



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Disertační práce

Transportní procesy v gelových soustavách

The transport processes in gel-like phases

Autor	Ing. Antonín Procházka
Obor	2808V009 Chemie a technologie materiálů
Školitel	prof. Ing. Lubomír Lapčík, Dr.Sc., Dr.h.c.
Školitel specialista	prof. Ing. Lubomír Lapčík, Ph.D.
Rok	2012

Rád bych poděkoval mému školiteli prof. Ing. Lubomíru Lapčíkovi, DrSc. Dr.h.c., za odborné vedení, cenné připomínky a inspirativní diskuzi v průběhu celého mého studia.

Poděkování patří také mému konzultantovi prof. Ing. Lubomíru Lapčíkovi, Ph.D., za konzultace a vytvoření optimálních podmínek ke studiu.

Antonín Procházka

Klíčová slova:

celulózové deriváty (hydroxyethylcelulóza, karboxymethylcelulóza), transportní vlastnosti (viskozitní tok, difúze), samo-organizace makromolekul - Bénardovy buňky, rozpouštění polymerů

Key words:

cellulose derivatives (hydroxyethyl cellulose, carboxymethyl cellulose), transport properties (viscosity flow, diffusion), self-organization of macromolecules - Bénard cells, dissolution of polymers

Plná verze disertační práce bude dostupná v Ústřední knihovně UTB ve Zlíně a odborné veřejnosti v předepsaném čase.

Teze disertační práce jsou v elektronické podobě dostupné na www.utb.cz.

ISBN 978-80-.....

ABSTRAKT

Transportní procesy roztoků a gelových soustav na bázi celulózových derivátů ve statickém uspořádání experimentů se odlišují od těch konaných v dynamickém prostředí, kde je současně aplikován účinek vnější síly resp. hydrodynamického tlaku. Obsahem této dizertace je taktéž studium účinku odstředivé síly na tok hmoty v rovině rotujícího disku Si v zařízení pro tento případ zvlášť zkonstruovaném. Při jeho konstrukci byl zvláštní důraz kladen na dosažení rotačního pohybu bez vibračních pohybů a přísně planoparalelní uložení disku.

Transportní procesy v gelových soustavách, respektive sedimentace těchto soustav, při působení rotačního pole, jsou experimentálně studovány s cílem zjistit samoorganizaci vzniklých struktur derivátů celulózy (HEC – hydroxyetylcelulóza, CMC – karboxymethylcelulóza) ve formě tenkých repetitivních zobrazení. Dále jsou studovány reologické vlastnosti, distribuce částic a analýza pomocí mikroskopických metod, u vodných roztoků HEC a CMC s obsahem disperzních částic WS_2 , Cu, ZnO, Fe_2O_3 , schopných fotokatalytické aktivity v tenkých vrstvách polymerů.

Transport processes gel solutions and systems-based cellulosic derivatives in a static arrangement of experiments differ from those held in an environment where it is currently applied to the effect of external forces. Therefore, the contents of this dissertation is also studying the effect of centrifugal forces on the mass flow in the plane of the rotating disk equipment for Si in this case specifically constructed. When its construction was a special emphasis on achieving rotational motion without vibration and strictly plane-parallel disk storage.

The transport processes in gel-like phases – the sedimentation in these systems under internal pressure of external field are experimentally documented. This work is also aimed for self - organisation (Bénard – Marangoni convection) description and study of incurred cellulose derivate structures (HEC – Hydroxyethylcellulose, CMC – Carboxymethylcellulose) in thin film form. Next were studied the reological behavior and have been made the analysis of water soluble HEC and CMC derivatives with dispersed WS_2 , Cu, ZnO, Fe_2O_3 . It was constructed the machine for this purpose. This machine with original concept is based on rotational disc principle.

Obsah

ABSTRAKT	5
SEZNAM OBRÁZKŮ	8
SEZNAM ZKRATEK	9
1. SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	12
1.1. Přírodní polymery - celulóza	13
1.1.1. Polysacharidy	13
1.1.2. Celulóza	14
1.1.2.1. Rozpouštědla celulozy	14
1.1.2.2. Deriváty celulózy	15
1.2. Gely	17
1.2.1. Rozdělení gelů	17
1.2.2. Reverzibilní gely	18
1.2.3. Fyzikálně síťované gely	18
1.2.4. Kovalentně síťované gely	19
1.2.5. Vliv podmínek na průběh gelace roztoků vysokomolekulárních látek	20
1.2.6. Botnání reverzibilních xerogelů	21
1.2.7. Ireverzibilní gely	22
1.2.8. Vlastnosti gelů	22
1.3. Dynamické vlastnosti disperzních soustav	24
1.4. Difuze a viskozita	25
1.5. Newtonovské a nenevtonovské kapaliny	28
1.5.1. Newtonovské kapaliny	28
1.5.2. Nenevtonovské kapaliny	30
1.6. Sdílení tepla [28]	34
1.6.1. Podmínky sdílení tepla	34
1.6.2. Sdílení tepla vedením	35
1.7. Bénardova - Marangoniho konvekce	37
1.8. Rozpouštění polymerů	40
1.8.1. Rychlost rozpouštění polymerů	40
1.8.2. Závislost rychlosti rozpouštění polymerů na teplotě	42
1.8.3. Rychlost rozpouštění jako funkce molekulové hmotnosti	42

1.8.4.Měřicí aparatura	43
1.8.5.Numerické zpracování kinetické křivky rozpouštění	44
1.9. Spin coating [51]	48
1.9.1.Postup při aplikaci	48
2. CÍL PRÁCE	50
3. ZVOLENÉ METODY ZPRACOVÁNÍ.....	51
3.1. Studium samoorganizačních struktur	51
3.1.1.Rotační disk.....	51
3.1.2.Použité nástroje a roztoky	52
3.1.3.Centrifugace	52
3.1.4.Rotační ponorná viskozimetrie	53
3.1.5. Ubbelohdeho viskozimetr	54
4. VYBRANÉ VÝSLEDKY STUDIA.....	55
4.1. Studium samoorganizačních struktur v rotačním poli	55
4.1.1. Disperze WS ₂ v CMC	55
4.1.2. Aplikace roztoku HEC v ethanolu na křemíkové destičky	56
PŘÍLOHY	59
5. PŘÍNOS PRO VĚDU A PRAXI	127
6. ZÁVĚR	129
LITERATURA.....	132
SEZNAM PUBLIKACÍ AUTORA	136
CURRICULUM VITAE	138

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr.1 Síťovitá struktura vysokomolekulárních gelů</i>	19
<i>Obr.2 Kovalentně síťované gely [12].</i>	20
<i>Obr.3 Brownův stochastický pohyb</i>	25
<i>Obr.4 Rychlostní profil toku v kapalině mezi nepohyblivou a pohybující se deskou.</i>	28
<i>Obr.5 Toková a viskózní křivka newtonovské kapaliny</i>	29
<i>Obr.6 Vliv toku na uspořádání částic v neneutonské kapalině[22, 23]</i>	31
<i>Obr.7 Tokové a viskozitní charakteristiky některých neneutonských kapalin</i>	31
<i>Obr.8 Toková a viskozitní křivka strukturně viskózní kapaliny [22, 23]</i>	31
<i>Obr.9 Charakteristické křivky tixotropní kapaliny [22, 23]</i>	33
<i>Obr. 10 Princip Rayleigh-Bénardova konvektivního proudění ve vrstvě kapaliny uzavřené mezi dvěma vodivými deskami [42].</i>	37
<i>Obr. 11 Princip transportu částic (hmoty) vedoucí ke vzniku Bénardových buněk v případě Bénard-Marangoniho konvekce. kde kapalina samoorganizovaně proudí v důsledku změny povrchového napětí od středu hexagonální buňky na rozhraní buněk s nejnižší teplotou (nejvyšším povrchovým napětím) [42]</i>	38
<i>Obr. 12. Měřicí aparatura</i>	43
<i>Obr. 13. Základní parametry kinetické křivky</i>	44
<i>Obr. 14. Přehled veličin, jednotek a chyb – kinematické a termodynamické parametry</i>	47
<i>Obr. 15. Rotační nanášení – metoda spin coating</i>	49
<i>Obr. 16. Přístroj pro studium tenkých filmů – vlastní konstrukce. Princip přístroje – rotující disk poháněný elektromotorem s možností změny otáček.</i>	51
<i>Obr. 17. Rotační viskozimetr ViscoTester VT6L</i>	53
<i>Obr. 18. Ubbelohdeho viskozimetr</i>	54
<i>Obr. 19. Disperze WS₂ v CMC aplikovaná na Si destičce</i>	55
<i>Obr. 20. HEC v ethanolu</i>	56

SEZNAM ZKRATEK

a	teplotní vodivost
B_t	lineární pohyblivost částice ve viskózním prostředí
B_r	hodnota rotační difúzní mobility
c_p	měrné teplo, měrná tepelná kapacita při konstantním tlaku
c	koncentrace
\bar{D}	střední difuzní koeficient
f_c	funkce hustoty koncentrace
ΔH	hodnota aktivační entalpie
\vec{i}	jednotkový vektor
\vec{j}	jednotkový vektor
\vec{k}	jednotkový vektor
J	místní tok rozpouštědla
k_b	tepelná energie
l	délka
M	molekulová hmotnost
Ma	hodnota Marangoniho čísla
m	hmotnost
p	tlak
Q	množství tepla
\vec{q}	vektor hustoty toku tepla
q	plošná hustota tepelného toku na povrchu tělesa

r_x	poloměr vzorku
Ra	hodnota Rayleigho čísla
$RA_{\delta,d}$	aktivační objemová práce
$RA_{\delta,s}$	aktivační objemová práce
ΔS	hodnota aktivační entropie
S	plocha vzorku
T	absolutní teplota
V	objem
t	teplota
Δt	rozdíl teplot
\bar{x}	aritmetický průměr
Δx	rozdíl vzdáleností
x	souřadnice délky
y	souřadnice délky
z	souřadnice délky
α	koeficient přestupu tepla
δ	tloušťka nabobtnalé vrstvičky
ε	koeficient kritické hodnoty
ϕ	průměr
η	dynamická viskozita
ν	kinematická viskozita
λ	tepelná vodivost
π	Eulerovo číslo

ρ	hustota
τ	čas
φ	objemový zlomek rozpoštedla
∇	diferenciální operátor
∇T	gradient teploty
u_{oc}	rychlost rozpouštění

1. SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

Zabezpečení dostatku energie pro lidstvo je dominantní úlohou současnosti jak pro regionální střeoevropskou komunitu, tak i z hlediska celosvětového. Odborné kruhy se shodují v předpokladu, že nejekonomičtějším řešením tohoto problému je racionalizace (zejména celkového snížení) využití přírodního energetického potenciálu (těžby a zpracování) jako celku [1,2,3].

Globální situace z celosvětového hlediska není uspokojivá. Šest set generací lidské populace vystačilo s jednoduchými zdroji energie až do poloviny devatenáctého století následného rozvoje průmyslu. Nadměrná spotřeba a nárůst počtu obyvatelstva způsobily, že posledních šest generací lidského společenství spotřebovalo téměř 40% celosvětových zásob energie. To je důvodem nutné intenzifikace vývoje systému přímého využití sluneční energie a komplexního využití fytomasy [4, 5, 6]. Ideálním palivem budoucnosti se jeví vodík [7, 8], kterého spalováním vzniká neutrální H₂O, přičemž tepelný, resp. energetický efekt procesu je jeden z nejvyšších.

Ekologické problémy spojené s produkcí a aplikací syntetických polymerů a zřetelně se zkracující časový limit dostupnosti jejich základní suroviny – ropy a zemního plynu – vede ke zvýšené pozornosti k periodicky obnovitelným zdrojům, tj. zejména fytomase.

Odhaduje se, že roční produkce fytomasy se pohybuje okolo 180 miliard tun. Z tohoto obrovského množství se přibližně 1% zpracovává jako konstrukční a vláknitý materiál a 1% se využívá v potravinářském průmyslu [2].

Využití dřevní hmoty jako chemické suroviny pro produkci průmyslových pomocných prostředků je nedostatečné. Proto jsme se v naší práci soustředili na studium roztokových vlastností derivátů celulózy s přihlédnutím k předcházejícím pracím zejména bratislavské Chemické fakulty STU, zakončenými patenty a realizacemi v průmyslu papírenském, polygrafickém a obalové technice, spojenými s vysokým ekonomickým efektem (tisková deska „Alox“, vlhčící roztok „Solute 15“ pro ofset, čistící prostředky ofsetových válců Alpur 03 a Alpur 06, ochranný roztok pro zarážku ofsetových strojů, polymerní roztok pro stabilizace makroparticulárního SiC pro řezání polovodičových ingotů Si, extrémně tvrdých keramik a jiných materiálů a celá řada PPP pro textilní aplikace).

