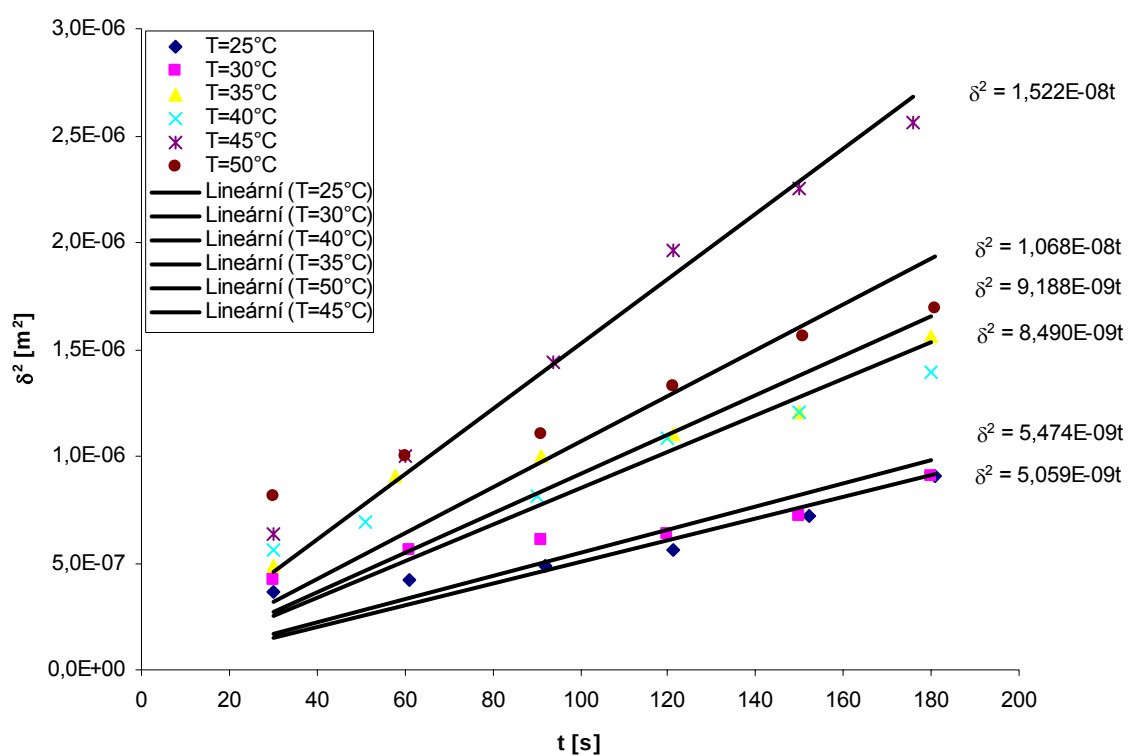
$T = 40^{\circ}\text{C}$			$T = 45^{\circ}\text{C}$			$T = 50^{\circ}\text{C}$		
30	0,00035	1,23E-07	30	0,00040	1,60E-07	30	0,00043	1,85E-07
61	0,00030	2,03E-07	60	0,00055	3,03E-07	59	0,00060	3,60E-07
90	0,00035	3,03E-07	91	0,00060	3,60E-07	94	0,00080	6,40E-07
120	0,00040	3,60E-07	121	0,00070	4,90E-07	121	0,00090	8,10E-07
151	0,00045	4,90E-07	151	0,00080	6,40E-07	149	0,00100	1,00E-06
184	0,00050	6,40E-07	180	0,00090	8,10E-07	179	0,00120	1,44E-06
241	0,00060	8,10E-07	240	0,00095	9,03E-07	239	0,00125	1,56E-06

Tabuľka č.VIII. Hrúbka PNV vypočítaná z rovníc lineárnej regresie pri 300 s pre 5%OC+95% HEC.

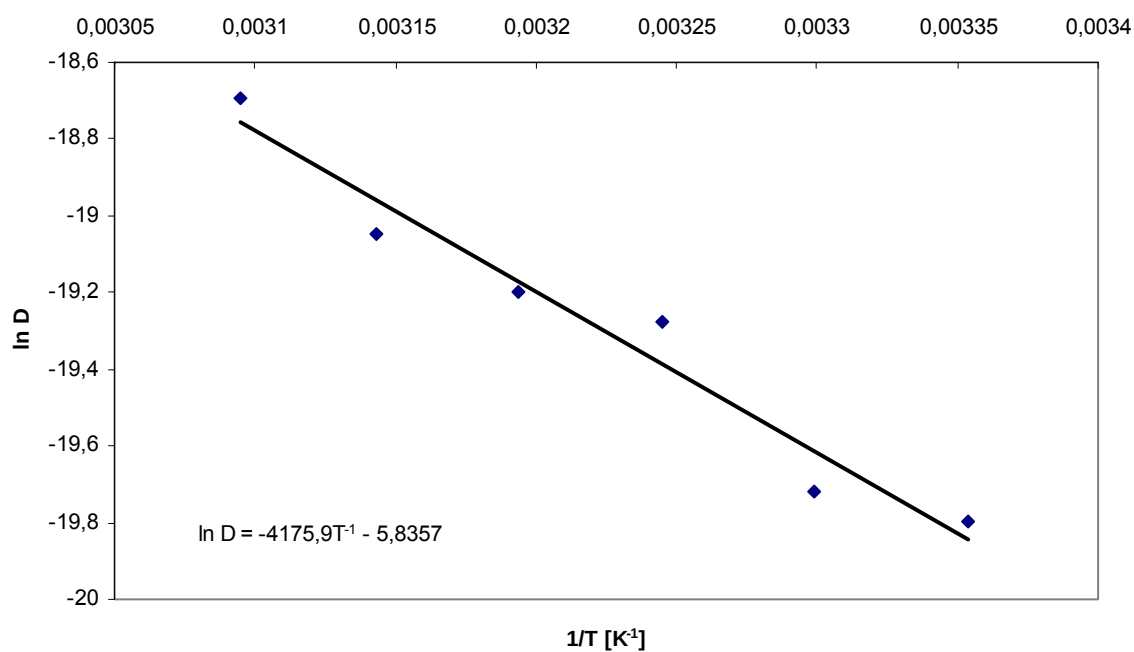
δ (m)	$\ln \delta$	T (°C)	T (K)	1/T (1/K)
6,72E-04	-7,3060	25	298,15	0,003354
7,87E-04	-7,1469	30	303,15	0,003299
8,27E-04	-7,0981	35	308,15	0,003245
1,00E-03	-6,9072	40	313,15	0,003193
1,11E-03	-6,8052	45	318,15	0,003143
1,44E-03	-6,5417	50	323,15	0,003095

Tabuľka č.IX. Difúzny koeficient vypočítaný z rovníc lineárnej regresie pre 5%OC+95%HEC.

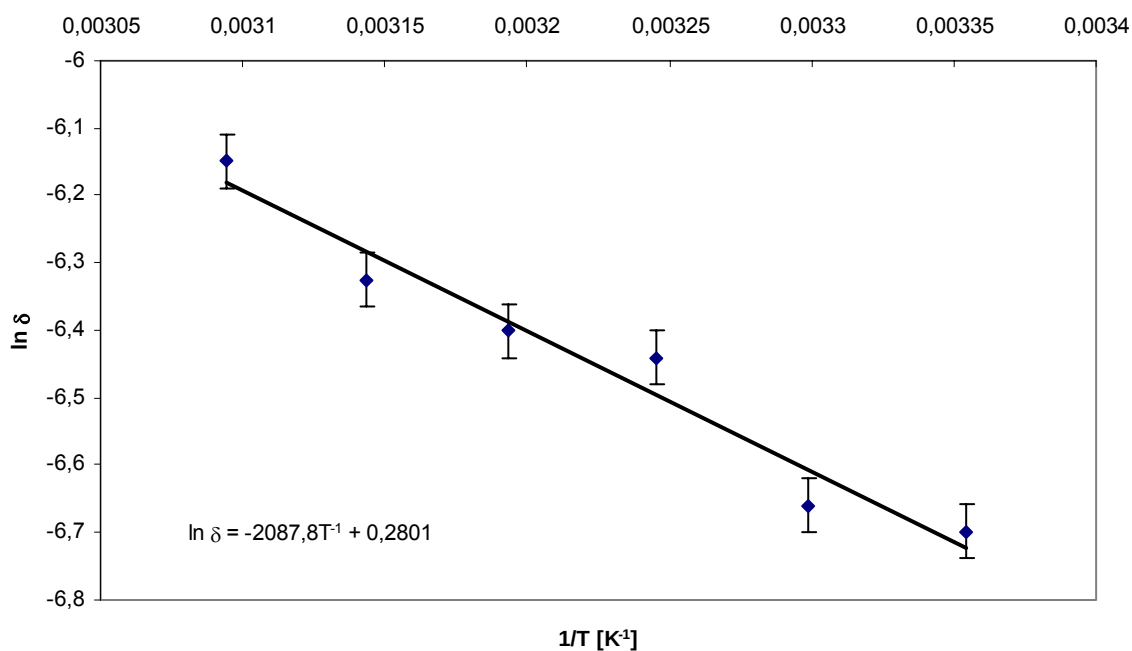
T [°C]	T [K]	1 / T [K ⁻¹]	D [m ² /s]	$\ln D$
25	298,15	0,003354	7,52E-10	-21,00894991
30	303,15	0,003299	1,03E-09	-20,69079865
35	308,15	0,003245	1,14E-09	-20,59311515
40	313,15	0,003193	1,67E-09	-20,21134082
45	318,15	0,003143	2,05E-09	-20,00689053
50	323,15	0,003095	3,47E-09	-19,48012040



Graf č.21. Závislosť druhej mocniny hrúbky PNV na čase pre 10%OC + 90% HEC.



Graf č.22. Závislosť logaritmu difúzneho koeficientu pre jednotlivé teploty na reciprokej teplote pre 10% OC + 90% HEC.



Graf č.23. Závislosť logaritmu hrúbky PNV pri čase 300 s na reciprokej teplote pre 10% OC + 90% HEC.

Tabuľka č.X. Hrúbka PNV pre 10% OC + 90% HEC pre teploty 25-35 °C.

$T = 25^{\circ}\text{C}$			$T = 30^{\circ}\text{C}$			$T = 35^{\circ}\text{C}$		
t (s)	δ (m)	δ^2 (m ²)	t (s)	δ (m)	δ^2 (m ²)	t (s)	δ (m)	δ^2 (m ²)
30	0,00060	3,60E-07	30	0,00065	4,23E-07	30	0,00070	4,90E-07
61	0,00065	4,23E-07	61	0,00075	5,63E-07	58	0,00095	9,03E-07
92	0,00070	4,90E-07	91	0,00078	6,08E-07	91	0,00100	1,00E-06
121	0,00075	5,63E-07	120	0,00080	6,40E-07	121	0,00105	1,10E-06
152	0,00085	7,23E-07	150	0,00085	7,23E-07	150	0,00110	1,21E-06
181	0,00095	9,03E-07	180	0,00095	9,03E-07	180	0,00125	1,56E-06

Tabuľka č.XI. Hrúbka PNV pre 10% OC + 90% HEC pre teploty 40-50 °C.

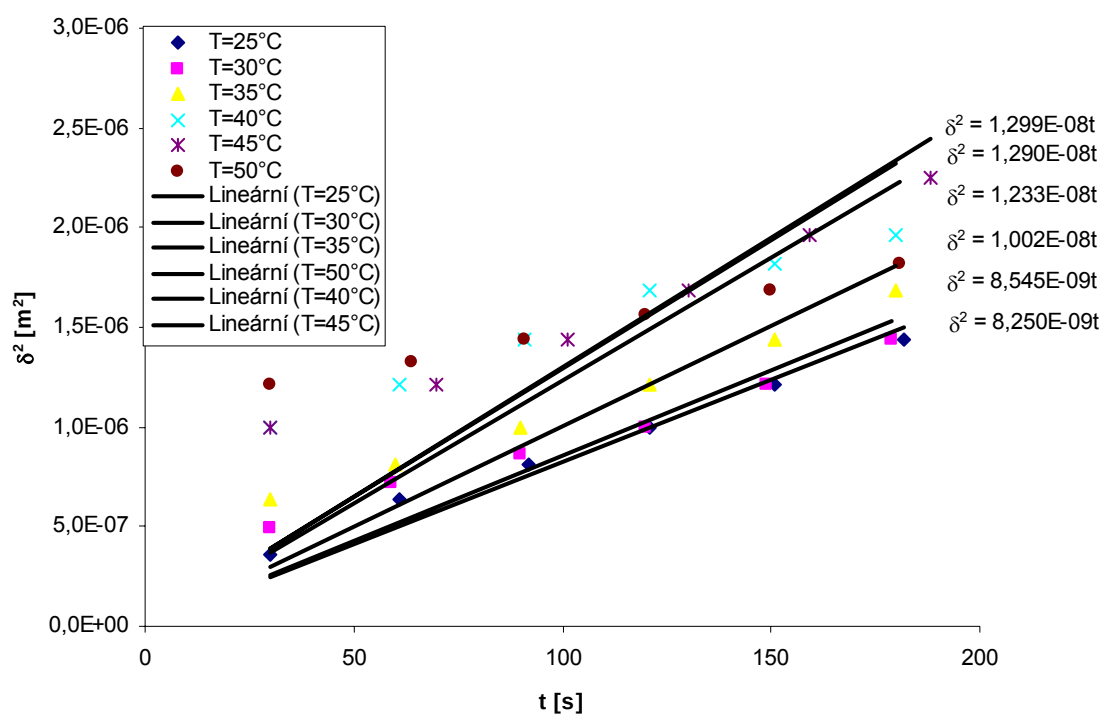
$T = 40^{\circ}\text{C}$			$T = 45^{\circ}\text{C}$			$T = 50^{\circ}\text{C}$		
t (s)	δ (m)	δ^2 (m ²)	t (s)	δ (m)	δ^2 (m ²)	t (s)	δ (m)	δ^2 (m ²)
30	0,00075	5,63E-07	30	0,00080	6,40E-07	30	0,00090	8,10E-07
51	0,00083	6,89E-07	60	0,00100	1,00E-06	60	0,00100	1,00E-06
90	0,00090	8,10E-07	94	0,00120	1,44E-06	91	0,00105	1,10E-06
120	0,00104	1,08E-06	121	0,00140	1,96E-06	121	0,00115	1,32E-06
150	0,00110	1,21E-06	150	0,00150	2,25E-06	151	0,00125	1,56E-06
180	0,00118	1,39E-06	176	0,00160	2,56E-06	181	0,00130	1,69E-06

Tabuľka č.XII. Hrúbka PNV vypočítaná z rovníc lineárnej regresie pri 300 s pre 10%OC+90% HEC.

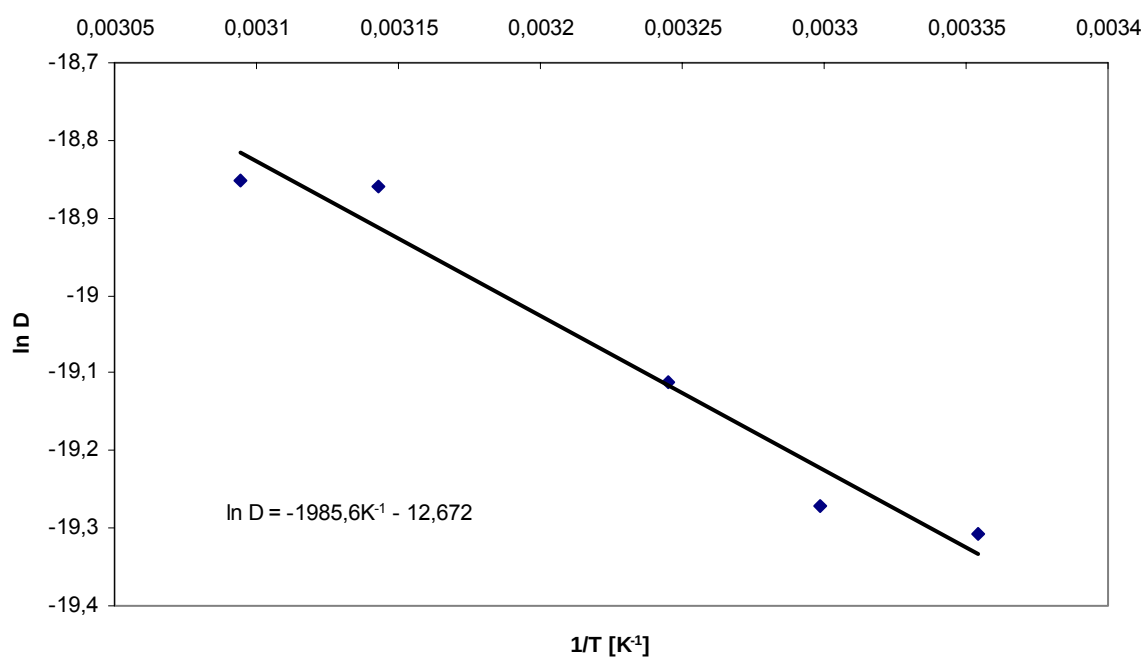
δ (m)	$\ln \delta$	T (°C)	T (K)	1/T (1/K)
1,23E-03	-6,69912	25	298,15	0,003354
1,28E-03	-6,65972	30	303,15	0,003299
1,60E-03	-6,44025	35	308,15	0,003245
1,66E-03	-6,40082	40	313,15	0,003193
1,79E-03	-6,32554	45	318,15	0,003143
2,14E-03	-6,14845	50	323,15	0,003095

Tabuľka č.XIII. Difúzny koeficient vypočítaný z rovníc lineárnej regresie pre 10%OC+90%HEC.

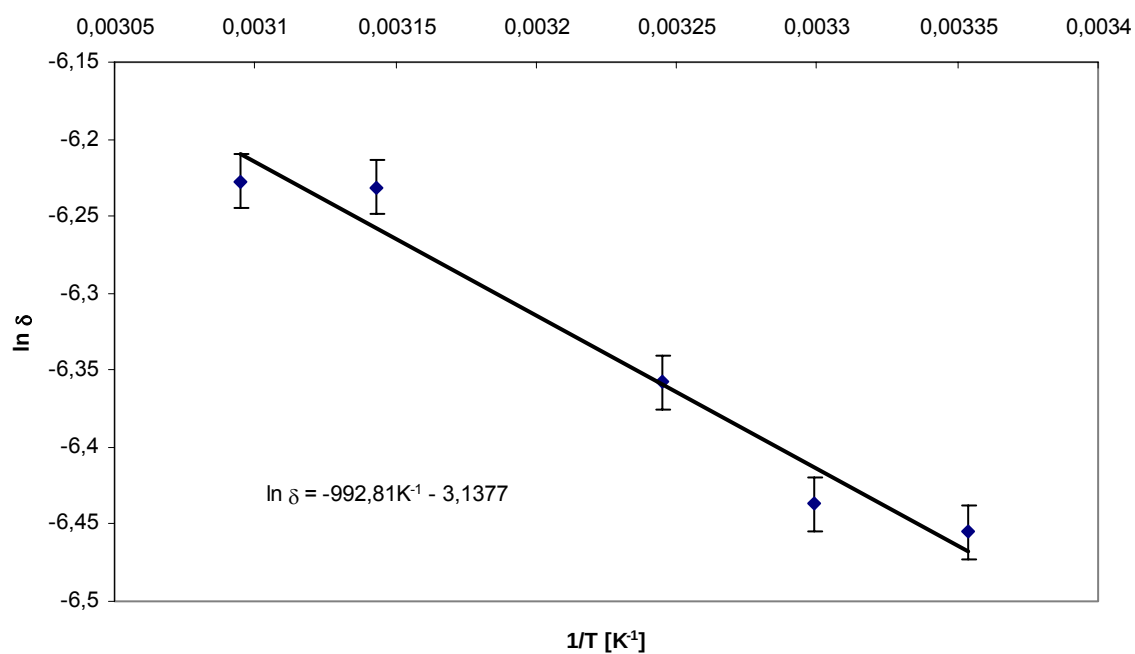
T [°C]	T [K]	1 / T [K ⁻¹]	D [m ² /s]	ln D
25	298,15	0,003354	2,53E-09	-19,7952
30	303,15	0,003299	2,74E-09	-19,7164
35	308,15	0,003245	4,25E-09	-19,2775
40	313,15	0,003193	4,59E-09	-19,1985
45	318,15	0,003143	5,34E-09	-19,0480
50	323,15	0,003095	7,61E-09	-18,6938



Graf č.24. Závislosť druhej mocniny hrúbky PNV na čase pre 15%OC + 85% HEC.



Graf č.25. Závislosť logaritmu difúzneho koeficientu pre jednotlivé teploty na reciprokej teplote pre 10% OC + 90% HEC.



Graf č.26. Závislosť logaritmu hrúbky PNV pri čase 300 s na reciprokej teplote pre 15% OC + 85% HEC.

Tabuľka č.XIV. Hrúbka PNV pre 15% OC + 85% HEC pre teploty 25-35 °C.

$T = 25^{\circ}\text{C}$			$T = 30^{\circ}\text{C}$			$T = 35^{\circ}\text{C}$		
t (s)	δ (m)	δ^2 (m ²)	t (s)	δ (m)	δ^2 (m ²)	t (s)	δ (m)	δ^2 (m ²)
30	0,00060	3,60E-07	30	0,00070	4,90E-07	30	0,00080	6,40E-07
61	0,00080	6,40E-07	59	0,00085	7,23E-07	60	0,00090	8,10E-07
92	0,00090	8,10E-07	90	0,00093	8,65E-07	90	0,00100	1,00E-06
121	0,00100	1,00E-06	120	0,00100	1,00E-06	121	0,00110	1,21E-06
151	0,00110	1,21E-06	149	0,00110	1,21E-06	151	0,00120	1,44E-06
182	0,00120	1,44E-06	179	0,00120	1,44E-06	180	0,00130	1,69E-06

Tabuľka č.XV. Hrúbka PNV pre 15% OC + 85% HEC pre teploty 40-50 °C.

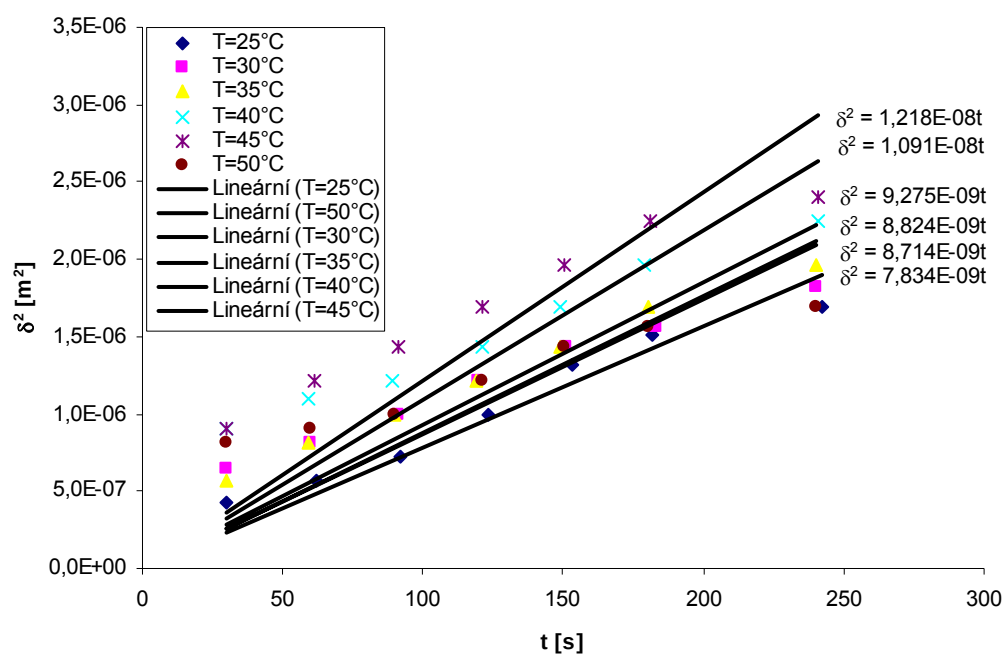
$T = 40^{\circ}\text{C}$			$T = 45^{\circ}\text{C}$			$T = 50^{\circ}\text{C}$		
30	0,00100	1,00E-06	30	0,00100	1,00E-06	30	0,00110	1,21E-06
61	0,00110	1,21E-06	70	0,00110	1,21E-06	64	0,00115	1,32E-06
91	0,00120	1,44E-06	101	0,00120	1,44E-06	91	0,00120	1,44E-06
121	0,00130	1,69E-06	130	0,00130	1,69E-06	120	0,00125	1,56E-06
151	0,00135	1,82E-06	159	0,00140	1,96E-06	150	0,00130	1,69E-06
180	0,00140	1,96E-06	188	0,00150	2,25E-06	181	0,00135	1,82E-06

Tabuľka č.XVI. Hrúbka PNV vypočítaná z rovníc lineárnej regresie pri 300 s pre 15%OC+85% HEC.