Uvedené realizované výsledky a připravované další jsou smluvně vázány na zadání domácích a zahraničních industriálních partnerů a proto přesahují právní rámec této práce.

1.1. Přírodní polymery - celulóza

Biopolymery dělíme podle jejich základních stavebních jednotek na polysacharidy, bílkoviny neboli proteiny, polynukleotidy, polypreny a lignin. Velký význam mají i bohatě rozšířené anorganické makromolekulární látky (křemen, korund, různé silikáty aj.).

Konkrétní cesty vzniku a změn makromolekulárních látek v přírodě jsou tak složité a specifické, že se dodnes nepodařilo úplně objasnit jejich mechanismy. Je však známo, že biochemická výstavba makromolekul se liší od dnes používaných chemických syntéz. Biochemické reakce jsou zpravidla vratné a ovlivňované biokatalyzátory – enzymy. Probíhají v úzkém rozmezí teplot (kolem obvyklé teploty) relativně nepatrnou rychlostí ve srovnání s technickými procesy. Polymerní řetězce vznikají principem polykondenzace.

Nápadným znakem biochemických syntéz je vysoký stupeň strukturní uspořádanosti vzniklých polymerů, vyvolaný přísnou stereospecifičností enzymů katalyzujících tyto biosyntézy. Exaktní reprodukovatelnost sekvencí různých stavebních jednotek v bílkovinách a polynukleotidech je základem dědičnosti. Podobná kvantitativní stereospecifičnost je při biosyntézách polysacharidů celulosy a amylosy u nichž jsou všechny glukosové jednotky uspořádány buď β - nebo α -glykosidicky. Ve srovnání s tím jsou běžně používané známé syntézy polymerů nespecifické a mají malý stupeň reprodukovatelnosti.

1.1.1. Polysacharidy

Polysacharidy jsou polymery složené z mnoha molekul monosacharidů navzájem spojených glykosidickými vazbami. Jsou to látky v přírodě velmi rozšířené. Velmi důležité jsou polysacharidy odvozené od D-glukosy – celulóza a škrob.

Struktura D-glukosy může být znázorněna dvěma způsoby:

Struktura glukosy vyjádřená vzorcem I) není však v souladu se všemi vlastnostmi glukosy (neobarvuje fuchsinsířčité činidlo, nereaguje s hydrogensířčitanem, netvoří s alkoholy acetaly). Proto je správnější struktura II), která naznačuje, že aldehydová skupina je částečně acetalizovaná jednou z přítomných hydroxylových skupin. Vytvořením poloacetalové vazby může vzniknout pětičlenný (furanosový) nebo šestičlenný (pyranosový) kruh. Pro vyznačení cyklické formy D-glukosy používáme název D-glukopyranosa. Substituenty umístěné v původní lineární formě nalevo píšeme nad rovinu kruhu a substituenty napravo pod rovinu kruhu.

1.1.2.Celulóza

Celulóza je polysacharid tvořící trvalou strukturu rostlinných buněčných stěn. Její elementární složení odpovídá vzorci $C_6H_{10}O_5$. Je to makromolekulární látka s velkou hodnotou M.

Celulóza se skládá z molekul glukózy spojených v polohách 1,4 β -glykosidickou vazbou. Poslední produkt hydrolytického štěpení – glukosa - je tedy základní stavební jednotkou celulózy, kdežto cellobiosová jednotka může být označena za základní strukturní jednotku.

U celulózy se nacházejí intramolekulární i intermolekulární vodíkové vazby, jejichž existence byla prokázána infračervenými spektry. Intramolekulární vazby způsobují tuhost makromolekuly, intermolekulární vazby jsou „zodpovědné“ za nerozpustnost celulózy. Celulóza je ve vodě nerozpustná.

V celulozových řetězcích se vyskytují tzv. slabá místa, která se hydrolyzují 5 až 10krát rychleji než ostatní glykosidické vazby. Tato slabá místa jsou v řetězcích asi po 250 až 500 glukosových jednotkách. Lze předpokládat, že tato méně odolná spojení jsou vytvářena otevřenou formou glukosy (poloacetalovou vazbou), jednotkou jiného cukru nebo uronové kyseliny. Jinak i pečlivě čištěné celulosy zadržují vždy houževnatě trochu hemicelulos mannanu a xylanu. Není vyloučeno, že řetězce obsahují vedle převažujících jednotek anhydroglukopyranosových i glykosidicky vázané jednotky anhydromannosové a anhydroxylosové.

1.1.2.1.Rozpouštědla celulozy

Silné mezimolekulární vazby podmiňující nadmolekulární strukturu celulosy a velká krystalinita způsobují, že se celuloza nerozpouští ve vodě a v běžných organických rozpouštědlech, ale pouze v omezeném počtu zvláštních rozpouštědel. Dlouhou dobu je známo, že se celuloza rozpouští v roztocích mědi (Cu^{2+}) s amoniakem nebo aminy. Příkladem je hydroxid tetraamminměďnatý (Schweizerovo činidlo, cuoxam).

Kromě těchto látek rozpouští celulosu i další vodné roztoky komplexních sloučenin Ni, Zn, Cd a Co s amoniakem nebo aminy.

Zajímavé je chování celulozy vůči roztoku NaOH. V 10%ním NaOH se úplně rozpouští pouze regenerovaná celuloza až na 15%ní roztoky. Nativní celuloza jen botná a přechází v tzv. hydrát celulosy. [9]

1.1.2.2. Deriváty celulózy

Při studiu byly použity tyto deriváty celulózy:

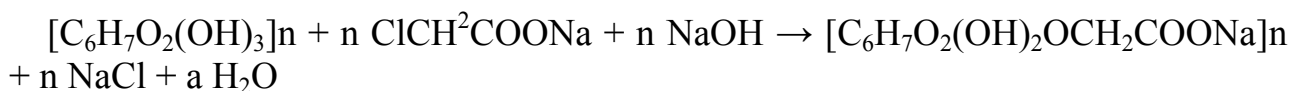
Hydroxyethylcelulóza – HEC

Hydroxyethylcelulóza (HEC), jež se prakticky využívá v řadě průmyslových aplikací. Rozpustnost ve vodě je dobrá, záleží však na zvolené koncentraci a molekulové hmotnosti derivátu.

Volba tohoto pracovního média pro studium vzniku samoorganizovaných struktur v důsledku Bénard-Marangoniho efektu nebyla náhodná. Vodo-rozpustné deriváty celulózy se vyznačují samovolnou schopností vytvářet ve vodných roztocích hydrogely s určitým obsahem fyzikálně vázané vody. Mají tedy tendenci k samovolné agregaci do útvarů různé symetrie, které je možno snadno detekovat optickými metodami (mikroskopii, zpětnou projekcí). Množství vody vázané v gelu (tj. retenční kapacity HEC pro vodu) je důležitým faktorem jež určuje vlastnosti vznikajícího gelu. Pro účely našeho studia jsme vždy vycházeli z 95%-ního hmotnostního podílu HEC za anebo bez přítomnosti prekurzorů následného agregačního procesu (po přidavku oxidů kovu). Voda tvořící disperzní prostředí je v takovýchto soustavách lokalizována v několika formách: jako voda vázaná na hydroxylové skupiny polymerního řetězce prostřednictvím vodíkových vazeb vytvářejících spojovací můstky fyzikální sítě, dále jako voda cyklických dimerů, trimerů a n-merů fungující jako hlavní konformační činidlo generující volný objem a v neposlední řadě jako pevně vázaná voda v plošných mezivrstvách krystalických domén. [10]

Karboxymethylcelulóza – CMC

Karboxymethylcelulóza vzniká působením chlóróctanu sodného na celulóze v alkalickém prostředí hydroxidu sodného. Protože reakce probíhá v alkalickém prostředí, může se vynechat oddělená příprava alkaliceulózy, která vzniká jako meziprodukt a ihned reaguje dále:



Obvykle se vyrábí se stupněm substituce 0,3-1,2. Názvem karboxymethylcelulóza se v praxi označuje její sodná sůl. Uvedené druhy jsou dobře rozpustné ve vodě a ve směsích vody s etanolem nebo acetonem, pokud obsah vody neklesne pod 60%. Volná kyselina je ve vodě nerozpustná, a proto se roztoky karboxymethylcelulózy kyselinami srážejí. [11]. Základní nečistotou bývá NaCl a proto je třeba při výzkumné práci vstupní polymer několikrát přesrážet.

Karboxymethylcelulóza - CMC

se používá při výrobě [11]:

- *v papírenství* – tiskařské barvy a vlhčící roztoky pro offset – CMC působí jako stabilizátor disperzí,
- *ve farmacii* – emulze, gely a pěny – CMC zahušťuje a stabilizuje,
- *v textilním průmyslu* – barvy – CMC zahušťuje a tvoří film, proto se používá jako vykrývací maska,
- *pracích prostředků* – tekuté čisticí prostředky a aviváže – CMC zahušťuje, tvoří filmy a po oxyetylaci jako účinný tenzid,
- *kosmetiky* – šampony, zubní pasty, krémy atd. – CMC zahušťuje a stabilizuje,
- *lepidel* na lepení papíru, překližek – CMC zahušťuje a maže a především tapet,
- *pojiv* pro výrobu svářecích tyčinek, keramických glazur – CMC váže vodu a dále tenkovrstevných omítek,
- *barev* latexových a textilních – CMC zahušťuje, váže vodu a působí jako ochranný koloid,
- a jiné (možnosti použití jsou široké).

Nitrocelulóza – NC

Esterifikací celulózy působením kyseliny dusičné nebo silnou nitrační směsí vzniká nitrát celulózy NC. Nitrocelulóza se využívá k výrobě laků a filmů.

Typ A:

- Obsahuje 10 – 11% dusíku
- Rozpustné v ethanolu – výroba NH
- Nízká odolnost v H₂O, nízké mech vlastnosti
- Nátěrové hmoty do interiérů

Typ B:

- Obsahují 12 – 13,5% dusíku
- Tvrdé ale křehčí filmy – přidávají se změkčovadla
- Použití pro Nitrolaky

1.2 Gely

Některé koloidní disperze pevných látek v kapalinách, ať se jedná o roztoky makromolekul či lyofóbní soly, mají schopnost vytvářet gely. Gel je přechodný disperzní systém, ve kterém je spojitě disperzní prostředí spojitě prostoupeno dispergovanou složkou.

Pod pojmem gel se obvykle rozumí systém, který obsahuje kapalně disperzní prostředí. V širším slova smyslu jsou do gelů zahrnovány také xerogely, které vznikají vysušením lyogelů, tj. odstraněním disperzního prostředí.

Vzhledem na koncentraci makromolekulární složky gelové soustavy je pro některé případy žádoucí podstatné navýšení koncentrace polymeru v systému mající za následek po odpaření rozpouštědla vytvoření tuhého elastického filmu s téměř izotropním charakterem z hlediska hustoty, optických vlastností, nábojového rozdělení apod. Vzhledem k tomu, že gelová tělesa takto připravená se v ose časového průběhu může vyznačovat nerovnovázným charakterem z hlediska chemického i fyzikálního. Proto na základě platnosti všeobecných zákonů mechaniky tuhých těles a kapalin (Newtonovy zákony, Fourierových zákony a zejména Prigoginova teorému vymežujícího platnost a účinnost empirických a dalších energetických termodynamických faktorů) v nerovnovázných soustavách.

Je důležité vzít do úvahy vznik dodatkových hnacích sil vedoucích k samoorganizaci segmentů řetězových molekul. Tento efekt vede ke vzniku více či méně symetrických soustav - organizovaných gelů se specifickou geometrií. [12, 69]

1.2.1. Rozdělení gelů

Nejčastěji bývají gely klasifikovány podle chování ve vysušeném stavu:

- a) Gely reverzibilní při vysušení zmenšují svůj objem a dávají kompaktní aerogely, které jsou schopné přecházet opět do původního stavu přijmáním disperzního prostředí, tj. botnáním. Takto se chovají především makromolekulární gely.
- b) Gely ireverzibilní mají ve vysušeném stavu přibližně stejný objem jako původní lyogely avšak jsou porézní. Při styku s disperzním prostředím jsou sice schopné určité množství kapaliny sorbovat, ale lyogel tím nevzniká. Přeměna ireverzibilního gelu na xerogel je tedy nevratná. Vznikají gelací lyofobních solů.

Gely možno klasifikovat i podle řady dalších hledisek. Podle chemického složení disperzního podílu je možné rozdělit gely na anorganické a organické, podle charakteru disperzního prostředí na hydrogely s vodným disperzním prostředím a organogely, jejichž disperzní prostředí tvoří organická látka. Zvláštním případem

makromolekulárních gelů jsou tzv. izogely, v nichž je disperzní prostředí monomerním disperzním podílem.

Disperzní částice, jejichž spojováním vzniká síťová struktura gelu bývají koloidní velikosti; jsou však známy i případy tvorby gelu v mikroheterogenních systémech.