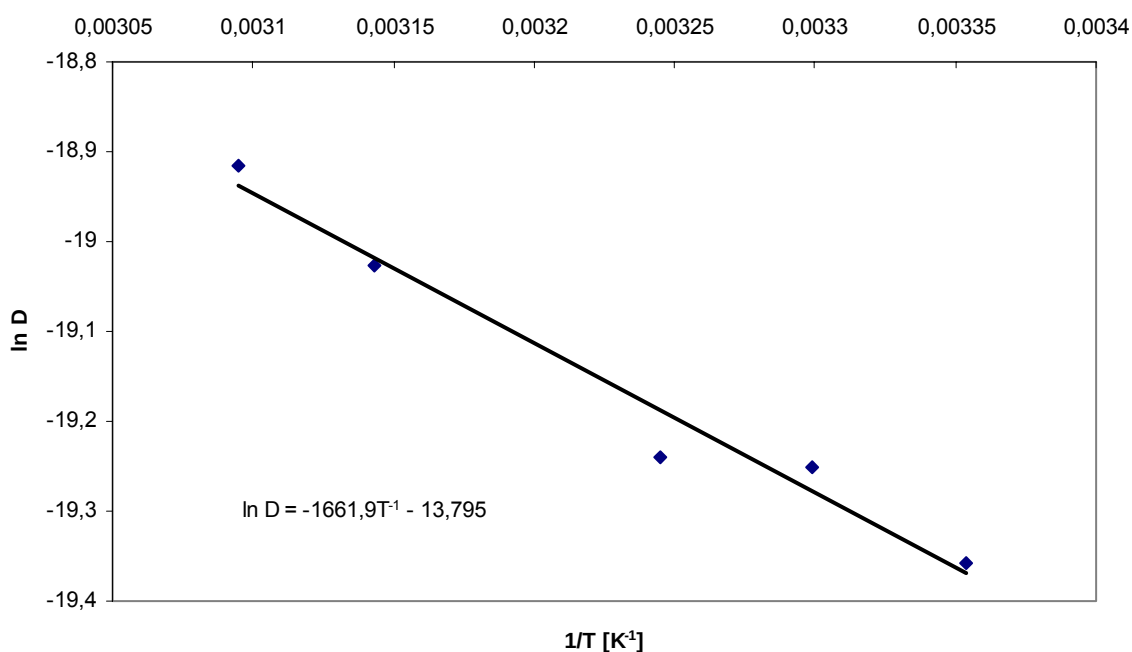
δ (m)	$\ln \delta$	T (°C)	T (K)	1/T (1/K)
1,57E-03	-6,4546435	25	298,15	0,00335402
1,60E-03	-6,4370644	30	303,15	0,0032987
1,73E-03	-6,3574513	35	308,15	0,00324517
1,97E-03	-6,2311288	45	318,15	0,00314317
1,97E-03	-6,2276528	50	323,15	0,00309454

Tabuľka č.XVII. Difúzny koeficient vypočítaný z rovníc lineárnej regresie pre 15%OC+85%HEC.

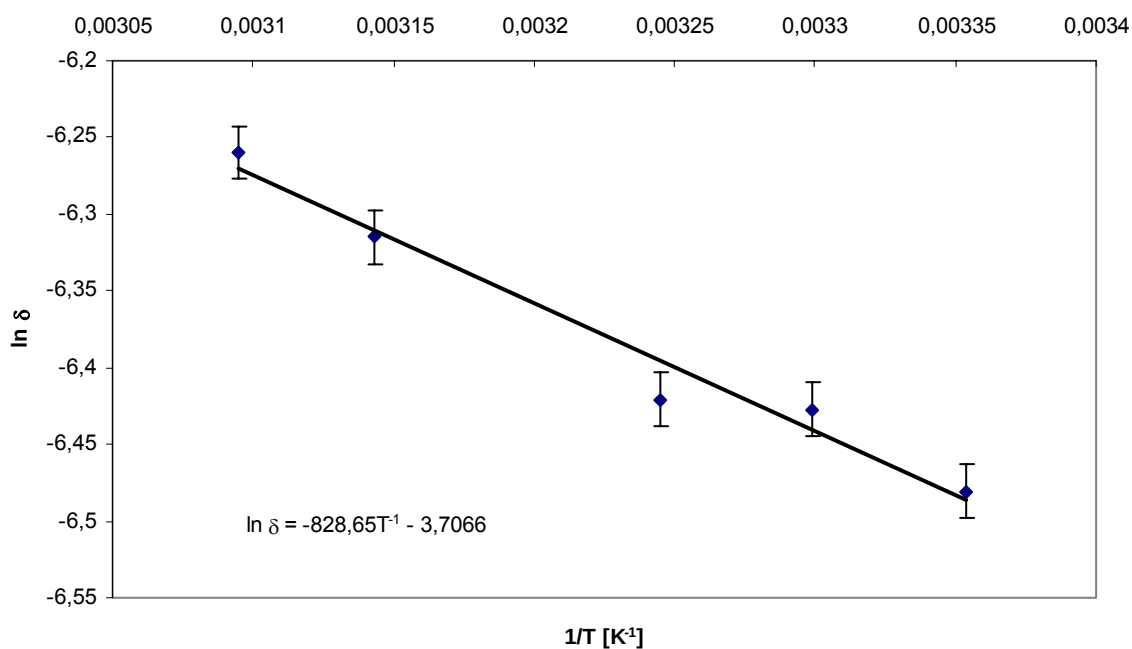
T [°C]	T [K]	1 / T [K ⁻¹]	D [m ² /s]	$\ln D$
25	298,15	0,003354	4,13E-09	-19,3062
30	303,15	0,003299	4,27E-09	-19,2711
35	308,15	0,003245	5,01E-09	-19,1118
45	318,15	0,003143	6,45E-09	-18,8592
50	323,15	0,003095	6,50E-09	-18,8522



Graf č.27. Závislosť druhej mocniny hrúbky PNV na čase pre 20% OC + 80% HEC.



Graf č.28. Závislosť logaritmu difúzneho koeficientu pre jednotlivé teploty na reciprokej teplote pre 20% OC + 80% HEC.



Graf č.29. Závislosť logaritmu hrúbky PNV pri čase 300 s na reciprokej teplote pre 20% OC + 80% HEC.

Tabuľka č.XVIII. Hrúbka PNV pre 20% OC + 80% HEC pre teploty 25-35 °C.

$T = 25^{\circ}\text{C}$			$T = 30^{\circ}\text{C}$			$T = 35^{\circ}\text{C}$		
t (s)	δ (m)	δ^2 (m ²)	t (s)	δ (m)	δ^2 (m ²)	t (s)	δ (m)	δ^2 (m ²)
30	0,00065	4,23E-07	30	0,00080	6,40E-07	30	0,00075	5,63E-07
62	0,00075	5,63E-07	60	0,00090	8,10E-07	59	0,00090	8,10E-07
92	0,00085	7,23E-07	91	0,00100	1,00E-06	90	0,00100	1,00E-06
123	0,00100	1,00E-06	120	0,00110	1,21E-06	119	0,00110	1,21E-06
153	0,00115	1,32E-06	151	0,00120	1,44E-06	149	0,00120	1,44E-06
182	0,00123	1,51E-06	183	0,00125	1,56E-06	180	0,00130	1,69E-06
242	0,00130	1,69E-06	240	0,00135	1,82E-06	240	0,00140	1,96E-06

Tabuľka č.XIX. Hrúbka PNV pre 20% OC + 80% HEC pre teploty 40-50 °C.

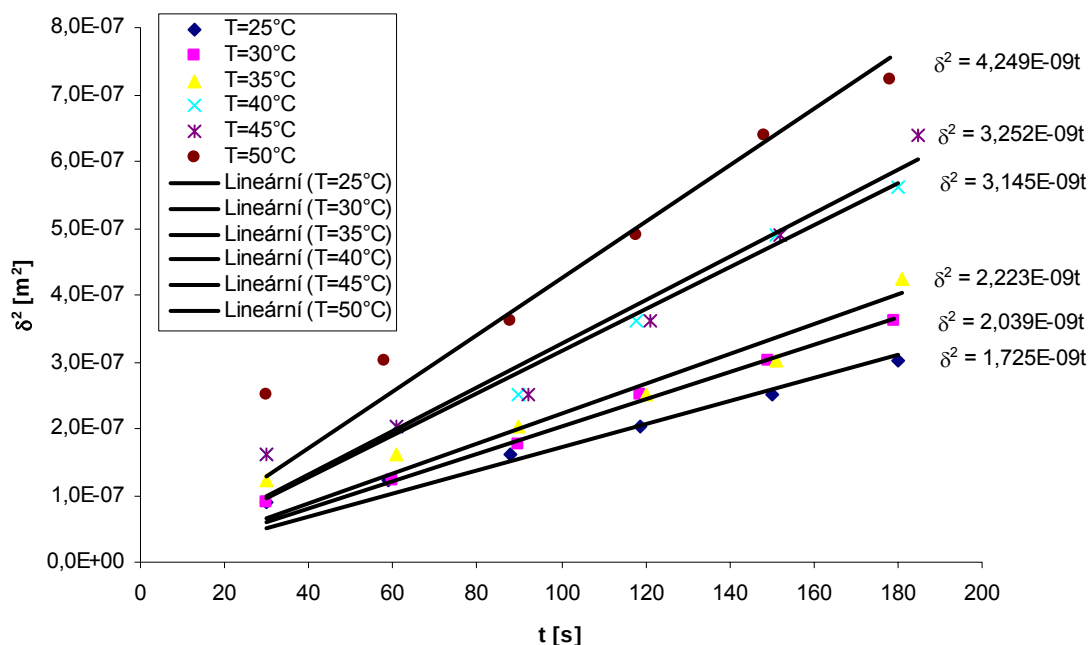
$T = 40^{\circ}\text{C}$			$T = 45^{\circ}\text{C}$			$T = 50^{\circ}\text{C}$		
t (s)	δ (m)	δ^2 (m ²)	t (s)	δ (m)	δ^2 (m ²)	t (s)	δ (m)	δ^2 (m ²)
30	0,00095	9,03E-07	30	0,00095	9,03E-07	30	0,00090	8,10E-07
59	0,00105	1,10E-06	61	0,00110	1,21E-06	60	0,00095	9,03E-07
89	0,00110	1,21E-06	91	0,00120	1,44E-06	90	0,00100	1,00E-06
121	0,00120	1,44E-06	121	0,00130	1,69E-06	121	0,00110	1,21E-06
149	0,00130	1,69E-06	150	0,00140	1,96E-06	150	0,00120	1,44E-06
179	0,00140	1,96E-06	181	0,00150	2,25E-06	180	0,00125	1,56E-06
241	0,00150	2,25E-06	241	0,00155	2,40E-06	240	0,00130	1,69E-06

Tabuľka č.XX. Hrúbka PNV vypočítaná z rovníc lineárnej regresie pri 300 s pre 20%OC+80% HEC.