1.2.2. Reverzibilní gely

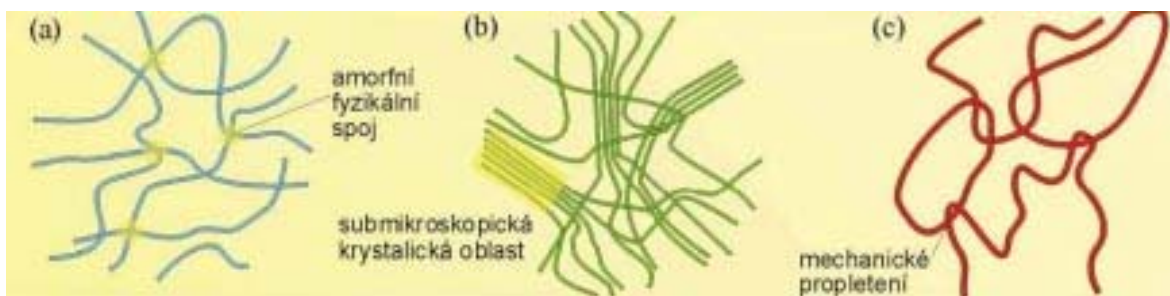
Prostorová struktura reverzibilního gelu je tvořena sítí makromolekulárních řetězců spojených působením sil fyzikální nebo chemické povahy v místech, které se nazývají uzly, uzlové body nebo uzlové oblasti.

1.2.3. Fyzikálně síťované gely

Fyzikálně síťované gely vznikají spojováním úseků polymerních řetězců působením fyzikálních sil (van der Waalových, polárních sil, vodíkových vazeb) do uzlů, nebo spíše uzlových oblastí. Ty se tvoří na koncích řetězců, ale mezi libovolnými úseky makromolekul. Jedna makromolekula může být zapojena do několika uzlových oblastí. Zapojené části se střídají s volnými úseky, které si zachovávají ohebnost i tepelný pohyb. K asociaci mezi jednotlivými řetězci dochází při snížení afinity vysokomolekulární látky k rozpouštědлу např. snížením teploty, zvýšením koncentrace nebo zhoršením kvality rozpouštědla.

Jestliže je asociace makromolekul nepravidelná, náhodná, vznikají fyzikálním síťováním amorfní gely. Dochází-li při vzniku gelu k uspořádání částí molekul tak, že se ukládají poměrně krátké úseky několika desítek lineárních makromolekul rovnoběžně (tím se snižuje Gibbsova energie soustavy), vytváří se v těchto oblastech krystalická mřížka. Vznikají gely, ve kterých se střídají oblasti se strukturou krystalickou – tzv. krystality, s oblastmi amorfními. Jedna makromolekula může být zapojena střídavě v krystalické, střídavě v amorfní oblasti. Existence částečně krystalické struktury byla potvrzena metodami využívajícími difrakce a rozptylu paprsků X. Četnost a rozsah krystalických oblastí závisí jak na povaze vysokomolekulární látky, tak na podmínkách za nichž gel vzniká. Přejít od amorfního uspořádání (obr. 1a) ke krystalitům (obr. 1b) je spojitý.

Jinou možností tvorby fyzikálně síťovaných gelů je separace na koncentrovanou a zředěnou fázi při ochlazení roztoku amorfního polymeru pod kritickou teplotu rozpouštěcí. Vzniká gel, který obsahuje submikroskopické oblasti koncentrované fáze vzájemně propojené řetězci makromolekul obsaženým ve zředěné fázi.



Obr.1 Síťovitá struktura vysokomolekulárních gelů
 (a) amorfní gel, (b) gel se submikroskopickými krystalickými oblastmi, (c) geometricky síťovaný ge [12].

Kromě spojování makromolekulárních řetězců působením fyzikálních sil může docházet ke tvorbě gelů také tzv. geometrickým síťováním – mechanickým propletením řetězců v důsledku tepelného pohybu (obr. 1c). Takto vznikající propletení bývají jen krátkodobá. Není-li soustava síťovaná také fyzikálními silami nebo kovalentně, řetězce se po určité době opět rozpletou a vzdálí.

Uzlové oblasti fyzikálně síťovaných gelů se liší strukturou, velikostí, a hlavně pevností a dobou trvání, což má velký vliv na jejich vlastnosti. Gely s pevnými spoji se chovají obdobně jako gely s kovalentními vazbami. Síť gelů se slabými uzly se rozpadají jak vlivem větších napětí tak zvýšením teploty. Gely, které lze ohřátím převést na roztok a ochlazením roztoku opět na gel, se nazývají termoreverzibilní. Teplota, při níž koloidní roztok tuhne v gel, se nazývá teplota tuhnutí, teplota, při níž gel úplně přechází na sol teplota ztekucení. Protože gelace je postupný proces – sol přechází na gel přes viskózní, polotuhá stadia, nejsou obě teploty stejné. Obě závisí na rychlosti chlazení nebo ohřívání, teplota tuhnutí je nižší než teplota ztekucení. Pro většinu gelů činí tento hysterezní rozdíl 10 až 20°C a stárnutím gelu roste. Rozdíl lze vysvětlit tím, že při ochlazování solu vznikají nejprve málo pevné vazby a jejich pevnost postupně roste. Styčné body se tedy tvoří při nižší teplotě, než při které se rozpadají.

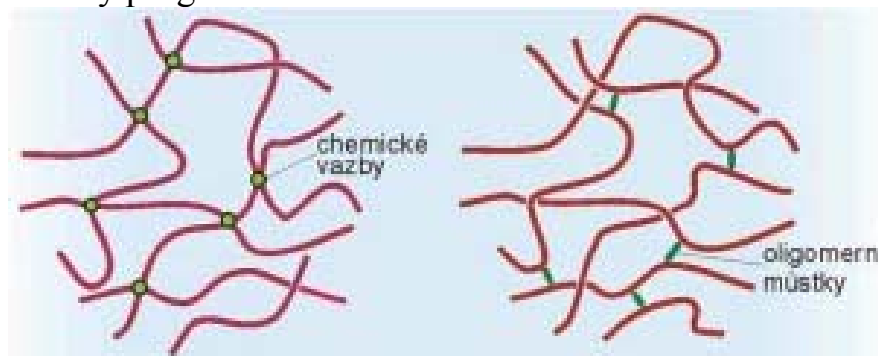
1.2.4. Kovalentně síťované gely

Kovalentně síťované gely vznikají jako xerogely nebo lyogely podle toho, zda při jejich přípravě bylo přítomno kapalně disperzní prostředí. Kovalentní makromolekulární gel představuje nekonečnou trojrozměrnou síťovitou strukturu, tvořenou chemickými vazbami (obr. 2), která vzniká:

- nelineární kondenzační nebo adiční polymerací monomer,
- z lineárních polymerů zesíťováním za přítomnosti vhodného síťovacího činidla (např. polysulfidy spojují molekuly polybutadienu sulfidickými můstky nebo molekuly divinylbenzenu spojují lineární řetězce polystyrenu).

Struktura gelů s chemickými vazbami je velmi pevná. Xerogely, vznikající jejich vysušením v rozpouštědlech botnají, ale zpět na roztok by je bylo možno převést

jedině odbouráním příčných chemických vazeb, přičemž by se však nezrušily pouze ty vazby, které vznikly při gelaci.



Obr.2 Kovalentně síťované gely [12].

1.2.5. Vliv podmínek na průběh gelace roztoků vysokomolekulárních látek

Vliv teploty.

Zvýšení teploty polymerních roztoků, pokud při něm v soustavě nedochází k nevratným chemickým změnám, obvykle brání vzniku gelu, neboť roste intenzita tepelného pohybu jednotlivých segmentů a v důsledku toho klesá počet i doba trvání vazeb mezi makromolekulami. Naopak snížení teploty zpravidla podporuje tvorbu gelu.

Vliv koncentrace.

Gelaci roztoků vysokomolekulárních látek vždy napomáhá vzrůst koncentrace, neboť tím roste četnost srážek makromolekul nebo jejich části a zvětšuje se počet vazeb, které se vytvářejí v jednotce objemu gelu. Při protáhlém tvaru makromolekul však může docházet k tvorbě gelu i ve velmi zředěných roztocích.

Vliv pH.

Na gelační schopnost vodných roztoků amfoterních vysokomolekulárních elektrolytů (např. bílkovin) má výrazný vliv pH roztoku. Gelace probíhá nejlépe při hodnotě pH odpovídající izoelektrickému bodu.

Vliv mechanických podmínek.

Většina gelů vyskytujících se v rostlinách a v živočišném těle vykazuje anizotropii, která je dána podmínkami tvorby těchto gelů. Příčinou anizotropie uměle připravených systémů je obvykle jejich nerovnoměrná deformace při tvorbě nebo nerovnoměrná objemová kontrakce při vysoušení (např. gel připravený vysoušením želatiny na skleněné destičce, smršťování může v těchto podmínkách probíhat jen ve směru tloušťky filmu gelu a proto se makromolekuly např. želatiny orientují převážně rovnoběžně s plochou destičky). U těchto gelů jsou vlastnosti jako změna lineárních rozměrů vzorku gelu při bobtnání, lom a pohlcování světla i mechanické vlastnosti různé v různých směrech (směrová anizotropie).

1.2.6. Botnání reverzibilních xerogelů

Botnání je inkorporace nízkomolekulárního rozpouštědla xerogelem, který při tom zvětšuje svou hmotnost a nabývá na objemu. Vzniká lyogel, v němž pohlcovaná kapalina tvoří disperzní prostředí. Může k němu docházet pouze u gelů reverzibilních.

Omezené botnání

je pohlcování kapaliny xerogelem, které se zastaví ve stadiu elastického lyogelu a další kapalina již není vázána, i když je v přebytku. Nastává v případech:

- kdy je polymer s daným rozpouštědlem omezeně mísitelný, v soustavě se vytvářejí dvě fáze – nasycený roztok polymeru v rozpouštědle (velmi zředěný až téměř čisté rozpouštědlo) a nasycený roztok rozpouštědla v polymeru (nabotnalý gel),
- gelů, jejichž prostorová síť je tvořena kovalentními vazbami, které brání odpoutávání jednotlivých makromolekul a jejich přechodu do roztoku. I když všechny molekuly polymeru nejsou spojeny, může mít síť roli membrány, která je prostupná pro malé molekuly rozpouštědla, ale brání difuzi makromolekul z gelu do roztoku.

Neomezené botnání

je pohlcování kapaliny xerogelem, které se nezastaví ve stadiu lyogelu, za přítomnosti dostatečného množství rozpouštědla. Zanikají po dosažení určitého stupně nabotnání styčné body a jednotlivé makromolekuly přecházejí do roztoku. Dalšími přísadkami rozpouštědla je možno roztok dále ředit. Neomezeně botnají xerogely s fyzikálními spoji.

Botnání je zvláštní etapou rozpouštění, i když výrazně odlišnou od vlastního rozpouštění nízkomolekulárních látek. V prvním stadiu difunduje pouze rozpouštědlo do xerogelu, ale nikoliv molekuly vysokomolekulární látky do rozpouštědla, neboť jsou vázány v gelu. Proto není pozorováno rozplývání rozhraní mezi oběma fázemi, pouze zvětšování objemu gelu a posun fázového rozhraní, které zůstává ostré. Botnání se v tomto stadiu blíží více osmóze než difuzi. V případě, že se zruší asociační spoje mezi makromolekulami, mohou makromolekuly difundovat do roztoku.

O tom, zda bude docházet k omezenému nebo neomezenému botnání, rozhoduje předně pevnost uzlů, afinita polymeru k rozpouštědлу, struktura gelu, i fyzikální podmínky – teplota, tlak, přítomnost jiných rozpouštěných látek. Při změně fyzikálních podmínek mohou tytéž látky, tvořící gelovou strukturu, přecházet z kategorie omezeného botnání do neomezeného a naopak.

1.2.7. Ireverzibilní gely

Ireverzibilní gely vznikají gelací lyofobních solů, k níž dochází obvykle při snížení agregátní stálosti soustavy. Částečným odstraněním ochranné vrstvy ztrácejí částice na některých místech povrchu stabilitu a v důsledku toho se vzájemně spojují právě přes tato místa. Odstranění stabilizujícího faktoru se provádí nejčastěji přidávkem elektrolytu v koncentraci nižší než koagulační práh. Vzniká prostorová síť prostupující disperzní prostředí. Zásah je třeba provádět tak, aby částice nekoagulovaly, ale vytvářely spojitou síťovou strukturu.

Vliv podmínek na průběh gelace lyofobních solů

Koncentrace disperzního podílu musí dosáhnout určité minimální hodnoty, pod ní probíhá jen koagulace. Vzniku gelu napomáhá zmenšení rozměrů částic při konstantní hmotnosti disperzního podílu.

Velký význam pro tvorbu gelu má tvar částic. Vznik gelu je mnohem snazší, jsou-li částice anizometrické. Na hranách a hrotech jsou nejvíce vyvinuty elektrické dvojvrstvy nebo solvátové obaly, takže ke spojování částic dochází právě zde. Kromě toho postačuje pro vznik struktury menší koncentrace disperzního podílu, který tvoří tyčinkovité nebo destičkovité částice, než u solů se sférickými částicemi a je snazší odlišit podmínky gelace od podmínek koagulace. Destičkovité částice některých hlín (např. kaolinitu) mají různé náboje na plochách a na hranách, což vede k tvorbě struktur označovaných jako „domek z karet“.

Teplota má značný vliv na rychlost tvorby i vlastnosti vznikajícího gelu. Při vzrůstu teploty probíhá gelace rychleji. Intenzivnější tepelný pohyb při vyšších teplotách však může být příčinou zpětného přechodu gelu v sol.

Mechanické působení, např. míchání, obvykle brání tvorbě gelu. V některých případech agregátně nestálých solů se silně anizometrickými částicemi (např. sol V_2O_5) je ale možno výrazně urychlit tvorbu gelu pomalým otáčením nádoby se solem. Příčiny tohoto chování mohou být způsobeny příznivějšími podmínkami pro vznik kontaktů mezi částicemi při pohybu soustavy. [12]

1.2.8. Vlastnosti gelů

Mechanické vlastnosti

Gel je schopen odolávat tečnému napětí až do určité hodnoty, pod kterou se chová jako elastické tuhé těleso. Hodnota kritického napětí závisí na koncentraci uzlů a na jejich pevnosti. Reverzibilní gely s kovalentními spoji, které obsahují v jednotce objemu malý počet vazeb, jsou obvykle značně elastické. Čím více je vazeb mezi řetězci polymeru, tím menší je možnost změny tvaru makromolekuly a tím rigidnější je vzniklá prostorová síť.

Některé gely s fyzikálními spoji a to reverzibilní i ireverzibilní mají zřetelně tixotropní vlastnosti. Jsou-li síly poutající původní disperzní částice do síťovité struktury velmi slabé, je možno gel více nebo méně prutkým protřepáním převést opět na sol – mechanickými účinky se ruší slabé vazby mezi částicemi. Necháme-li ztekucený sol stát v klidu, vazby se pomalu obnovují a dochází k nové gelaci. Tento jev se nazývá tixotropie. Tixotropii nejeví gely polymerů, které obsahují různě pevné uzly; při mechanickém namáhání se porušují jen méně pevné vazby a soustava se rozpadá na velké celky, které po opětovném spojení nevytvoří strukturu s původními vlastnostmi.

Elektrická vodivost a difuzivita

Malé molekuly a ionty rozpouštěných látek se pohybují v disperzním prostředí v prostorách mezi síťovím disperzního podílu téměř stejně rychle jako v odpovídajícím solu. Elektrická vodivost gelů, jejichž disperzní prostředí obsahuje disociované nízkomolekulární elektrolyty, zůstává tedy téměř stejně vysoká jako v solu.

Také difuzivita nízkomolekulárních látek v gelu je jen o něco menší než v původním solu, z něhož gel vznikl, ačkoli při gelaci prudce vzrůstá viskozita soustavy. Díky síťovité struktuře není difuzivita nízkomolekulárních iontů v gelech téměř ovlivňována prouděním ani tepelnými konvekcemi. Nerušená difuze v gelech umožňuje tvorbu tzv. Liesegangových obrazců. Jestliže do gelu, který obsahuje nějakou nízkomolekulární látku, difunduje další látka, která s ní může tvořit nerozpustnou sloučeninu, probíhá srážecí reakce jen v určitých zónách soustavy, které se střídají se zónami, v nichž se sraženina netvoří. Tímto způsobem vznikaly např. barevné proužky v achátech v době, kdy se tvořily z gelu kyseliny křemičité. Vrstevnatost popsaného typu se vyskytuje též ve svalové tkáni (příčně pruhované svaly).

Stárnutí gelů

U čerstvých gelů, reverzibilních i ireverzibilních, dochází k řadě samovolných jevů, neboť tyto systémy nebývají v termodynamické rovnováze. Při tomto ději, který se nazývá stárnutí, roste počet styčných bodů, síťová struktura se poněkud smršťuje. Část původně přítomné kapaliny vytvářející kontinuální disperzní prostředí, je vytlačována a může se odmísit od soustavy. Tento jev „vytékání kapaliny z gelu“, který se nazývá synereze, lze pozorovat zvláště u čerstvých gelů. Je podporován zvýšením teploty a u mnohých gelů také přidávkem elektrolytů. [12]

1.3 Dynamické vlastnosti disperzních soustav

Mezi základní dynamické vlastnosti disperzních soustav zpravidla zahrnujeme:

- difuzní tok
(jednosměrný, prostorový, izotropní, stacionární, nestacionární,...)
- viskozitní tok
(jednosměrný, prostorový, stacionární, nestacionární,...)
- tok vyvolaný gradientem elektrického náboje
(generace dipólových struktur samovolně, účinkem stacionárního el. pole, střídavého el. pole,...)
- tok vyvolaný účinkem vnějšího gravitačního pole

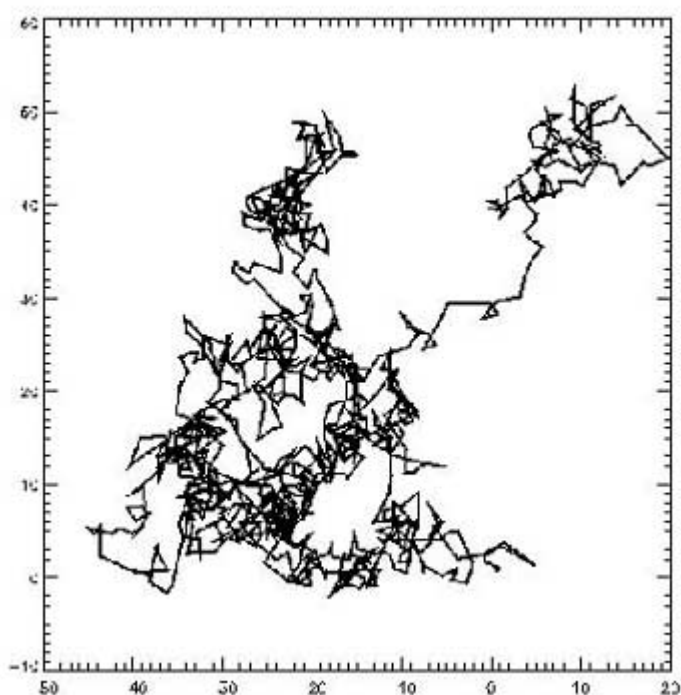
Vzhledem na záměr práce ve směru ovlivnění povrchových vlastností materiálů vytvářením tenkých polymerních vrstev na fázových rozhraních bude důraz této studie kladen tímto směrem.

Sedimentace je proces separace složených látek pod účinkem gravitačního pole nebo odstředivé síly v důsledku rozdílné efektivní měrné hmotnosti jejich složek.

Sedimentační analýzou se obvykle označuje soubor metod pro určování rozměrů disperzních částic a charakteru jejich rozdělení podle velikosti v gravitačním poli. U hrubých disperzí se data získávají měřením sedimentační rychlosti v zemském gravitačním poli, u disperzí koloidních, kde sedimentace v gravitačním poli probíhá velmi pomalu, měřením sedimentační rychlosti a sedimentační rovnováhy v odstředivém poli. [13] Metody sedimentační rychlosti a sedimentační rovnováhy jsou popsány dále.

1.4 Difuze a viskozita

Základní vlastností kapalin je Brownův pohyb molekul, kterého jedním z důsledků je vznik difuzního procesu. Kapaliny se vyznačují tím, že mikročástice do nich vložené podléhají nepravidelné migraci v prostoru v důsledku proměnného směrového vektoru a pohybu vzájemných srážek, spojených s trvalou změnou jejich polohy, či orientace. Tento jev se projevuje nepravidelnou dráhou putující částice. Je to důsledek uvedeného eratického, nespojitého pohybu, nastávající následkem tepelného pohybu molekul. Tento pohyb je tím intenzivnější, čím je částice menší a teplota kapaliny vyšší tj. čím rozdílnější je hustota obou složek. Intenzita tohoto pohybu se dále snižuje se vzrůstající viskozitou prostředí. Brownův pohyb byl kvantitativně popsán Einsteinem [14,15], von Smoluchowskim [16-18] a dále propracován Debyem [19], Perinem a Fürthem na začátku minulého století.



Obr.3 Brownův stochastický pohyb

Brownův pohyb představuje z hlediska pohybu jedné částice náhodnou soustavu posuvů, tzv. náhodných procházek, kde vzdálenost uražená putující částicí z původního místa, které částice zaujímal v čase $\tau=0$, je úměrná druhé odmocnině doby posuvu „ τ “. Vlastnosti souboru částic, charakterizované v určitém prostorovém elementu pomocí funkce hustoty resp. koncentrace $f_c(x,\tau)$, se pak řídí jednoduchou rovnicí difúze. Koeficient úměry D v rovnici (1) nazýváme koeficient difúze. Rovnice difúze pro jeden směr x má tvar:

$$\frac{\partial f_c}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 f_c}{\partial x^2} \quad (1)$$

Hnací silou difuzního procesu je koncentrační spád $\frac{\partial f_c}{\partial x}$. Při koncentračním rozdílu dochází tedy k migračnímu pohybu částic v prostoru zkoumané látky, který orientovanému k vyrovnání koncentrací. Tomuto jevu difúze podléhají nejen molekuly tvořící kapalinu, ale i heterogenní příměsi a částice jiné látky, či krystalů s intersticiálními atomy. Základním disturbančním zdrojem procesu je energie tepelná $k_b T$. Pokud látka teče, její charakteristikou je tedy i difúze. Nejčastěji sledovaný případ je tento jev, který připomíná (citováno s originálem, podle Einsteina [15]) působení osmotického tlaku, směřujícímu k vyrovnání nehomogenity koncentrace látky v prostoru. Střední vzdálenost uražená částicí v prostoru v určitém čase τ zřejmě definuje koeficient difúze D .

$$\bar{\lambda} = \sqrt{(\Delta\lambda)^2} = \sqrt{2D\tau} \quad (2)$$

V jiném vyjádření dostaneme:

$$\sqrt{(\Delta\lambda)^2} = 2B_t k_B \tau^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

kde B_t je veličina čistě mechanického charakteru tzn. lineární pohyblivost částice ve viskózním prostředí

Částice podléhající Brownově pohybu je charakterizována, kromě dráhy uražené v jednom směru od počátku souřadného systému, též i úhlem natočení vlivem nárazu molekul v jejich okolí. Významným příspěvkem ke studiu rotačního pohybu částice v tekutině, byl popis Debyeův [19].

Tento nepravidelný pohyb spojený s náhodnou orientací částice v tekutině, se označují jako rotační difúze. Danou částici charakterizují v tomto případě obecně dvě frikční konstanty a tedy dva koeficienty difúze.

Střední úhel $\sqrt{(\Delta\varphi)^2}$ opsaný při náhodném pohybu sledované částice pod vlivem „nárazů“ částic z okolí za dobu t je pak roven:

$$\sqrt{(\Delta\varphi)^2} = \sqrt{\frac{k_B T}{4\pi\eta Sh(r^3)}} \sqrt{t} \quad (4)$$

Rovněž difúze částice ve směru osy x , tj. odpovídající střední vzdálenosti migrace, $\sqrt{(\Delta x)^2}$ se řídí obdobným vztahem:

$$\sqrt{\overline{(\Delta\lambda)^2}} = \sqrt{\frac{k_B T}{3\pi\eta S h(r)}} \sqrt{t} \quad (5)$$

Rovnice (4) a (5) jsou zajímavé tím, že obsahují jen experimentálně měřitelné veličiny.

Pro rotační difúzi je významná (pro malé částice) hodnota rotační difúzní mobility B_r :

$$B_r = \frac{1}{8\pi\eta S h(r^3)} \quad (6)$$

Jak je z tohoto vzorce vidět, pro ideálně tuhé těleso charakterizované divergující viskozitou, rotační difúze neexistuje.