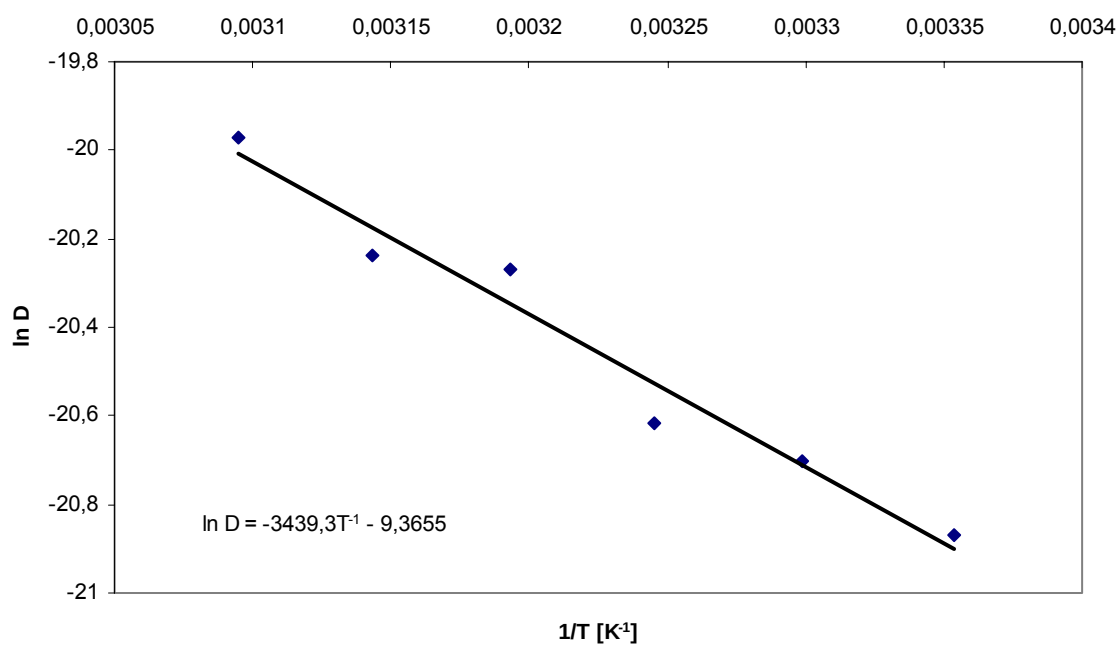
δ (m)	$\ln \delta$	T (°C)	T (K)	1/T (1/K)
1,53E-03	-6,48053	25	298,15	0,003354
1,62E-03	-6,42724	30	303,15	0,003299
1,63E-03	-6,42102	35	308,15	0,003245
1,81E-03	-6,31498	45	318,15	0,003143
1,91E-03	-6,25987	50	323,15	0,003095

Tabuľka č.XXI. Difúzny koeficient vypočítaný z rovníc lineárnej regresie pre 20%OC+80%HEC.

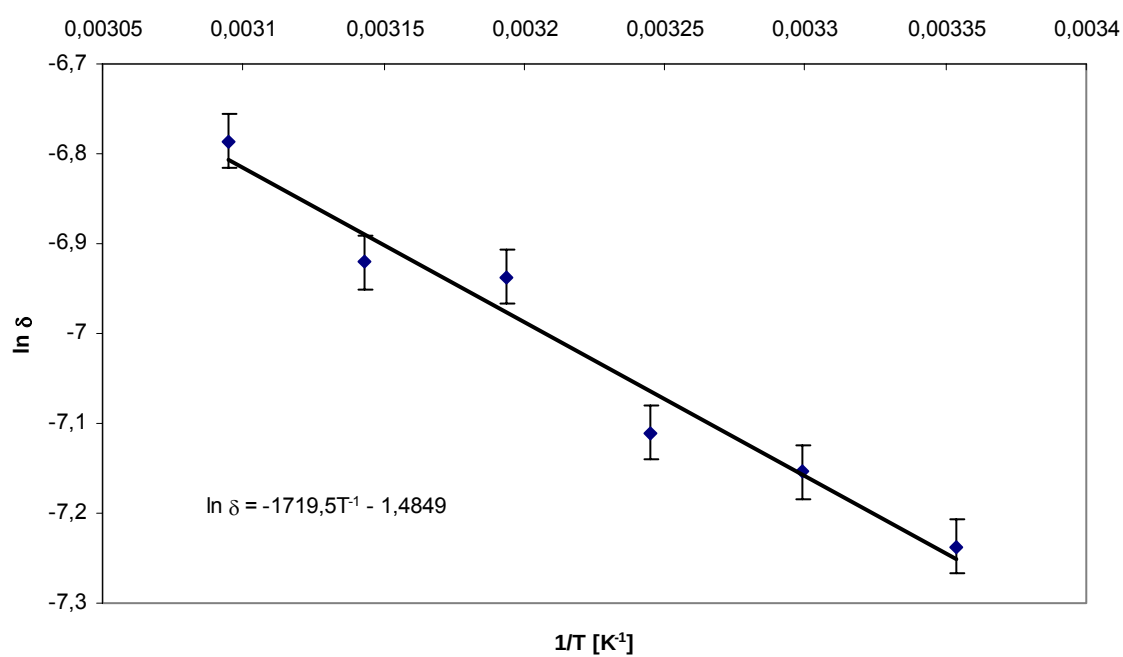
T [°C]	T [K]	1 / T [K ⁻¹]	D [m ² /s]	ln D
25	298,15	0,003354	3,92E-09	-19,3579
30	303,15	0,003299	4,36E-09	-19,2515
35	308,15	0,003245	4,41E-09	-19,2389
45	318,15	0,003143	5,46E-09	-19,0267
50	323,15	0,003095	6,10E-09	-18,9151



Graf č.30. Závislosť druhej mocniny hrúbky PNV na čase pre 3% HEC LR 250.



Graf č.31. Závislosť logaritmu difúzneho koeficientu pre jednotlivé teploty na reciprokej teplote pre 3% HEC LR 250.



Graf č.32. Závislosť logaritmu hrúbky PNV pri čase 300 s na reciprokej teplote pre 3% HEC LR 250.

Tabuľka č.XXII. . Hrúbka PNV pre 3% HEC LR 250 pre teploty 25-35 °C.

$T = 25^{\circ}\text{C}$			$T = 30^{\circ}\text{C}$			$T = 35^{\circ}\text{C}$		
t (s)	δ (m)	δ^2 (m ²)	t (s)	δ (m)	δ^2 (m ²)	t (s)	δ (m)	δ^2 (m ²)
30	0,00030	9,00E-08	30	0,00030	9,00E-08	30	0,00035	1,23E-07
59	0,00035	1,23E-07	60	0,00035	1,23E-07	61	0,00040	1,60E-07
88	0,00040	1,60E-07	90	0,00042	1,76E-07	90	0,00045	2,03E-07
119	0,00045	2,03E-07	119	0,00050	2,50E-07	120	0,00050	2,50E-07
150	0,00050	2,50E-07	149	0,00055	3,03E-07	151	0,00055	3,03E-07
180	0,00055	3,03E-07	179	0,00060	3,60E-07	181	0,00065	4,23E-07

Tabuľka č. XXIII. Hrúbka PNV pre 3% HEC LR 250 pre teploty 40-50 °C.

$T = 40^{\circ}\text{C}$			$T = 45^{\circ}\text{C}$			$T = 50^{\circ}\text{C}$		
30	0,00040	1,60E-07	30	0,00040	1,60E-07	30	0,00050	2,50E-07
61	0,00045	2,03E-07	61	0,00045	2,03E-07	58	0,00055	3,03E-07
90	0,00050	2,50E-07	92	0,00050	2,50E-07	88	0,00060	3,60E-07
118	0,00060	3,60E-07	121	0,00060	3,60E-07	118	0,00070	4,90E-07
151	0,00070	4,90E-07	152	0,00070	4,90E-07	148	0,00080	6,40E-07
30	0,00040	1,60E-07	30	0,00040	1,60E-07	30	0,00050	2,50E-07

Tabuľka č.XXIV. Hrúbka PNV vypočítaná z rovníc lineárnej regresie pri 300 s pre 3%HEC LR 250.

δ (m)	$\ln \delta$	T (°C)	T (K)	1/T (1/K)
7,19E-04	-7,23709	25	298,15	0,003354
7,82E-04	-7,15353	30	303,15	0,003299
8,17E-04	-7,11036	35	308,15	0,003245
9,71E-04	-6,93688	40	313,15	0,003193
9,88E-04	-6,92013	45	318,15	0,003143
1,13E-03	-6,78642	50	323,15	0,003095

Tabuľka č.XXV. Difúzny koeficient vypočítaný z rovníc lineárnej regresie pre 3%HEC LR 250.

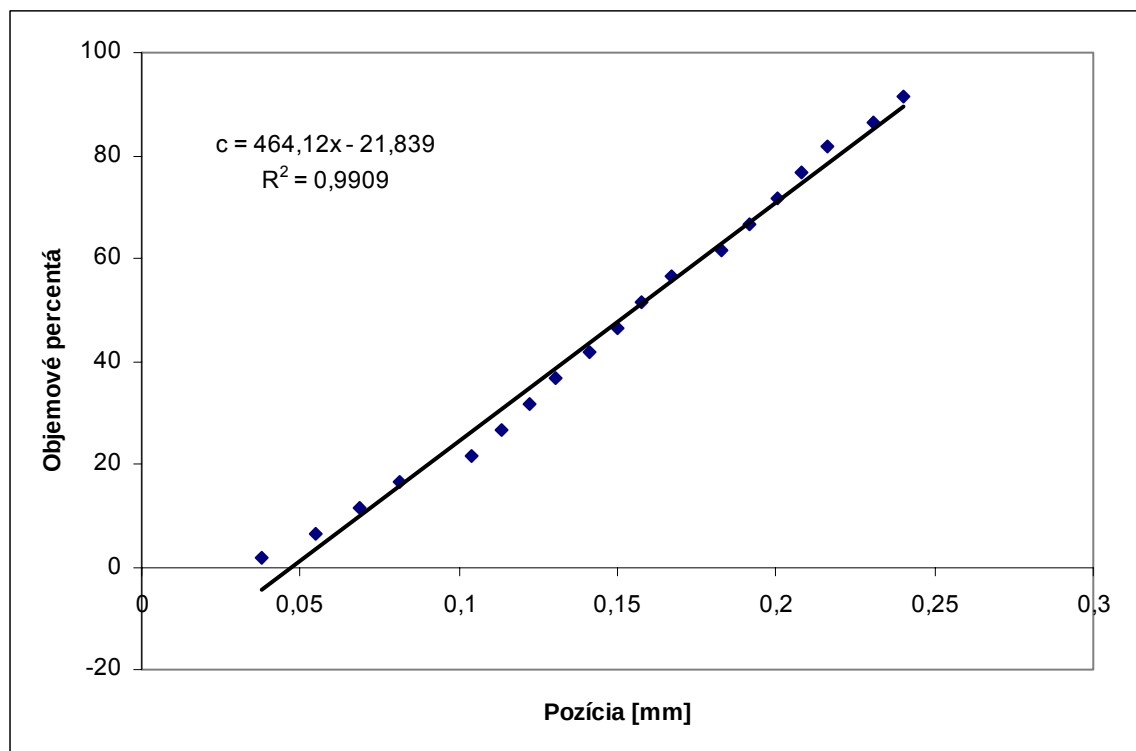
T [°C]	T [K]	1 / T [K ⁻¹]	D [m ² /s]	$\ln D$
25	298,15	0,003354	8,63E-10	-20,8712
30	303,15	0,003299	1,02E-09	-20,704
35	308,15	0,003245	1,11E-09	-20,6176
40	313,15	0,003193	1,57E-09	-20,2706
45	318,15	0,003143	1,63E-09	-20,2371
50	323,15	0,003095	2,12E-09	-19,9697

Tabuľka č.XXVI. Hodnoty odčítané z lineárnych regresíí predchádzajúcich grafov.

	$\ln \delta_0$	$A_{\delta,s}$ [kg.K/mol]	R. $A_{\delta,s}$ [J/mol]	$\ln D_0$	$\Delta H_{D,S}/R$ [kg.K/mol]	$\Delta H_{D,S}$ [J/mol]
OC 5%	-1,9371	2764,1	22981	-2,5176	5529,8	45975
OC 10%	-0,2801	2087,8	17358	-4,7919	4175,9	34718
OC 15%	-3,1377	992,81	8254,2	-12,672	1985,6	16508
OC 20%	-3,7066	828,65	6889,4	-13,795	1661,9	13817
3% HEC	-1,4849	1719,5	14296	-9,3655	3439,3	28594

Tabuľka č.XXVII. Vnútorne tlaky.