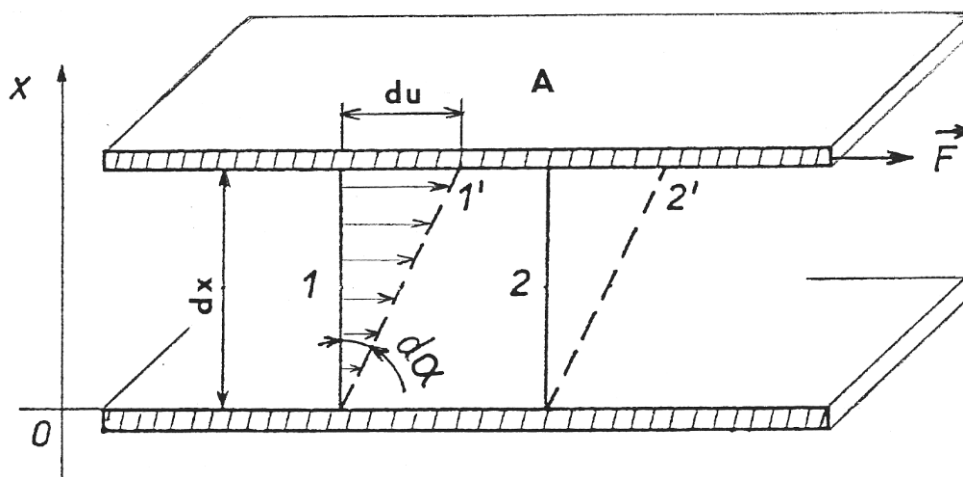
1.5 Newtonovské a neneutronovské kapaliny

1.5.1. Newtonovské kapaliny

V případě ideálně viskozního materiálu platí pro tečné napětí Newtonův zákon:

$$\tau = \eta \cdot \frac{du}{dx} \quad (7)$$

kde součinitel η je dynamická viskozita charakterizující vnitřní tření newtonské kapaliny, du je vzájemná rychlost pohybu smykových rovin vzdálených o dx (obr. 4).



Obr.4 Rychlostní profil toku v kapalině mezi nepohyblivou a pohybující se deskou.

Dynamická viskozita je látkovou charakteristikou jejíž hodnota závisí na teplotě a tlaku. U plynů s teplotou roste, u kapalin naopak klesá. V soustavě SI je jednotkou pascal sekunda [$\text{Pa} \cdot \text{s} = \text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]. Dříve se udávala dynamická viskozita nejčastěji v poisech [P] nebo centipoisech [cP]. Platí $1 \text{ Pa} \cdot \text{s} = 10 \text{ P}$. Převratná hodnota dynamické viskozity se nazývá fluidita:

$$\varphi = 1/\eta \quad (8)$$

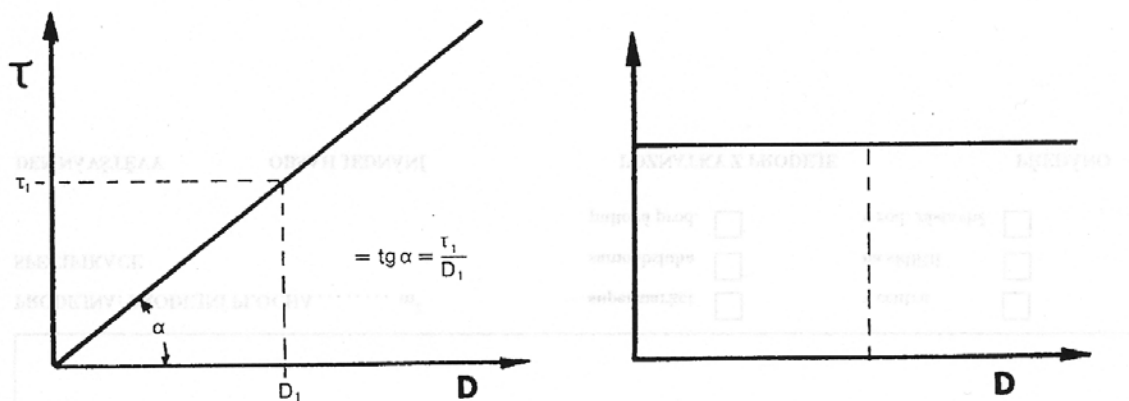
Podíl dynamické viskozity η a hustoty tekutiny ρ se nazývá kinematická viskozita:

$$\nu = \eta / \rho \quad (9)$$

jednotkou je $[m^2 s^{-1}]$. Starší jednotkou je stok $[St = cm^2 s^{-1}]$, platí $1 St = 10^{-4} m^2 s^{-1}$.

Kinematickou viskozitu je výhodné užívat při popisů dějů závisících jak na viskozitě tak na hustotě, např. při popisu hydrodynamiky kapalin.

Tekutiny řídící se Newtonovým zákonem se označují jako newtonovské jsou to zpravidla nízkomolekulární látky. Viskozita těchto tekutin nezávisí na vazkém napětí a jejich toková křivka je znázorněna na obr. 5. Platí $\eta = tg \alpha$.



Obr.5 Toková a viskózní křivka newtonovské kapaliny

Pro výpočet systém deriváty celulózy – rozpouštědlo možno použít následujících veličin:

Relativní viskozita:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (10)$$

Specifická viskozita:

$$\eta_{spec} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{rel} - 1 \quad (11)$$

Redukovaná viskozita:

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{spec}}{c} \quad (12)$$

Inherentní viskozita

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{c} \quad (13)$$

Limitní viskozitní číslo

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red} = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{inh} \quad (14)$$

kde η je viskozita celé soustavy, η_0 je viskozita čistého rozpouštědla, c je koncentrace roztoku [20].

Vzhledem k tomu, že roztoky derivátů celulózy jsou roztoky makromolekulárních látek je viskozita ovlivňována množstvím rozpouštědla zadržovaného v klubkách řetězců. Vztah mezi viskozitou makromolekulárních roztoků a molární hmotností M vyjádřil v 30. letech 20. století Staudinger rovnicí:

$$\frac{\ln \eta_{rel}}{c} = K' M \quad (15)$$

Po provedení důkladnějších měření se tento vztah definoval jako Markova-Houwinkova-Sakurada rovnice, která se používá ve tvaru:

$$[\eta] = K M^\alpha \quad (16)$$

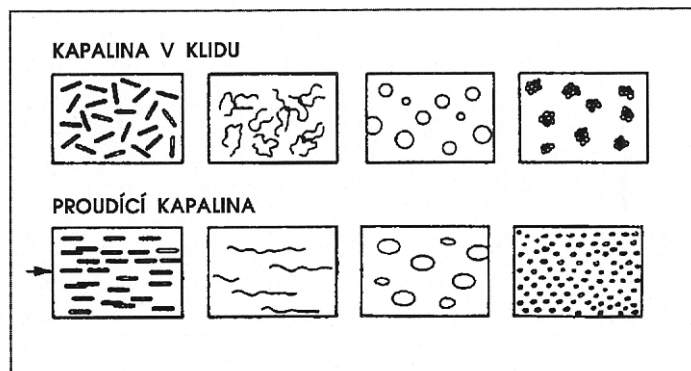
Oba parametry K , exponent α závisí na systému polymer rozpouštědlo. U derivátů polysacharidů bývá exponent α zpravidla (ne vždy), vyšší než u polyamidů, polyesterů, polyetherů a vinylových polymer. Dosahuje hodnoty blízké 1 a na rozpouštědlech je téměř nezávislý [21].

1.5.2. Neneutronovské kapaliny

Vedle newtonských kapalin existují i kapaliny reologicky složitější, které se Newtonovým zákonem neřídí. Označují se proto jako neneutronovské kapaliny a jsou to např. roztoky a taveniny polymerů, suspenze, různé pasty apod.. Platí pro ně analogicky s Newtonovým zákonem rovnice:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (17)$$

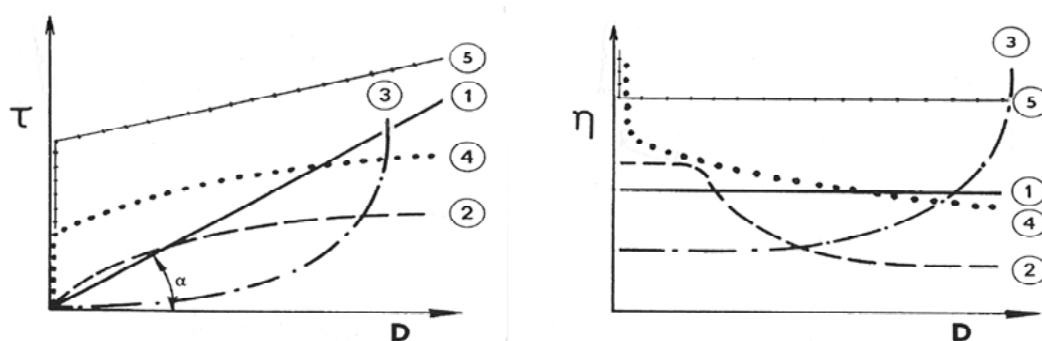
kde η je ovšem tzv. zdánlivá viskozita, která není látkovou konstantou, ale závisí na rychlosti deformace $\dot{\gamma}$ (v grafech označována D) a tečném napětí τ . Některé příčiny jsou schematicky znázorněny na obr. 6.



Obr.6 Vliv toku na uspořádání částic v newtonské kapalině [22, 23]

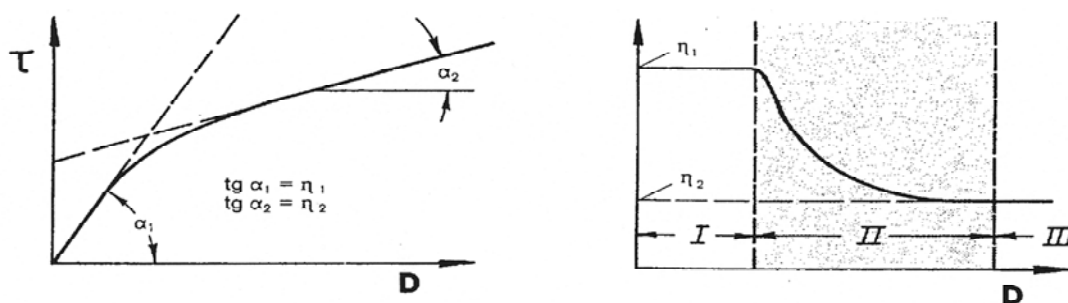
Základní typy nenewtonských kapalin

- a) **Pseudoplastické kapaliny**, jejichž zdánlivá viskozita se s rostoucím gradientem rychlosti zmenšuje (obr. 7). Podle průběhu tokové křivky se někdy rozlišují dvě podskupiny: pravé pseudoplastické kapaliny a strukturně viskózní kapaliny u nichž lze stanovit dvě limitní



Obr.7 Tokové a viskozitní charakteristiky některých nenewtonských kapalin
 1- newtonská kapalina 2- strukturně viskózní kapalina 3- dilatantní kapalina
 4- plastická kapalina (pseudoplastická s mezí toku) 5- binghamská kapalina [22, 23]

hodnoty zdánlivé viskozity (obr. 8). Jsou to např. roztoky a taveniny polymerů, roztoky mýdel a detergentů, některé suspenze apod.. Z technického hlediska je pseudoplastičita



Obr.8 Toková a viskozitní křivka strukturně viskózní kapaliny [22, 23]

zpravidla vítanou vlastností poněvadž snižuje energetickou náročnost při míchání, toku kapalin potrubím apod.

b) **Dilatantní kapaliny**, jejichž zdánlivá viskozita roste s rostoucím gradientem rychlosti (viz obr. 7). Toto chování je poměrně řídké a bylo pozorováno v některých vysoce koncentrovaných suspenzích (např. v PVC plastisolech). Poněvadž zpravidla komplikuje technologické procesy je žádoucí dilataci pokud možno potlačit změnou složení. K vyjádření průběhu tokových křivek uvedených nenewtonských kapalin se užívají rovnice empirické nebo poloempirické povahy, např. typu [20]:

$$\dot{\gamma} = K \cdot \tau^n \quad (18)$$

$n > 1$ pro pseudoplasticitu
 $n < 1$ pro dilataci

kde **K** , **n** jsou empirické látkové parametry charakterizující vlastnosti toku nenewtonské kapaliny a závisejí pouze na teplotě. Parametr **K** se nazývá **součinitel (koeficient) konzistence** a parametr **n** je **index (nebo exponent) toku**.

c) **Binghamské kapaliny**, tj. kapaliny s plastickou složkou deformace u nichž dochází k toku až po překročení určitého prahového smykového napětí, tzv. **meze toku (kluzu) τ_k** (viz obr. 7). Pro tyto plastické kapaliny platí [20]:

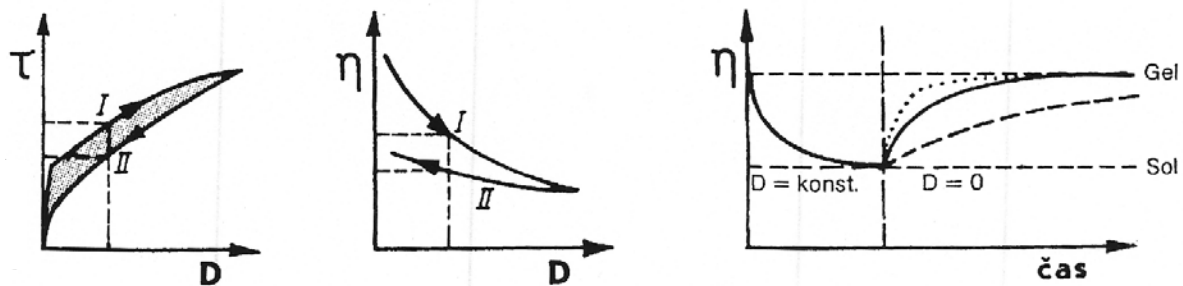
$$\tau - \tau_k = \eta_0 \cdot \dot{\gamma} \quad (19)$$

Patří sem např. koncentrované průmyslové a odpadní (splaškové) kaly, kašovitě suspense, křídly a vápna aj.