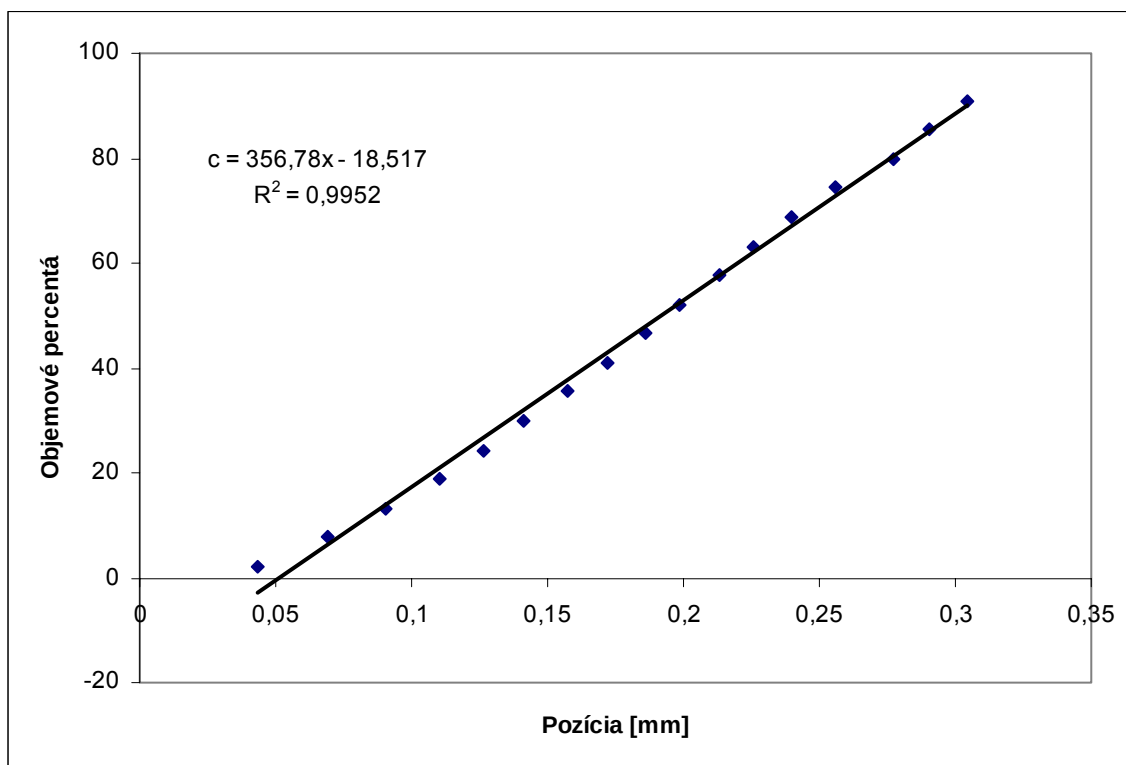
	ΔH_s [kJ/mol]	p [MPa]	p [atm]
OC 5%	22,994	1276,7	12600
OC 10%	17,360	964,33	9517,2
OC15%	8,2541	458,57	4525,7
OC 20%	6,9276	382,74	3777,4
HEC LR	14,298	794,22	7838,3



Graf č.33. Koncentračné rozdelenie v PNV v závislosti na pozícii pretnutí pre 5% OC + 95 % HEC v čase 67 s od zaliatia vzorky vodou.

Tabuľka č.XXVIII. Pozície, indexy lomov, objemové percentá pre jednotlivé pretnutia v čase 67 s.

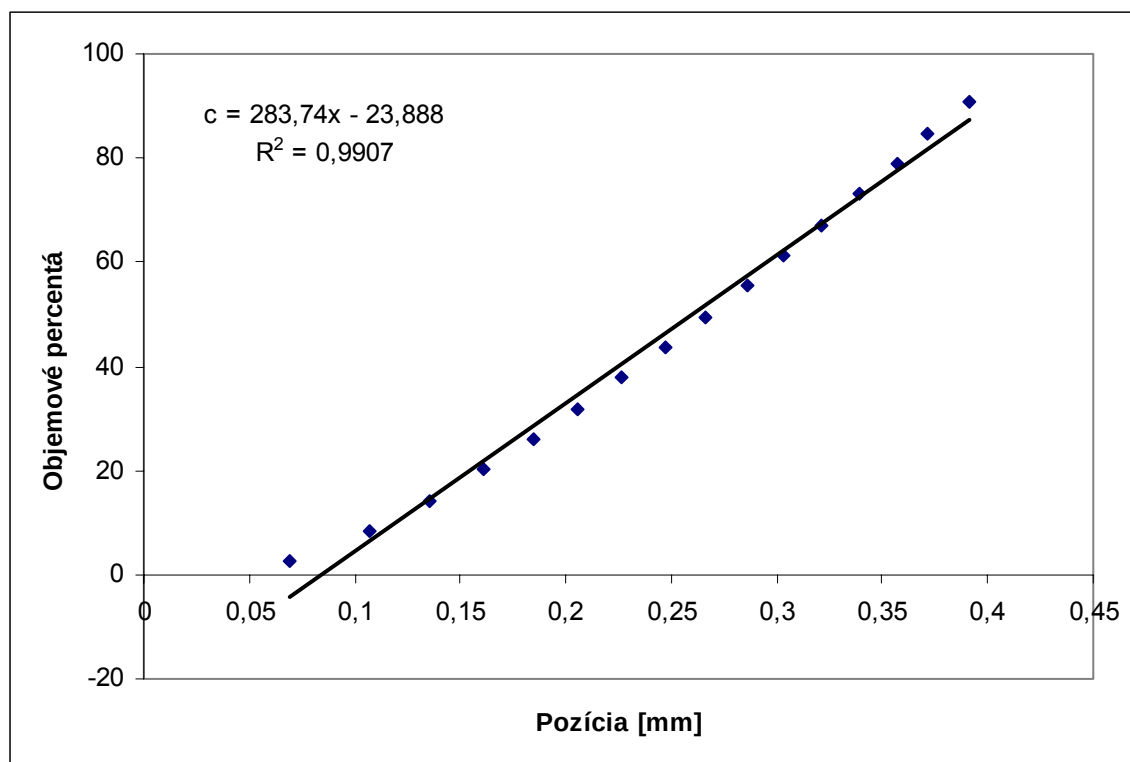
No.Crs.	Pos. [pixely]	n	Pos.-Pos0 [pixely]	Real.Pos [mm]	Objemové percentá
19	465,7500	1,337	28,54597	0,037809	1,571429
18	478,7710	1,344	41,56694	0,055056	6,571429
17	489,2879	1,351	52,08387	0,068985	11,57143
16	498,8032	1,358	61,59919	0,081588	16,57143
15	515,8306	1,365	78,62661	0,104141	21,57143
14	522,8419	1,372	85,63790	0,113428	26,57143
13	529,3524	1,379	92,14839	0,122051	31,57143
12	535,8629	1,386	98,65887	0,130674	36,57143
11	543,8758	1,393	106,6718	0,141287	41,57143
10	550,3863	1,400	113,1823	0,149910	46,57143
9	556,3960	1,407	119,1919	0,157870	51,57143
8	563,4073	1,414	126,2032	0,167157	56,57143
7	575,4266	1,421	138,2226	0,183076	61,57143
6	581,9371	1,428	144,7331	0,191699	66,57143
5	588,4476	1,435	151,2435	0,200323	71,57143
4	594,4573	1,442	157,2532	0,208282	76,57143
3	600,4669	1,449	163,2629	0,216242	81,57143
2	611,4847	1,456	174,2806	0,230835	86,57143
1	618,4960	1,463	181,2919	0,240122	91,57143



Graf č.34. Koncentračné rozdelenie v PNV v závislosti na pozícii pretnutí pre 5% OC + 95 % HEC v čase 114 s od zaliatia vzorky vodou.

Tabuľka č.XXIX. Pozície, indexy lomov, objemové percentá pre jednotlivé pretnutia v čase 114 s.

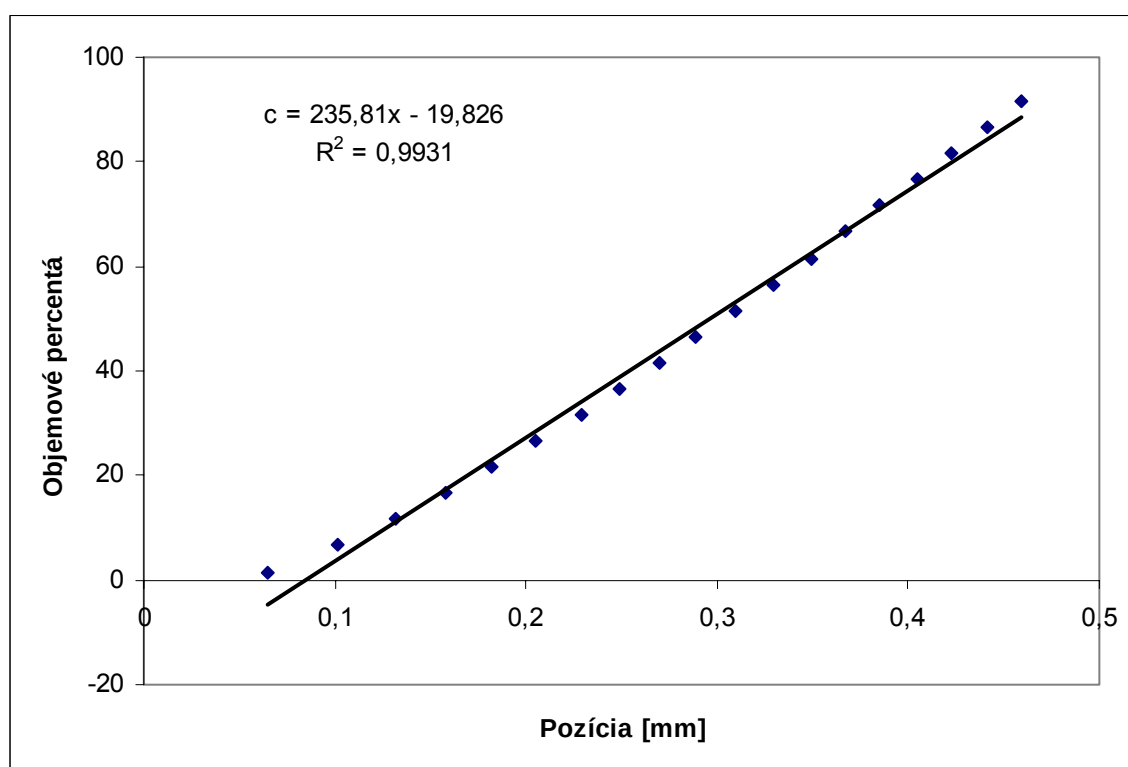
No.Crs.	Pos. [pixely]	n	Pos.-Pos0 [pixely]	Real.Pos [mm]	Objemové percentá
17	469,3790	1,337778	32,91048	0,04359	2,127143
16	488,8016	1,345556	52,33307	0,069315	7,682857
15	504,9871	1,353333	68,51855	0,090753	13,23786
14	519,5540	1,361111	83,08548	0,110047	18,79357
13	531,9629	1,368889	95,49436	0,126483	24,34929
12	543,2927	1,376667	106,8242	0,141489	29,90500
11	555,1621	1,384444	118,6935	0,157210	35,46000
10	566,4919	1,392222	130,0234	0,172216	41,01571
9	576,7427	1,400000	140,2742	0,185794	46,57143
8	586,4540	1,407778	149,9855	0,198656	52,12714
7	597,2444	1,415556	160,7758	0,212948	57,68286
6	606,9556	1,423333	170,4871	0,225811	63,23786
5	617,2065	1,431111	180,7379	0,239388	68,79357
4	629,6153	1,438889	193,1468	0,255824	74,34929
3	645,8008	1,446667	209,3323	0,277261	79,90500
2	655,5121	1,454444	219,0435	0,290124	85,46000
1	666,3024	1,462222	229,8339	0,304416	91,01571



Graf č.35. Koncentračné rozdelenie v PNV v závislosti na na pozícii pretnutí pre 5% OC + 95 % HEC v čase 173 s od zaliatia vzorky vodou.

Tabuľka č.XXX. Pozície, indexy lomov, objemové percentá pre jednotlivé pretnutia v čase 173 s.