Rovněž u pseudoplastických a dilatačních kapalin může existovat varianta s mezním smykovým napětím (obr. 7). Typické plastické chování vykazují např. zubní pasty, čokoláda, rtěnky aj.

Kapaliny s časově závislou složkou deformace

Tyto kapaliny mění zdánlivou viskozitu s dobou působení napětí. Jejich tokové křivky jsou hysterezní, průběh při zvyšování napětí se liší od průběhu při jeho snižování (obr. 9). Rozlišují se dva základní typy:



Obr.9 Charakteristické křivky tixotropní kapaliny [22, 23]

- a) **Látky tixotropní**, u nichž zdánlivá viskozita klesá s prodlužující se dobou působení napětí. Tento typ chování je velmi výhodný např. pro nátěrové hmoty. Důležitá je znalost tixotropního chování např. pro stanovení spouštěcího příkonu míchadel.
- b) **Látky reopektické**, jejichž zdánlivá viskozita během smykového namáhání s časem roste. Na rozdíl od tixotropie se s tímto chováním můžeme setkat jen zřídkakdy (např. u suspenzí bentonitu).

Anomálie viskozity mohou být velmi různorodé a v praxi se můžeme setkat i s různými kombinacemi chování viskozního s elastickým (kapaliny viskoelastické nebo elastoviskozní). Do této skupiny kapalin se řadí např. velmi koncentrované suspenze a velmi koncentrované roztoky makromolekul.

Závěrem je třeba zdůraznit, že pro neneutronovské kapaliny (které se v průmyslu vyskytují velmi často) nemá pojem viskozity jako látkové konstanty fyzikální význam a je nutno jej nahradit tokovou křivkou v potřebném rozsahu tečných napětí. Vzhledem k možnosti různých anomálií nelze přitom spoléhat na hodnoty získané extrapolací. Údaj zdánlivé viskozity, změřený na jednoduchém viskozimetru bez udání tečného napětí nebo rychlostního gradient, může sloužit pouze pro orientační srovnání konzistence neneutronovských kapalin stejného druhu měřené na stejných přístrojích za stejných podmínek [20,23].

Přenos hmoty má často souvislost s přenosem tepla. Taktéž řešení diferenciálních rovnic popisujících přenos tepla vykonané J. B. J. Fouriérem našlo odezvu v A. E. Fickovém postupu řešení a popisu převodu látky založeném na vzájemném sdílení momentu hybnosti a kvantitativním popisu R. B. Browna a jevu v kondenzovaných soustavách. Detailní analýzu těchto jevů možno najít v základních učebnicích. [24-27].

1.6 Sdílení tepla [28]

Mezi velmi často aplikované metody zkoumání struktury a vlastností polymerních soustav patří termodynamické, resp. termochemické postupy. Termodynamika pojednává o vzájemných přeměnách různých druhů energie, o směru fyzikálních a chemických dějů a rovnováze procesů. Opírá se o čtyři termodynamické zákony (věty), které možno využít prostřednictvím jednoduchých experimentálních metod mezi kterými dominantní postavení mají termogravimetrie, termická analýza a termochemie.

1.6.1. Podmínky sdílení tepla

Přenos tepelné energie v materiálových soustavách je podmíněn elementárním předpokladem, že existuje rozdíl teplot v disperzním prostředí a molekuly složek sdílejí energii srážkovým mechanismem. Teprve je-li tato podmínka splněna, dochází k procesu sdílení tepla.

Pro posouzení rozdílu teplot jsou rozhodující následující ukazatele - teplotní pole a teplotní gradient.

Teplotní pole

Teplota ve sledovaném prostředí může být obecně funkcí místa (tj. v prostoru souřadnic x , y , z) a času τ :

$$T = f(x, y, z, \tau) \quad (20)$$

Teplotní pole může být obecně proměnné s časem – nestacionární, nebo nezávislé na čase - stacionární.

Podle závislosti na počtu souřadnic x , y , z , může být teplotní pole jednorozměrné, dvojrozměrné nebo třírozměrné [29].

Teplotní gradient

Teplotní gradient je definován pro dvě isothermní plochy lišící se teplotou o ΔT při kolmé vzdálenosti mezi nimi dx výrazem [29]:

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\Delta T}{\Delta x} = \frac{dT}{dx} \quad (21)$$

Sdílení tepla probíhá třemi základními mechanismy a to buď jen některým z nich, nebo jejich kombinací:

- a) kondukcí (vedení)
- b) konvekcí (proudění)
- c) radiací (sálání, vyzařování)

1.6.2. Sdílení tepla vedením

Sdílení tepla vedením je zprostředkováno vzájemnými srážkami stavebních částic hmoty (atomy a molekuly). Tím si vzájemně předávají kinetickou energii, což se navenek projevuje jako vedení tepla a při neustálenosti procesu i časovou změnou teploty.

Kinetická energie může být generována dvěma způsoby:

- vibracemi přenášejícími se strukturou látky vazebnými a nevazebnými elektrony,
- volnými elektrony, které látkou procházejí a při absorpci odevzdávají svoji energii do okolí v důsledku fotochemické a fotofyzikální interakce.

Z definice teplotního pole plyne, že sdílení tepla vedením dělíme na [29]:

- stacionární vedení tepla
- nestacionární vedení tepla

Konduktance se vyskytuje přednostně u pevných těles, pokud v nich existuje rozdíl teplot a soubory volných částic (nabitých i nenabitých), ale také u tekutin a plynů za předpokladu, že nejsou makroskopicky v klidu.

Konkretizujme tedy sdílení tepla vedením v tuhých látkách.

Pro tento druh sdílení tepla jsou hlavními popisnými konstantami součinitel tepelné vodivosti λ - jde o konstantu úměrnosti, která je dána fyzikálními vlastnostmi látky - a konstanta a , která je nazývána teplotní vodivostí a dává nám obraz o vnitřních tepelných vlastnostech dané soustavy.

Pomocí veličin tepelné vodivosti a teplotního gradientu (22), možno k popisu použít Fourierův zákon hustotu tepelného toku a současně kvantitativně popisuje sdílení tepla vedením. Má tento tvar:

$$\vec{q} = -\lambda \{ \overrightarrow{grad} T \} \quad (22)$$

kde: \vec{q} plošná hustota toku tepla ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$)
 $\overrightarrow{grad} T$ gradient teploty ($\text{K} \cdot \text{m}^{-1}$)
 λ tepelná vodivost ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

Hustota tepelného toku je úměrná teplotnímu gradientu a součiniteli tepelné vodivosti λ . Pokud rozepíšeme Fourierův zákon do složek orientovaných do pravoúhlého souřadného systému, kde jednotkové vektory \vec{i} , \vec{j} , \vec{k} jsou navzájem orientované do kartézského souřadného systému x , y , z bude mít tvar:

$$\vec{q} = -\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial T}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial T}{\partial z} \vec{k} \right) \quad (23)$$

Vektor hustoty toku tepla má opačnou orientaci než gradient teploty a proto má opačné znaménko.

Teplotní vodivost a je definována takto:

$$a = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p} \quad (24)$$

kde: a teplotní vodivost ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
 ρ hustota ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
 c_p měrná tepelná kapacita ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

Tuhé látky můžeme rozdělit dle jejich tepelné vodivosti na:

- tepelně vodivé látky (kovy),
- nekovové látky (dielektrika),
- látky s izolační schopností. (tepelné izolanty).

Vodivé látky (kovy) –vedou teplo v důsledku volných elektronů, pohybujících se v intersticiálních prostorech kovů. Ty jsou příčinou jejich vysoké tepelné i elektrické vodivosti. Jejich tepelná vodivost obvykle klesá s rostoucí teplotou.

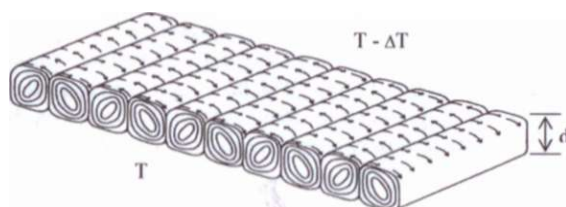
Nekovové látky – tepelná vodivost s teplotou roste.

Látky s izolační schopností – tepelná vodivost je zde závislá na pórovitosti a vlhkosti. Plyn má totiž obvykle mnohem menší tepelnou vodivost než tuhá látka. Čím větší je rozdíl tepelných vodivostí, tím vyšší má daná látka izolační schopnosti.

1.7. Bénardova - Marangoniho konvekce

Kromě Brownova pohybu a difúze [30, 39] musíme vzít v úvahu ještě jeden typ přesunu hmoty spojený s přenosem tepla, jímž je proudění nebo-li konvekce, založená na superpozici Brownova pohybu a makroskopického (objemového) přesunu kapaliny v důsledku teplotního pole nebo nějaké další dodatkové hnací síly. Rozlišujeme tedy mezi konvekcí nenucenou, kde např. tekutina proudí pouze v důsledku teplotního gradientu a konvekcí vynucenou, jež je reakcí na vnější síly jako je gradient tlaku (např. čerpadlo). Třetím typem může být kombinace teplotního gradientu spolu se změnou vztlakové síly v důsledku změny hustoty ve vertikálním směru vrstvy kapaliny, viz. Rayleigh-Bénardova konvekce.

Jedním z příkladů vzniku samoorganizovaných struktur, spojených s přenosem hmoty a energie, je vznik Bénardových buněk v důsledku Bénard-Marangoniho termokapilární nestability, respektive Rayleigh-Bénardova vertikálního proudění [31-38]. Rozlišujeme tedy dva rozdílné fyzikální efekty zodpovědné za vznik konvektivní nestability ve vrstvě kapaliny bez a s volným povrchem.



Obr. 10 Princip Rayleigh-Bénardova konvektivního proudění ve vrstvě kapaliny uzavřené mezi dvěma vodivými deskami [42].

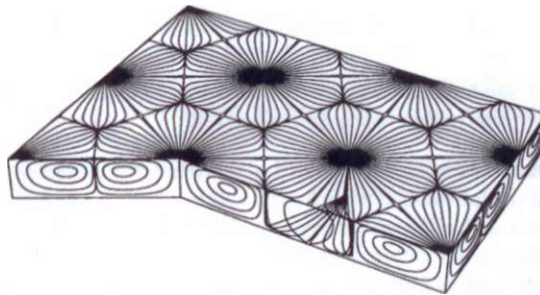
V případě vrstvy kapaliny bez volného povrchu (fázového rozhraní) je za vznik nestability zodpovědný vztlak kapaliny v gravitačním poli řízený změnou hustoty v místech s rozdílnou teplotou. Po překročení určitého horizontálního teplotního gradientu ve vrstvě kapaliny přejde konduktivní vedení tepla do konvektivního, spojeného s přenosem hmoty, viz. obr. 10, - můžeme sledovat vznik Rayleigh-Bénardovy konvekce [35]. Kritický práh, při kterém dojde ke vzniku tohoto organizovaného proudění, závisí na vlastnostech kapaliny, její výšce a je dán hodnotou Rayleighova čísla Ra (25), kde je a koeficient objemové teplotní roztažnosti, g gravitační zrychlení, ΔT změna teploty, d tloušťka kapaliny, κ koeficient teplotní vodivosti a ν kinematická viskozita:

$$Ra = \frac{ag\Delta Td^3}{\kappa\nu} \quad (25)$$

Jednou z prvních souhrnných prací, kromě původních prací H. Bénarda, J. W. S. Rayleigha a J. R. A. Pearsona [33,35,36] zabývající se hydrodynamickou stabilitou kapalin (termální nestabilitou vrstvy kapaliny ohříváné zespodu), je práce S. Chandrasekhara [40], respektive jedna z pozdějších prací P.G. Drazina [41]. Princip

mechanizmu Rayleigh-Bénardova konvektivního proudění je založen na rozdílné hustotě kapaliny při povrchu jedné respektive druhé desky. Rozdílem hustot tedy vzniká konvekce.