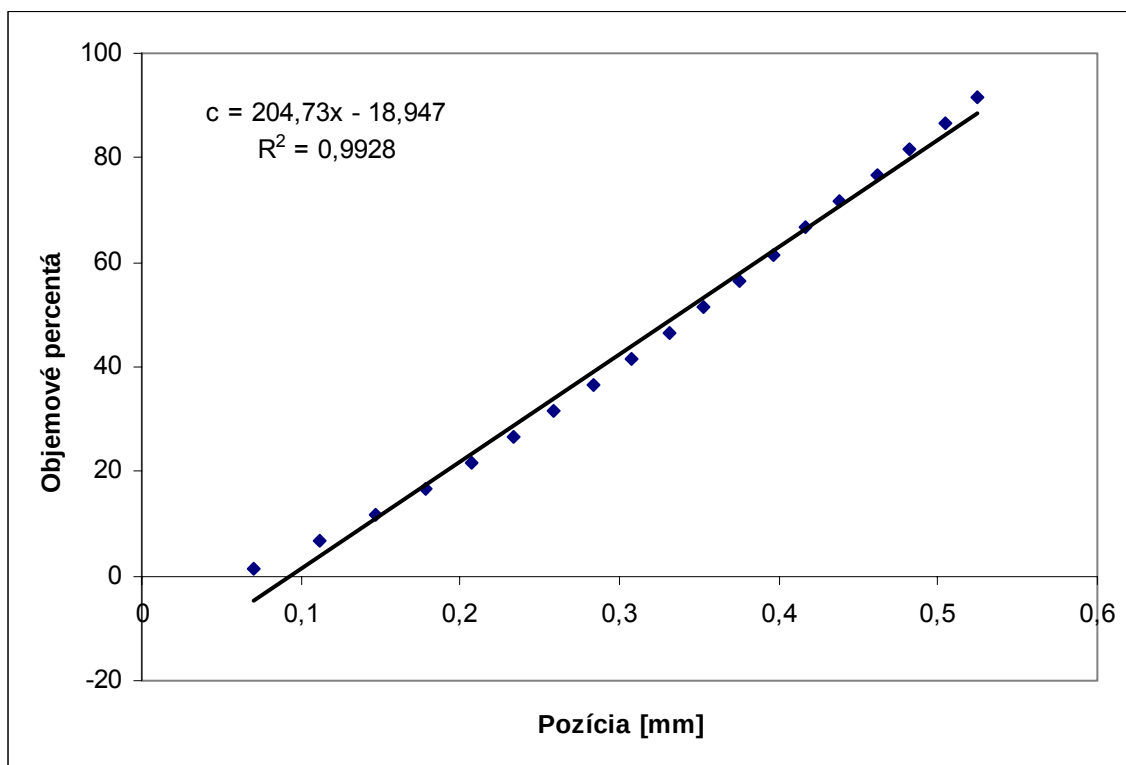
No.Crs.	Pos. [pixely]	n	Pos.-Pos0 [pixely]	Real.Pos [mm]	Objemové percentá
16	469,4419	1,338235	52,54516	0,069596	2,453571
15	497,7355	1,346471	80,83871	0,107071	8,336429
14	519,1000	1,354706	102,2032	0,135369	14,21857
13	538,1548	1,362941	121,2581	0,160607	20,10071
12	556,0548	1,371176	139,1581	0,184315	25,98286
11	572,2226	1,379412	155,3258	0,205730	31,86571
10	587,8129	1,387647	170,9161	0,226379	37,74786
9	603,4032	1,395882	186,5065	0,247028	43,63000
8	617,8387	1,404118	200,9419	0,266148	49,51286
7	632,8516	1,412353	215,9548	0,286033	55,39500
6	646,1323	1,420588	229,2355	0,303623	61,27714
5	659,4129	1,428824	242,5161	0,321213	67,16000
4	673,2710	1,437059	256,3742	0,339568	73,04214
3	686,5516	1,445294	269,6548	0,357159	78,92429
2	697,5226	1,453529	280,6258	0,371690	84,80643
1	712,5355	1,461765	295,6387	0,391574	90,68929



Graf č.36. Koncentračné rozdelenie v PNV v závislosti na pozícii pretnutí pre 5% OC + 95 % HEC v čase 212 s od zaliatia vzorky vodou.

Tabuľka č.XXXI. Pozície, indexy lomov, objemové percentá pre jednotlivé pretnutia v čase 212 s.

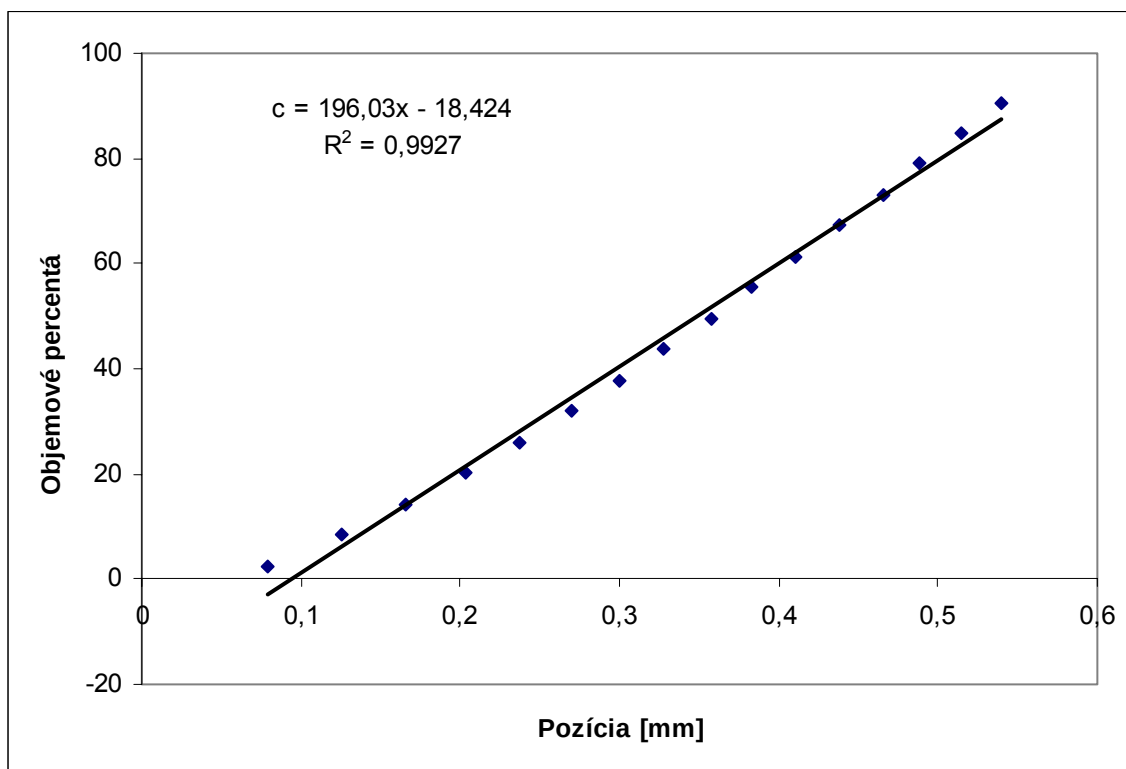
No.Crs.	Pos. [pixely]	n	Pos.-Pos0 [pixely]	Real.Pos [mm]	Objemové percentá
19	377,30	1,337	48,950	0,064834	1,571429
18	404,80	1,344	76,450	0,101258	6,571429
17	427,90	1,351	99,550	0,131854	11,57143
16	447,70	1,358	119,35	0,158079	16,57143
15	465,85	1,365	137,50	0,182119	21,57143
14	483,45	1,372	155,10	0,205430	26,57143
13	501,60	1,379	173,25	0,229470	31,57143
12	516,45	1,386	188,10	0,249139	36,57143
11	532,40	1,393	204,05	0,270265	41,57143
10	546,70	1,400	218,35	0,289205	46,57143
9	562,10	1,407	233,75	0,309603	51,57143
8	577,50	1,414	249,15	0,330000	56,57143
7	591,80	1,421	263,45	0,348940	61,57143
6	605,55	1,428	277,20	0,367152	66,57143
5	619,30	1,435	290,95	0,385364	71,57143
4	633,60	1,442	305,25	0,404305	76,57143
3	647,35	1,449	319,00	0,422517	81,57143
2	661,65	1,456	333,30	0,441457	86,57143
1	674,85	1,463	346,50	0,458940	91,57143



Graf č.37. Koncentračné rozdelenie v PNV v závislosti na na pozícii pretnutí pre 5% OC + 95 % HEC v čase 269 s od zaliatia vzorky vodou.

Tabuľka č.XXXII. Pozície, indexy lomov, objemové percentá pre jednotlivé pretnutia v čase 269 s.

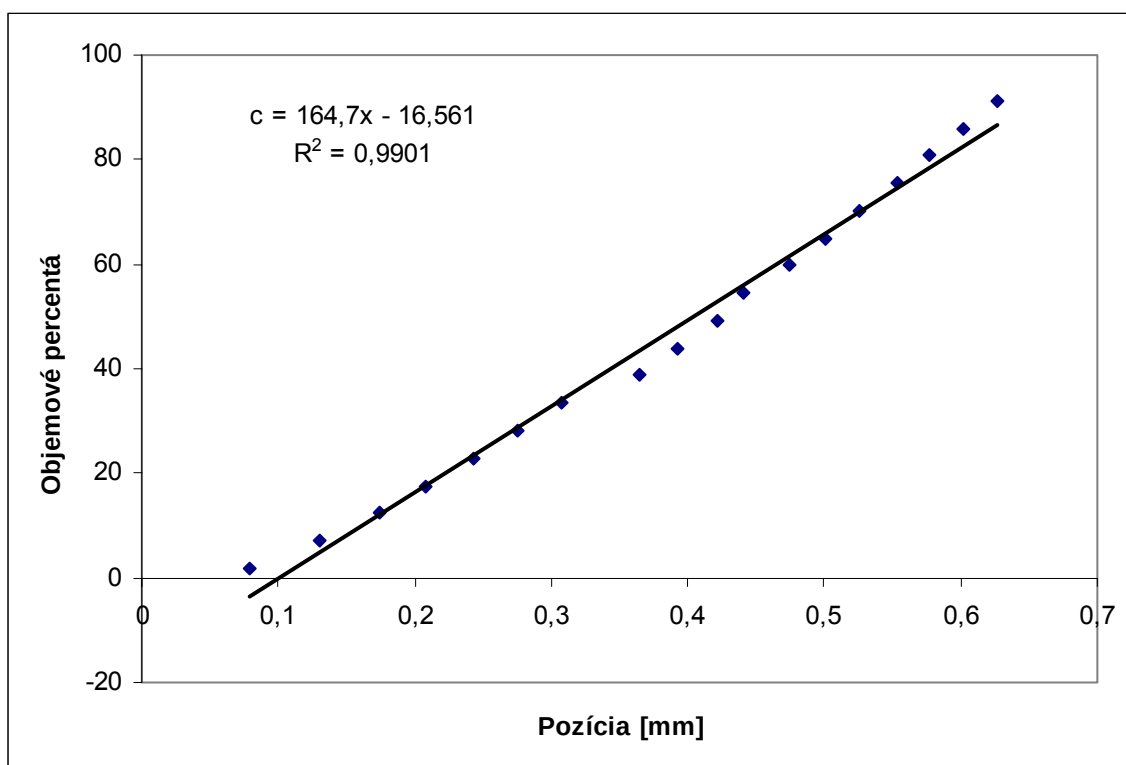
No.Crs.	Pos. [pixely]	n	Pos.-Pos0 [pixely]	Real.Pos [mm]	Objemové percentá
19	335,2548	1,337	53,10968	0,070344	1,571429
18	366,2355	1,344	84,09032	0,111378	6,571429
17	392,7903	1,351	110,6452	0,146550	11,57143
16	416,5790	1,358	134,4339	0,178058	16,57143
15	438,1548	1,365	156,0097	0,206635	21,57143
14	458,6242	1,372	176,4790	0,233747	26,57143
13	477,4339	1,379	195,2887	0,258661	31,57143
12	496,2435	1,386	214,0984	0,283574	36,57143
11	513,9468	1,393	231,8016	0,307022	41,57143
10	532,2032	1,400	250,0581	0,331203	46,57143
9	548,8000	1,407	266,6548	0,353185	51,57143
8	565,3968	1,414	283,2516	0,375168	56,57143
7	581,9935	1,421	299,8484	0,397150	61,57143
6	596,3774	1,428	314,2323	0,416202	66,57143
5	612,4210	1,435	330,2758	0,437451	71,57143
4	631,2306	1,442	349,0855	0,462365	76,57143
3	646,1677	1,449	364,0226	0,482149	81,57143
2	663,3177	1,456	381,1726	0,504864	86,57143
1	678,2548	1,463	396,1097	0,524649	91,57143



Graf č.38. Koncentračné rozdelenie v PNV v závislosti na pozícii pretnutí pre 5% OC + 95 % HEC v čase 329 s od zaliatia vzorky vodou.

Tabuľka č.XXXIII. Pozície, indexy lomov, objemové percentá pre jednotlivé pretnutia v čase 329 s.