Trochu jiná situace nastává v případě vrstvy kapaliny s volným povrchem (fázovým rozhraním kapalina/vzduch). V tomto případě rozlišujeme dva efekty zodpovědné za vznik konvektivní nestability v závislosti na tloušťce vrstvy. Prvním je již zmiňovaná vztlaková síla vyvolaná rozdílnými hustotami kapaliny v různých místech systému. Druhým efektem je nehomogenita povrchového napětí kapaliny, vyvolávající vznik tečného napětí z důvodu teplotních fluktuací, popřípadě rozdílných koncentrací v povrchové vrstvě, což může být rovněž zapříčiněno horizontálním teplotním gradientem. Důsledkem těchto změn je transport po fázovém rozhraní z míst o vyšší teplotě do míst s nižší teplotou (tj. z míst o nižší hodnotě povrchového napětí do míst s vyšším povrchovým napětím - tj. na rozhraní Bénardových buněk). První na tento jev upozornil C. G. M. Marangoni [37] a později v roce 1958 ho dal do souvislosti s Bénardovým problémem J. R. A. Person [36], odtud se této nestabilitě říká Bénard-Marangoniho konvekce (někdy taktéž termokapilární nestabilita), viz. obr. 11.



Obr. 11 Princip transportu částic (hmoty) vedoucí ke vzniku Bénardových buněk v případě Bénard-Marangoniho konvekce, kde kapalina samoorganizovaně proudí v důsledku změny povrchového napětí od středu hexagonální buňky na rozhraní buněk s nejnižší teplotou (nejvyšším povrchovým napětím) [42].

Zda bude konvekce řízena změnou hustoty (vztlakové síly) nebo změnami v povrchovém napětí závisí na poměru Rayleigha a Marangoniho čísla, kterému se říká Bond číslo ($Bo = Ra / Ma$), kde Marangoniho číslo Ma určuje význam tečných, termokapilárních napětí na rozhraní fází a je dáno vztahem (26), ve kterém $\delta\sigma/\delta T$ je změna povrchového napětí s teplotou, ΔT_c změna teploty, d tloušťka kapaliny, κ koeficient teplotní vodivosti a η dynamická viskozita:

$$Ma = \frac{-\delta\sigma/\delta T \Delta T_c d}{\kappa \nu} \quad (26)$$

Obecně platí, že ve vrstvách kapaliny do jednoho centimetru je pro vznik nestability rozhodující změna povrchového napětí (teplotní, koncentrační) a pro vrstvy kapaliny nad jeden centimetr převládá vliv změny hustoty, kde změna v

povrchové napětí nehraje významnou roli a je zanedbávána. Podrobněji je celá problematika nestabilit řízených změnou povrchového napětí zpracována včetně velmi podrobné literární rešerše P. Colinetem a spol. [42]. Dále pak z hlediska konvekce v multifázovém systému A. Nepomnyashchym [43], kde se upozorňuje nato, že nelze zanedbávat dynamické vlastnosti druhé fáze (např. vzduchu), jako při zjednodušujících podmínkách pro rozhraní kapalina/vzduch. V poslední době jsou tyto konvekce intenzivně studovány. Například v disertačních pracech [10, 44] i další literatuře.

Doposud jsme mluvili o vzniku hexagonálních Bénard-Marangoniho buněk, viz. obr. 11, ale některé připravené struktury nemusí připomínat pravidelné hexagonální buňky. Tyto nepravidelná rozhraní buněk vznikají v důsledku překročení jisté kritické hodnoty ε , viz. rovnice (27), kde ΔT je teplota mezi podkladem a rozhráním, ΔT_c je prahová hodnota pro počátek Bénard- Marangoniho nestability:

$$\varepsilon = \frac{\Delta T}{\Delta T_c} - 1 \quad (27)$$

Přechod od hexagonálních buněk k „nepravidelným“ strukturám (buňkám) je někdy nazýván sekundární nestabilitou Bénard-Marangoniho efektu, vznikající při velkých hodnotách ΔT a hodnotách $\varepsilon > 4$. [10, 42]

1.8. Rozpouštění polymerů

Aplikace tenkých vrstev polymerních povrchů tuhých těles vyžadují jejich přechod z výchozího stavu buď do roztoku a jeho odpaření nebo jeho fyzikální naprášení ze směsi “plyn/částice” polymer za příslušných termodynamických podmínek. My jsme se soustředili na první postup, t.j. solubilizaci polymerů v termodynamicky přijatelných rozpouštědlech.

1.8.1. Rychlost rozpouštění polymerů

Rozpouštění makromolekulární látky se liší od mechanismu rozpouštění nízkomolekulárních látek. Nastává až po uplynutí určité indukční periody rozpouštění (t_Q). Při definovaných hydrodynamických podmínkách a konstantní teplotě má stacionární charakter. Označení t_Q bylo zavedeno K. Überreiterem a F. Asmussenem.

Hodnota t_Q je určena především rychlostí difúze rozpouštědla do polymerní substance (Quellungs Zeit) a závisí na objemu a chemické struktuře segmentů jeho molekul.

V následující úvaze bude roztok polymeru považován za binární systém, ve kterém se první komponenta skládá z makromolekulárních klubek solvatovaných do různého stupně. Druhou komponentou jsou molekuly rozpouštědla. Označíme písmenem J místní tok rozpouštědla (vyjádřený v $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) přes jednotkovou plochu rovnoběžnou s povrchem filmu a písmenem c místní koncentraci této komponenty ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$). Hustota toku molekul rozpouštědla v laboratorním souřadnicovém systému (J)_C, je vzhledem k hustotě toku přes optické fázové rozhraní (J)₀, které je definované maximální hodnotou gradientu indexu lomu na rozhraní mezi gelovou a infiltrační vrstvičkou, určená rovnicí (28).

$$(J)_C = (J)_0 + u_{oc} \cdot c_\xi \quad (28)$$

Kde u_{oc} je rychlost souřadného systému O vzhledem k systému C, c_ξ je koncentrace molekul rozpouštědla v uvažovaném místě a čase.

V ustáleném stavu je hustota toku přes optické rozhraní nulová, tj. (J)₀. Rovnici rychlosti rozpouštění (28) je možné přepsat do tvaru:

$$u_{oc} = \frac{(J)_C}{c_\xi}; c = c_\xi; x = \xi \quad (29)$$

Za předpokladu, že se celkový objem v systému v průběhu míšení nemění, je možné napsat:

$$(J)_c = (J)_v = -D_v \frac{dc}{dx} \quad (30)$$

Kde $(J)_v$ je hustota toku ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), D_v je vzájemný difúzní koeficient vzhledem k pevnému souřadnému systému ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Potom J_c musí být nezávislé na x a rovnici (30) je možno integrovat

$$u_{oc} = \overline{D}_v \frac{c_1 - c_2}{\delta_e} \cdot c_\xi \quad (31)$$

nebo

$$u_{oc} = \overline{D}_v \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{\delta_e} \cdot \varphi_\xi \quad (32)$$

kde

$$\overline{D}_v \approx \overline{D} = \frac{1}{c_1 - c_2} \int_{c_1}^{c_2} D_v(c) dc \quad (33)$$

Kde δ_e je efektivní hodnota tloušťky nabotnalé povrchové vrstvičky (m); c je koncentrace molekul rozpouštědla ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$); φ je objemový zlomek rozpouštědla; 1, 2 jsou označení vztahující se na vnější koncentraci rozpouštědla (rozhraní mezi nabotnalou vrstvičkou a rozpouštědlem) a vnitřní koncentraci rozpouštědla (mezi polymerem a nabotnalou vrstvičkou).

V případě rozpouštění polymerů můžeme koncentraci rozpouštědla na rozhraní polymer – nabotnalá vrstvička pokládat za $\varphi_2 = 0$. Při rozpouštění čistého rozpouštědla (i v případě rozpouštění do zředěného roztoku) je možné vnější koncentraci φ_1 považovat za rovnu 1, a potom podle vztahu (32), (33) dostaneme:

$$u_{oc} = \frac{\overline{D}}{\delta_e} \quad (34)$$

Rovnice (34) je téměř identická s rovnicí zavedenou K. Überreiterem a F. Asmussenem.

1.8.2. Závislost rychlosti rozpouštění polymerů na teplotě

Aplikací teorie absolutních rychlostí a Eyringovy teorie aktivovaného komplexu je možné, obdobně jako v případě rovnice pro čas botování (t), odvodit i rovnici pro závislost rychlosti rozpouštění (u_{oc}) na teplotě [45-48] ve tvaru:

$$u_{oc} = u_{oc}^0 \exp\left(-\frac{\Delta H_d^\#}{RT}\right) \quad (35)$$

Kde u_{oc}^0 je předexponenciální faktor ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) definovaný vztahem:

$$u_{oc}^0 = K\lambda^2 e \frac{kT}{h\delta_0} \exp\left(-\frac{\Delta S_{D,d}^\#}{R}\right) \quad (36)$$

Kde $\Delta S_{D,d}^\#$ je zdánlivá hodnota aktivační entropie difúze spojené s rozpouštěním ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$). $\Delta H_d^\#$ v rovnici (35) je potom definovaná vztahem:

$$\Delta H_d^\# = \Delta H_{D,d}^\# - RA_{\delta,d} \quad (37)$$

Kde $\Delta H_d^\#$ je zdánlivá hodnota aktivační entalpie rozpuštění ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) a $\Delta H_{D,d}^\#$ je zdánlivá hodnota aktivační entalpie difúze spojené s rozpouštěním ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Fyzikální smysl konstanty $RA_{\delta,d}$ v rovnici (37) a (49) byl objasněn v pracích [45-47]. Součin $RA_{\delta,d}$ se interpretuje jako izotermická aktivační objemová práce vykonaná systémem při přechodu makromolekulárních klubek z nabotnalé vrstvičky polymeru do roztoku v průběhu rozpouštění.

Podobně jako v případě rovnice pro vnitřní difúzní koeficient rozpouštědla platí stejná teplotní závislost i pro střední vzájemný difúzní koeficient \bar{D} .

$$\bar{D} = \bar{D}_0 \exp\left(-\frac{\Delta D_D^\#}{RT}\right) \quad (38)$$

1.8.3. Rychlost rozpouštění jako funkce molekulové hmotnosti

Pro vyjádření závislosti rozpouštění na molekulové hmotnosti polymeru je možné použít rovnici (34). Je možné rovnici (29) přepsat do tvaru

$$u_{oc} = \frac{\bar{D}}{2} n \langle s^2 \rangle^{\frac{1}{2}} \quad (39)$$

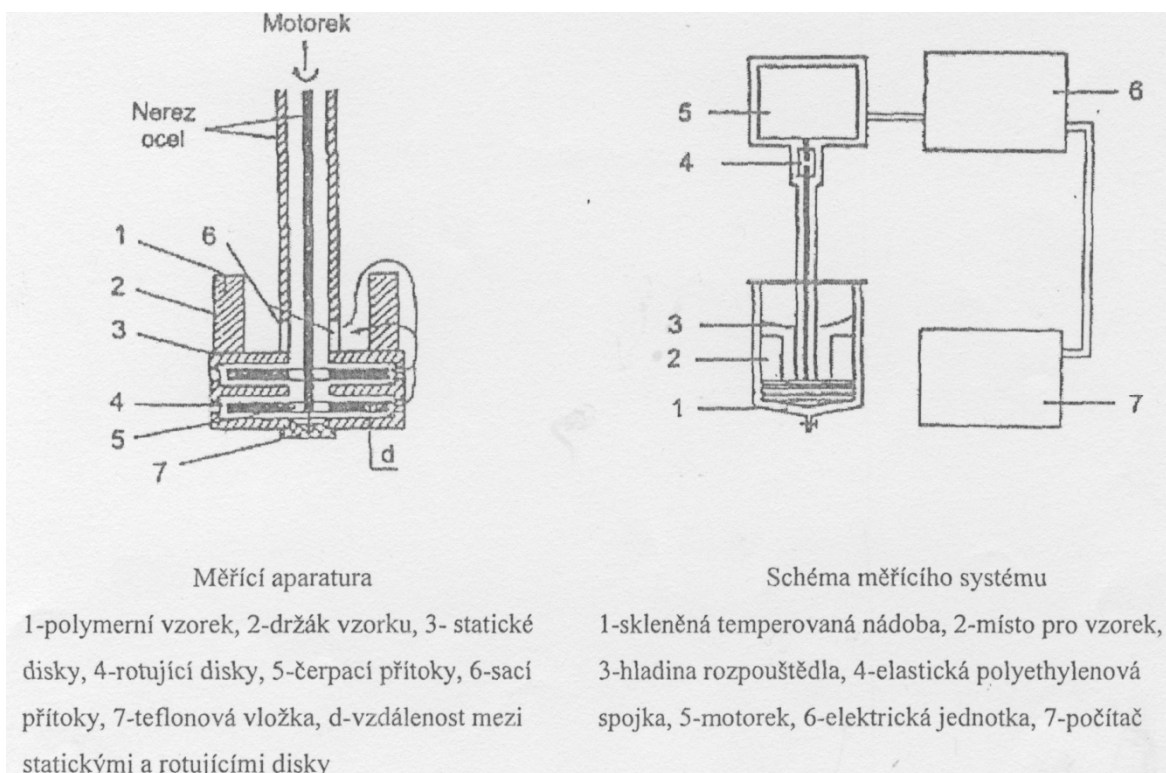
V prvním přiblížení můžeme předpokládat, že \bar{D} a n nejsou funkcí molekulové hmotnosti a s ohledem na (16) dostaneme vztah:

$$u_{OC} = \frac{\bar{D}}{k} \varphi_{\xi} M^{-\frac{\alpha}{2}} \quad (40)$$

který vyjadřuje závislost rychlosti rozpouštění na molekulové hmotnosti polymeru při konstantní teplotě.