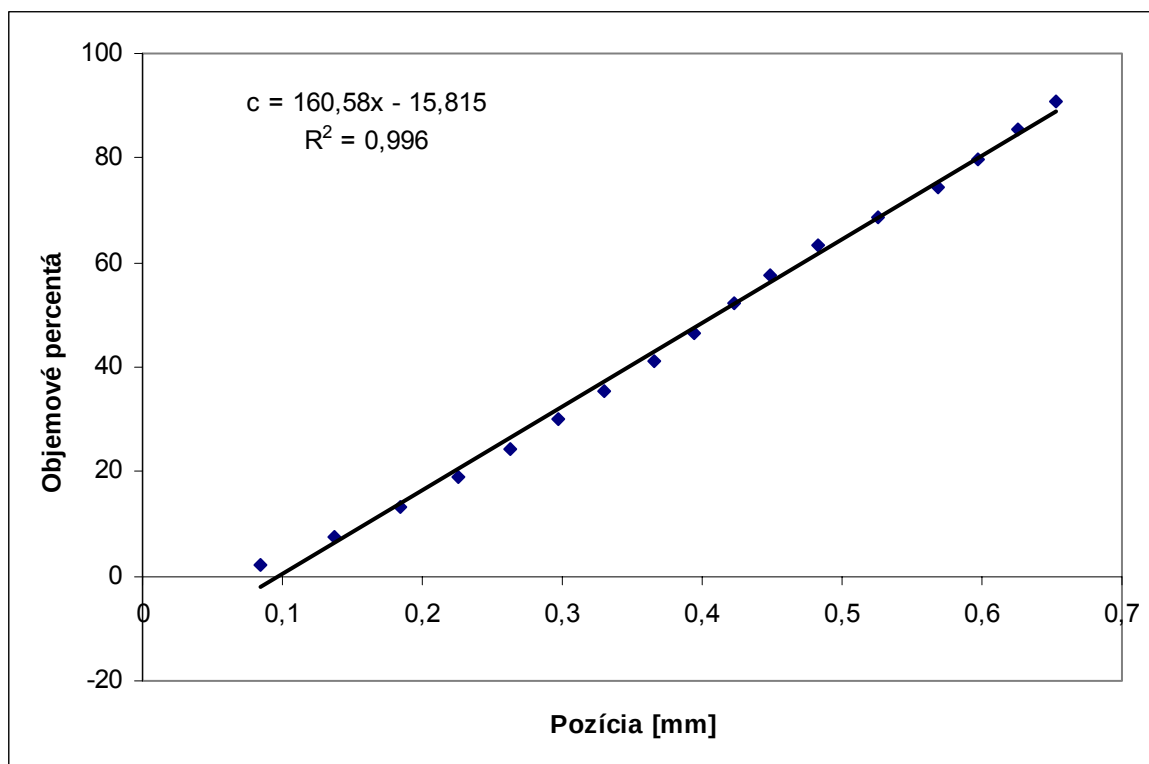
No.Crs.	Pos. [pixely]	n	Pos.-Pos0 [pixely]	Real.Pos [mm]	Objemové percentá
16	377,8798	1,338235	59,54113	0,078862	2,453571
15	412,6613	1,346471	94,32258	0,124931	8,336429
14	443,9056	1,354706	125,5669	0,166314	14,21857
13	472,2024	1,362941	153,8637	0,203793	20,10071
12	497,5516	1,371176	179,2129	0,237368	25,98286
11	521,7218	1,379412	203,3831	0,269382	31,86571
10	544,7129	1,387647	226,3742	0,299833	37,74786
9	565,9355	1,395882	247,5968	0,327943	43,63000
8	588,3371	1,404118	269,9984	0,357614	49,51286
7	607,7911	1,412353	289,4524	0,383381	55,39500
6	627,8347	1,420588	309,496	0,409928	61,27714
5	649,0573	1,428824	330,7185	0,438038	67,16000
4	669,6903	1,437059	351,3516	0,465366	73,04214
3	686,7863	1,445294	368,4476	0,488010	78,92429
2	706,8298	1,453529	388,4911	0,514558	84,80643
1	725,6944	1,461765	407,3556	0,539544	90,68929



Graf č.39. Koncentračné rozdelenie v PNV v závislosti na na pozícii pretnutí pre 5% OC + 95 % HEC v čase 404 s od zaliatia vzorky vodou.

Tabuľka č.XXXIV. Pozície, indexy lomov, objemové percentá pre jednotlivé pretnutia v čase 404 s.

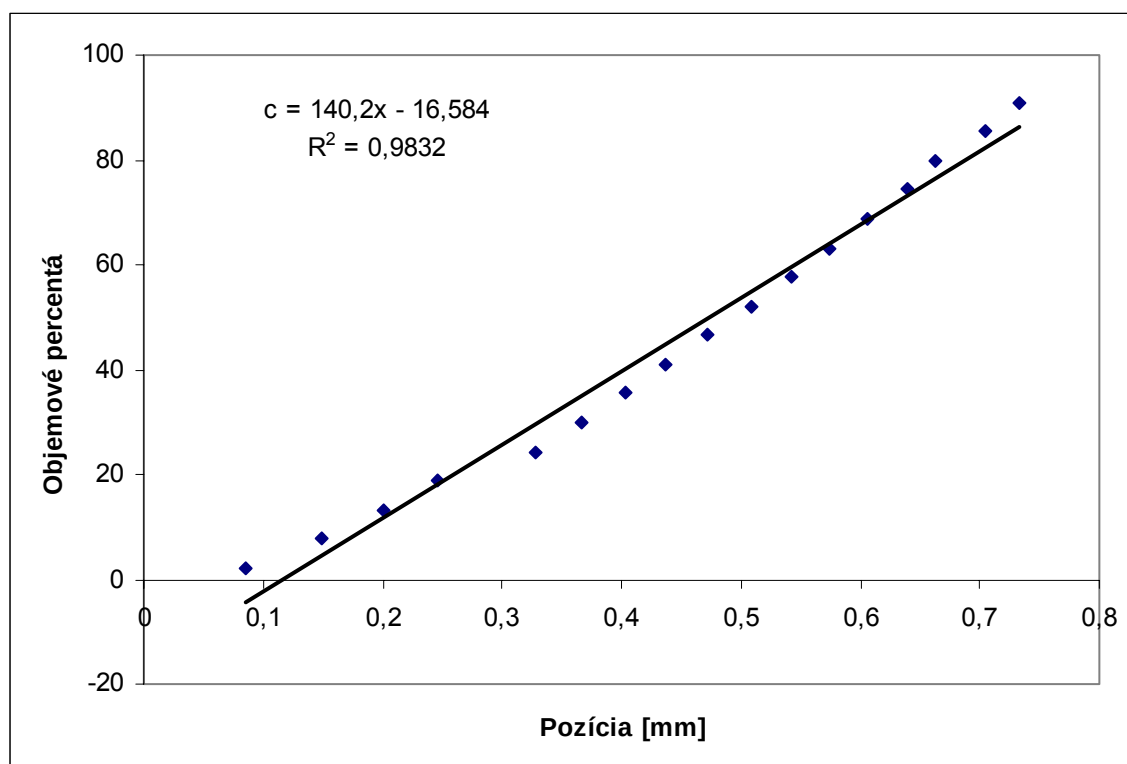
No.Crs.	Pos. [pixely]	n	Pos.-Pos0 [pixely]	Real.Pos [mm]	Objemové percenta
18	237,3968	1,337368	60,15484	0,079675	1,834286
17	275,5306	1,344737	98,28871	0,130184	7,097857
16	308,2935	1,352105	131,0516	0,173578	12,36071
15	334,6113	1,359474	157,3694	0,208436	17,62429
14	360,9290	1,366842	183,6871	0,243294	22,88714
13	385,0984	1,374211	207,8565	0,275307	28,15071
12	409,2677	1,381579	232,0258	0,307319	33,41357
11	452,7726	1,388947	275,5306	0,364941	38,67643
10	473,7194	1,396316	296,4774	0,392685	43,94000
9	495,2032	1,403684	317,9613	0,421141	49,20286
8	510,2419	1,411053	333,0000	0,441060	54,46643
7	535,4855	1,418421	358,2435	0,474495	59,72929
6	554,8210	1,425789	377,5790	0,500105	64,99214
5	574,6935	1,433158	397,4516	0,526426	70,25571
4	595,1032	1,440526	417,8613	0,553459	75,51857
3	613,3645	1,447895	436,1226	0,577646	80,78214
2	632,1629	1,455263	454,9210	0,602544	86,04500
1	650,9613	1,462632	473,7194	0,627443	91,30857



Graf č.40. Koncentračné rozdelenie v PNV v závislosti na pozícii pretnutí pre 5% OC + 95 % HEC v čase 455 s od zaliatia vzorky vodou.

Tabuľka č.XXXV. Pozície, indexy lomov, objemové percenta pre jednotlivé pretnutia v čase 455 s.

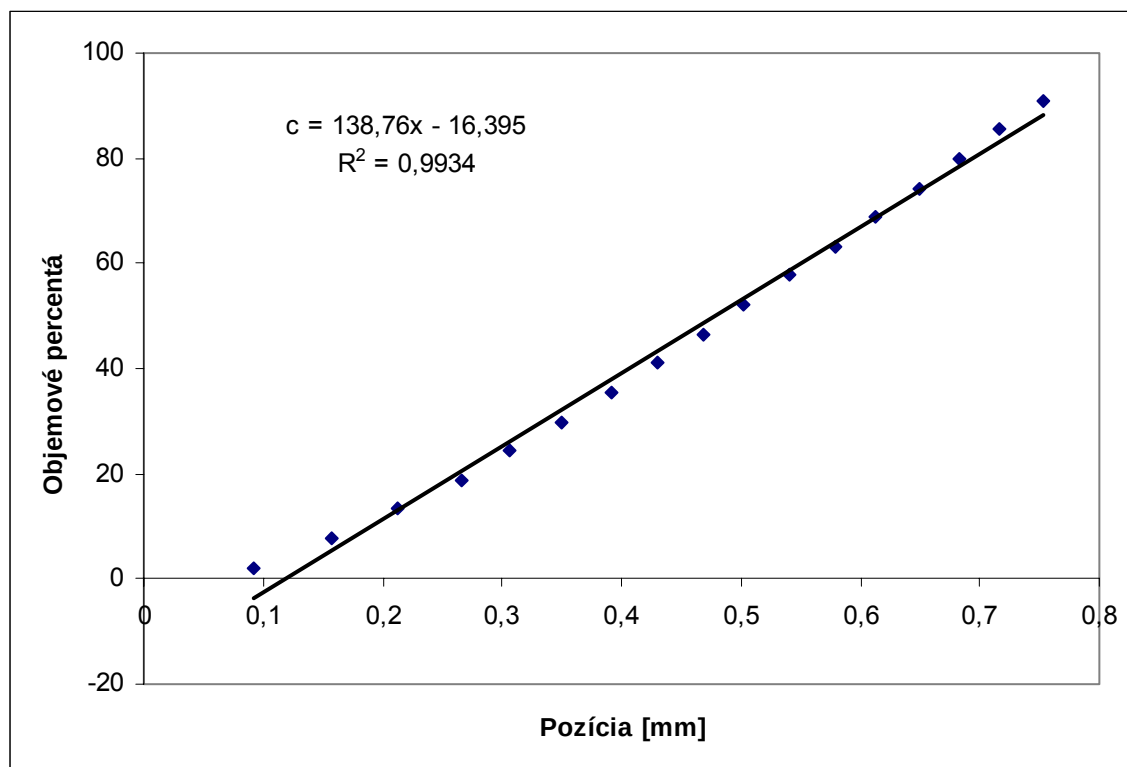
No.Crs.	Pos. [pixely]	n	Pos.-Pos0 [pixely]	Real.Pos [mm]	Objemové percentá
17	234,6435	1,337778	63,89355	0,084627	2,127143
16	274,3016	1,345556	103,5516	0,137154	7,682857
15	309,5532	1,353333	138,8032	0,183845	13,23786
14	340,9492	1,361111	170,1992	0,225429	18,79357
13	369,0403	1,368889	198,2903	0,262636	24,34929
12	395,4790	1,376667	224,7290	0,297654	29,90500
11	420,2653	1,384444	249,5153	0,330484	35,46000
10	446,7040	1,392222	275,9540	0,365502	41,01571
9	468,1855	1,400000	297,4355	0,393954	46,57143
8	490,2177	1,407778	319,4677	0,423136	52,12714
7	508,9452	1,415556	338,1952	0,447941	57,68286
6	534,8331	1,423333	364,0831	0,482229	63,23786
5	567,8815	1,431111	397,1315	0,526002	68,79357
4	600,3790	1,438889	429,6290	0,569045	74,34929
3	621,30970	1,446667	450,5597	0,596768	79,90500
2	642,79110	1,454444	472,0411	0,625220	85,46000
1	663,72180	1,462222	492,9718	0,652943	91,01571



Graf č.41. Koncentračné rozdelenie v PNV v závislosti na na pozícii pretnutí pre 5% OC + 95 % HEC v čase 529 s od zaliatia vzorky vodou.

Tabuľka č.XXXVI. Pozície, indexy lomov, objemové percentá pre jednotlivé pretnutia v čase 529 s.

No.Crs.	Pos. [pixely]	n	Pos.-Pos0 [pixely]	Real.Pos [mm]	Objemové percentá
17	226,9806	1,337778	64,85161	0,085896	2,127143
16	274,4613	1,345556	112,3323	0,148784	7,682857
15	313,2565	1,353333	151,1274	0,200169	13,23786
14	347,4194	1,361111	185,2903	0,245418	18,79357
13	409,9548	1,368889	247,8258	0,328246	24,34929
12	438,3274	1,376667	276,1984	0,365826	29,90500
11	466,7000	1,384444	304,5710	0,403405	35,46000
10	492,1774	1,392222	330,0484	0,437150	41,01571
9	518,8129	1,400000	356,6839	0,472429	46,57143
8	546,6065	1,407778	384,4774	0,509242	52,12714
7	570,9258	1,415556	408,7968	0,541453	57,68286
6	595,8242	1,423333	433,6952	0,574431	63,23786
5	619,5645	1,431111	457,4355	0,605875	68,79357
4	645,0419	1,438889	482,9129	0,639620	74,34929
3	662,4129	1,446667	500,2839	0,662628	79,90500
2	694,2597	1,454444	532,1306	0,704809	85,46000
1	715,1048	1,462222	552,9758	0,732418	91,01571



Graf č.42. Koncentračné rozdelenie v PNV v závislosti na na pozícii pretnutí pre 5% OC + 95 % HEC v čase 580 s od zaliatia vzorky vodou.

Tabuľka č.XXXVII. Pozície, indexy lomov, objemové percentá pre jednotlivé pretnutia v čase 580 s.

No.Crs.	Pos. [pixely]	n	Pos.-Pos0 [pixely]	Real.Pos [mm]	Objemové percentá
17	223,4032	1,337778	69,96048	0,092663	2,127143
16	272,7871	1,345556	119,3444	0,158072	7,682857
15	313,9403	1,353333	160,4976	0,212580	13,23786
14	353,9177	1,361111	200,4750	0,265530	18,79357
13	385,0766	1,368889	231,6339	0,306800	24,34929
12	417,4113	1,376667	263,9685	0,349627	29,90500
11	449,1581	1,384444	295,7153	0,391676	35,46000
10	478,5532	1,392222	325,1105	0,430610	41,01571
9	507,3605	1,400000	353,9177	0,468765	46,57143
8	532,0524	1,407778	378,6097	0,501470	52,12714
7	561,4476	1,415556	408,0048	0,540404	57,68286
6	590,8427	1,423333	437,4000	0,579338	63,23786
5	616,1226	1,431111	462,6798	0,612821	68,79357
4	644,3419	1,438889	490,8992	0,650198	74,34929
3	669,6218	1,446667	516,1790	0,683681	79,90500
2	694,3137	1,454444	540,8710	0,716385	85,46000
1	722,5331	1,462222	569,0903	0,753762	91,01571

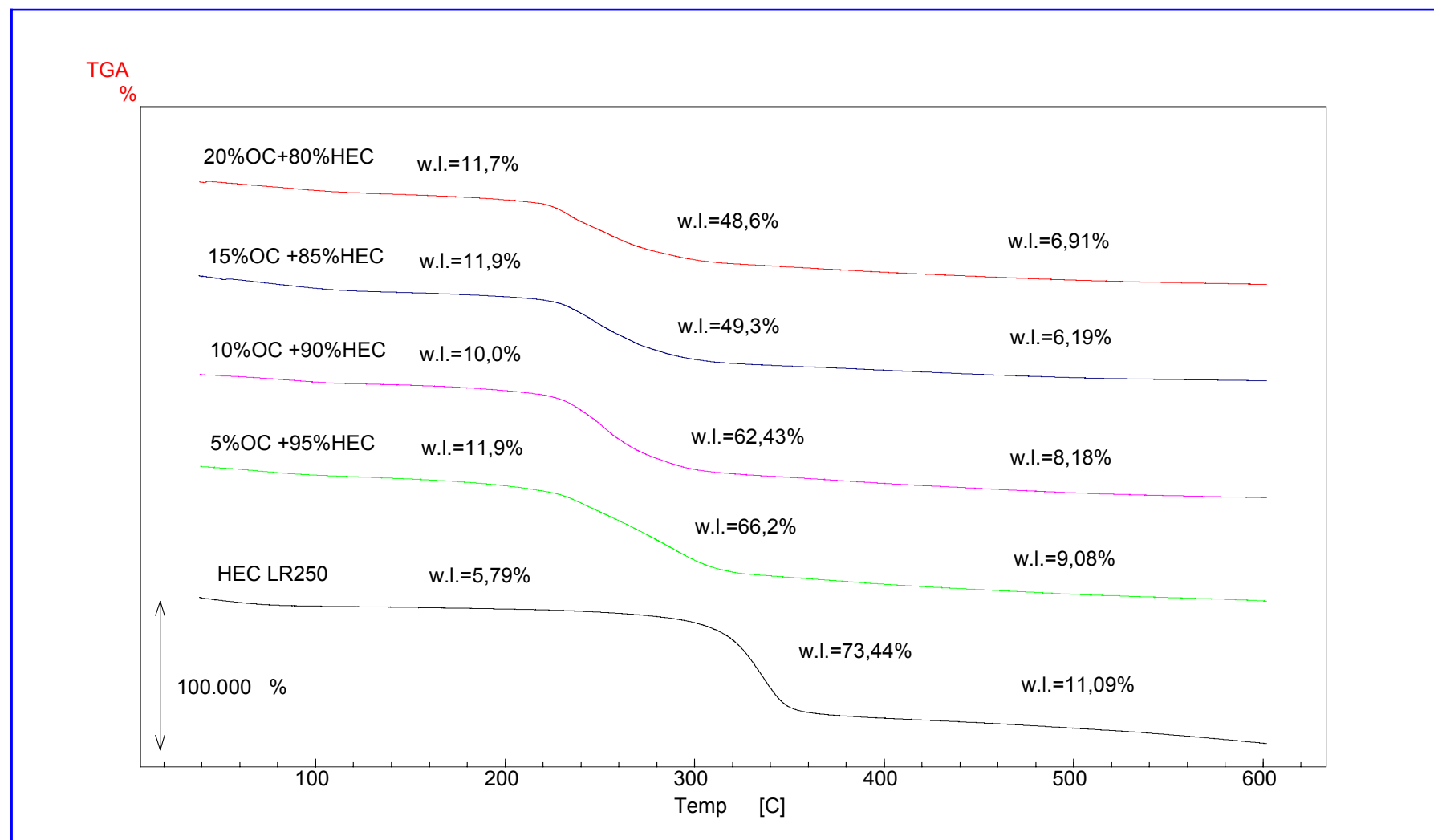
P 5. DTG a DTA analýza

Tabuľka č. XXXVIII. DTG analýza pre rôzne podiely OC v HEC.

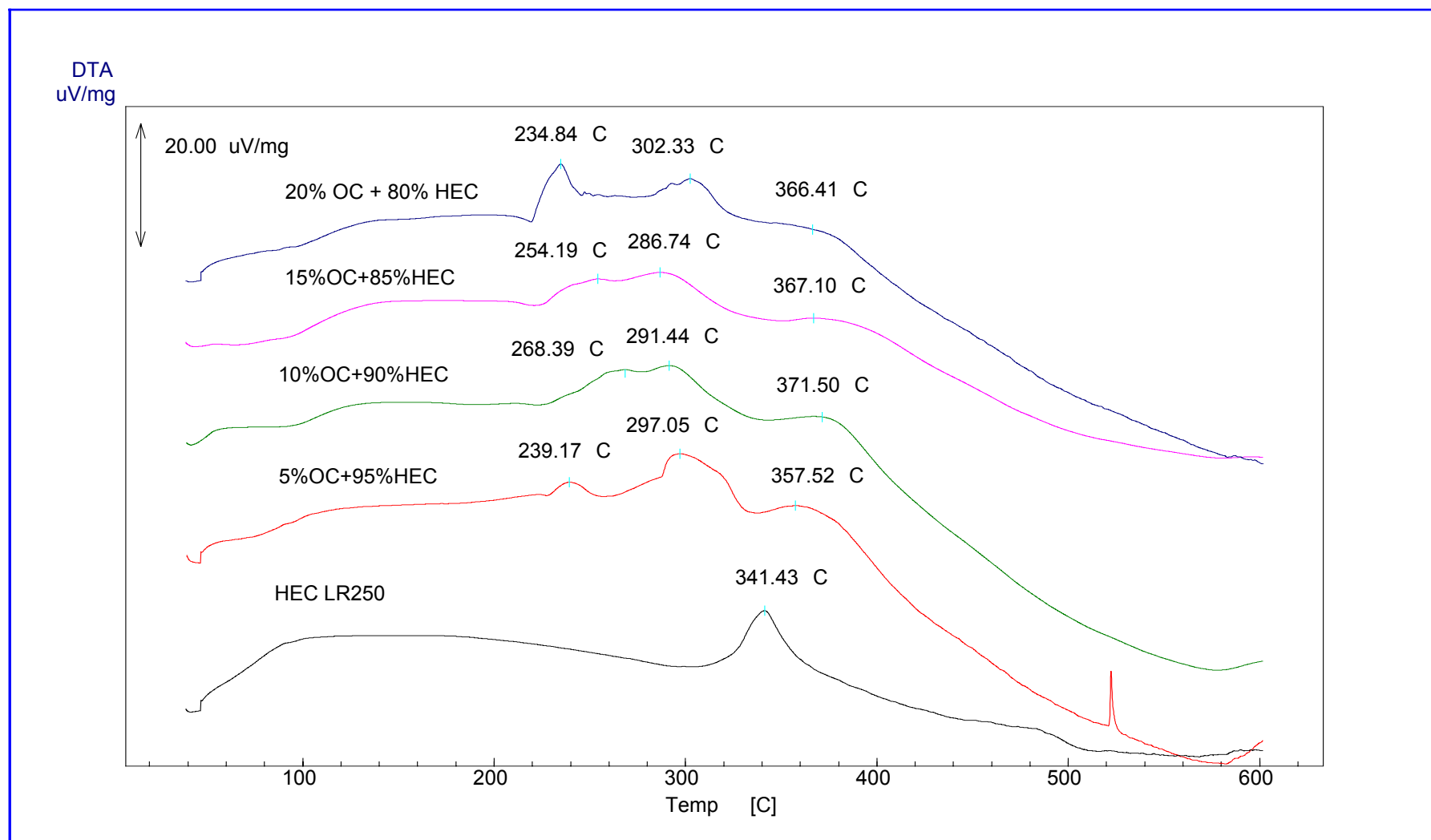
	1.w.l. [%] (50-200°C)	2.w.l. [%] (200-400°C)	3.w.l. [%] (400-550°C)	T _{max} [%]
20%OC+80%HEC	11,7	48,6	6,91	242
15%OC+85%HEC	11,9	49,3	6,19	250
10%OC+90%HEC	10,0	62,43	8,18	255
5%OC+95%HEC	11,9	66,2	9,08	265
HEC LR 250	5,79	73,44	11,09	330

Tabuľka č. XXXIX. DTA analýza pre rozne podiely OC v HEC.

	1.pík [°C]	2.pík [°C]	3.pík [°C]
20%OC+80%HEC	234,84	302,33	366,41
15%OC+85%HEC	254,19	286,74	367,10
10%OC+90%HEC	268,39	291,44	371,50
5%OC+95%HEC	239,17	297,05	357,52
HEC LR 250		341,43	



Graf č. 43. TGA analýza pre rôzne podiely OC v HEC.



Graf č. 44. DTA analýza pre rôzne podiely OC v HEC.