1.8.4. Měřicí aparatura

Měřicí aparatura je složena z rotačního reoviskozimetru s cirkulujícím rozpouštědlem umístěným do temperované nádoby opatřené odtokovým ventilem (viz obr. 12). Detailní popis je uveden v práci [49].



Obr. 12. Měřicí aparatura

1.8.5. Numerické zpracování kinetické křivky rozpouštění

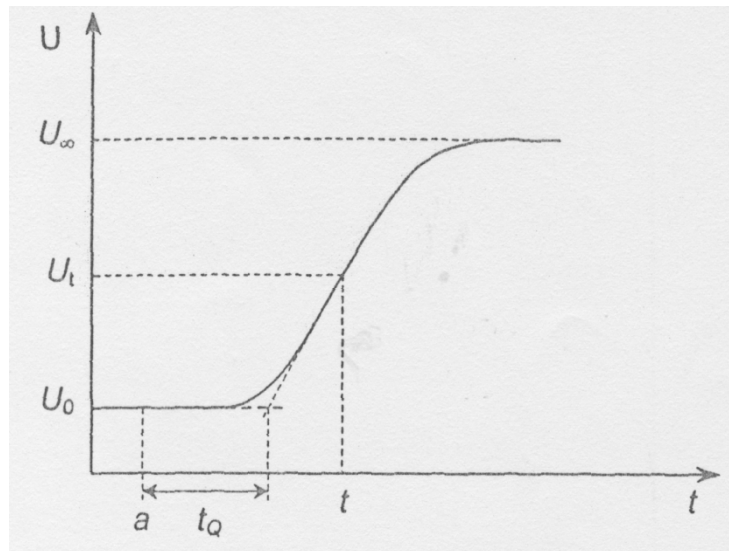
Ze zaznamenané rozpouštěcí křivky (obr. 13) je možné získat kinetické parametry procesu rozpouštění:

- a) čas botování t_Q (s, sekundy) jako úsek na časové ose,
- b) rychlost rozpouštění $u_{oc}(\text{cm}\cdot\text{s}^{-1})$, která je v lineární závislosti se směrnici rozpouštěcí části křivky

Je ovšem nutné přepočítat hodnotu směrnice danou v $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ na hodnoty časové závislosti koncentračních změn polymeru dc_p/dt ($\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$). To provedeme kalibrací intenzity naměřeného záznamu na koncentraci polymeru v roztoku.

$$c_p(t) = \frac{m}{V} \cdot \frac{U_t - U_0}{U_\infty - U_0} \quad (41)$$

Kde m je hmotnost vzorku (g), V je objem rozpouštědla (ml), U_t je intenzita signálu (napětí) v čase t (mV), U_0 je intenzita signálu dokonale ustáleného měřícího systému před vložením vzorku a U_∞ je intenzita signálu po úplném rozpouštění vzorku (obr. 13). C_p je potom v $\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$.



Obr. 13. Základní parametry kinetické křivky

Rychlost rozpouštění se vypočítá podle vztahu [47]

$$u_{oc} = \frac{V}{S\rho_p} \frac{dc_p}{dt} \quad (42)$$

kde V je objem rozpouštědla (ml), S je povrch vzorku (cm^2), c_p je koncentrace polymeru v roztoku ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), ρ_p je specifická hustota vzorku ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) a t je čas (s). Vzhledem k uspořádání experimentu (difúze a rozpouštění probíhá z obou stran vzorku) je nutné při vlastním výpočtu vynásobit plochu vzorku 2x, tedy použít vztah [47]

$$u_{oc} = \frac{V}{2S\rho_p} \frac{dc_p}{dt} \quad (43)$$

Z takto získaných kinetických parametrů (t_Q , u_{oc}) je možné vypočítat střední vzájemný difúzní koeficient \bar{D} a tloušťku nabotnalé vrstvy δ . [47]

$$\bar{D} = 6t_Q u_{oc}^2 \quad (44)$$

$$\delta = \sqrt{6\bar{D}t_Q} \quad (45)$$

Z měření času botnání a rychlosti rozpouštění při různých teplotách je možné vypočítat aktivační energii botnání, rozpouštění, difúze a expanzní práci polymerního klubka pod účinkem vnitřního tlaku podle vztahů [45, 46]

$$t_Q = t_Q^0 \exp\left(\frac{\Delta H_S^\#}{RT}\right) \quad (46)$$

$$u_{oc} = u_{oc}^0 \exp\left(-\frac{\Delta H_d^\#}{RT}\right) \quad (47)$$

$$\bar{D} = \bar{D}^0 \exp\left(-\frac{\Delta H_D^\#}{RT}\right) \quad (48)$$

$$\delta = \delta_0 \exp\left(-\frac{RA_\delta}{RT}\right) \quad (49)$$

Kde $\Delta H_S^\#$ je zdánlivá aktivační entalpie botnání ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), $\Delta H_d^\#$ je aktivační entalpie rozpouštění ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), $\Delta H_D^\#$ je aktivační entalpie difúze ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$); RA_δ je expanzní práce polymerního klubka pod účinkem vnitřního tlaku; ostatní symboly mají obvyklý význam.

Ze vztahu (45) vyplývá, že hodnota času botnání závisí jen na středním vzájemném difúzním koeficientu a na tloušťce nabotnalé vrstvy. Tloušťka nabotnalé vrstvy do určité míry závisí na rychlosti míchání, ale je možné jednoduše zajistit konstantní hydrodynamické podmínky.

Výpočet hodnoty vnitřního tlaku v polymerním gelu je možný metodou podle L. Valka a L. Lapčíka [45,46] na základě experimentálně stanovené hodnoty aktivační

objemové práce polymeru vykonané pod účinkem vnitřního tlaku při jeho přechodu z polymerního gelu do PNV(povrchová nabobtnalá vrstvička):

$$RA_{\delta,s} = (p_i + p) \cdot (\Delta V_{D,s}^{\#} - \Delta V_{dil,s}^{\#} - \Delta V_s^{\#}) + \left(\frac{V_M}{\beta} \right) \sum_{j=0}^{\infty} (-1)^j \cdot \frac{j!}{(j+2)!} \left[\left(\frac{\Delta V_{D,s}^{\#}}{V_M} \right)^{j+2} - \left(\frac{\Delta V_{dil,s}^{\#}}{V_M} \right)^{j+2} - \left(\frac{\Delta V_s^{\#}}{V_M} \right)^{j+2} \right] \quad (50)$$

p_i - vnitřní tlak v PNV; p – vnější tlak; $\Delta V_{D,s}^{\#}$ - aktivační objem difúze spojené s botnáním; $\Delta V_{dil,s}^{\#}$ - aktivační objem zředování polymeru při přechodu s tuhého gelu do povrchové nabobtnalé vrstvičky; $\Delta V_s^{\#}$ - efektivní aktivační objem botnání polymeru; V_M – molární objem rozpouštědla; β - koeficient izotermní expanse z plymeru do povrchově nabobtnalé vrstvičky.

Podobně pro aktivační objemovou práci vykonanou polymerem pod účinkem vnitřního tlaku při jeho přechodu z PNV do koexistujícího rozpouštědla odvodili autoři [45-47] obdobný vztah:

$$RA_{\delta,d} = (p_i + p) \cdot (\Delta V_{D,d}^{\#} - \Delta V_{dil,d}^{\#} - \Delta V_d^{\#}) + \left(\frac{V_M}{\beta} \right) \sum_{j=0}^{\infty} (-1)^j \cdot \frac{j!}{(j+2)!} \left[\left(\frac{\Delta V_{D,d}^{\#}}{V_M} \right)^{j+2} - \left(\frac{\Delta V_{dil,d}^{\#}}{V_M} \right)^{j+2} - \left(\frac{\Delta V_d^{\#}}{V_M} \right)^{j+2} \right] \quad (51)$$

p_i - vnitřní tlak v roztoku; p – vnější tlak; $\Delta V_{D,d}^{\#}$ - aktivační objem difúze spojené s rozpouštěním; $\Delta V_{dil,d}^{\#}$ - je zředovací aktivační objem polymer při jeho přechodu z povrchově nabobtnalé vrstvičky do koexistujícího rozpouštědla; $\Delta V_d^{\#}$ - efektivní aktivační objem vlastního rozpouštění; V_M – molární objem rozpouštědla; β - koeficient izotermní expanse z povrchově nabobtnalé vrstvičky do koexistujícího roztoku.

V tomto vztahu (51) autoři L. Valko a L. Lapčík zohlednili i volbu souřadného system (narozdíl od K. Uberreitera a F. Asmussena).

Výpočet chyby u_{OC}

Chybu rychlosti rozpouštění Δu_{OC} pro každou rychlost rozpouštění u_{OC} určíme podle vztahu:

$$\Delta u_{OC} = u_{OC} \sqrt{\left(\frac{\Delta \frac{dc_p}{dt}}{\frac{dc_p}{dt}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V} \right)^2 + \left(\frac{\Delta S}{S} \right)^2 + \left(\frac{\Delta \rho}{\rho} \right)^2} \quad (52)$$

Veličina	Jednotka	Rovnice pro výpočet	Vysvětlivky
čas botnání t_Q	s	$t_Q = \frac{\delta^2}{6\bar{D}}$	δ je tloušťka filmu, \bar{D} střední difúzní koeficient
rychlost rozpouštění u_{OC}	cm.s ⁻¹	$u_{OC} = \frac{V}{S \cdot \rho_p} \cdot \frac{dc_p}{dt}$	V objem rozpouštědla, S plocha vzorku (cm ²), c_p je koncentrace polymeru (g.cm ⁻³), ρ_p hustota polymeru, t je čas rozpouštění
koncentrace polymeru c_p	g.cm ⁻³	$c_p(t) = \frac{m}{V} \cdot \frac{U_t - U_0}{U_\infty - U_0}$	m hmotnost vzorku (g), V objem rozpouštědla (cm ³), U_t je intenzita signálu v čase t (mV), U_∞ intenzita při úplném rozpuštění vzorku
střední difúzní koeficient \bar{D}	cm ² .s ⁻¹	$\bar{D} = 6t_Q u_{OC}^2$	t_Q čas botnání, u_{OC} rychlost rozpouštění
aktivační entalpie botnání $H_s^\#$	J.mol ⁻¹	$t_Q = t_Q^0 \exp\left(\frac{\Delta H_s^\#}{RT}\right)$	R je plynová konstanta, T je absolutní teplota
aktivační entalpie rozpouštění $H_d^\#$	J.mol ⁻¹	$u_{OC} = u_{OC}^0 \exp\left(\frac{-\Delta H_d^\#}{RT}\right)$	R je plynová konstanta, T je absolutní
aktivační entalpie difúze $H_D^\#$	J.mol ⁻¹	$\bar{D} = \bar{D}^0 \exp\left(\frac{-\Delta H_D^\#}{RT}\right)$	R je plynová konstanta, T je absolutní teplota
aktivační objemová práce $RA_{\delta,s}$	J.mol ⁻¹	$\Delta H_s^\# = \Delta H_{D,s}^\# - 2R \cdot A_{\delta,s}$	viz. předchozí rovnice
aktivační objemová práce $RA_{\delta,d}$	J.mol ⁻¹	$\Delta H_d^\# = \Delta H_{D,d}^\# - 2R \cdot A_{\delta,d}$	viz. předchozí rovnice

Obr. 14. Přehled veličin, jednotek a chyb – kinematické a termodynamické parametry

1.9. Spin coating [51]

Spin coating je rychlý a snadný způsob vytváření tenkých a homogenních organických filmů z roztoků. Spin coating je postup používaný na aplikaci jednotlivých tenkých vrstev na plochých podkladech.

Nadměrné množství roztoku umístěné na podkladu, který je pak otáčen při vysoké rychlosti s cílem šířit tekutinu odstředivou silou. Stroj pro odstředování je tzv. spin coater. Tato metoda byla poprvé popsána A. G. Emslie (1958) [55] a později D. Meyerhofer (1978) [56] pomocí několika zjednodušení.

Tloušťka polymerních filmů závisí na různých faktorech:

- Viskozitě a koncentraci roztoku,
- rychlosti odpařování rozpouštědla,
- otáčkách rotoru,
- času rotace.

1.9.1. Postup při aplikaci

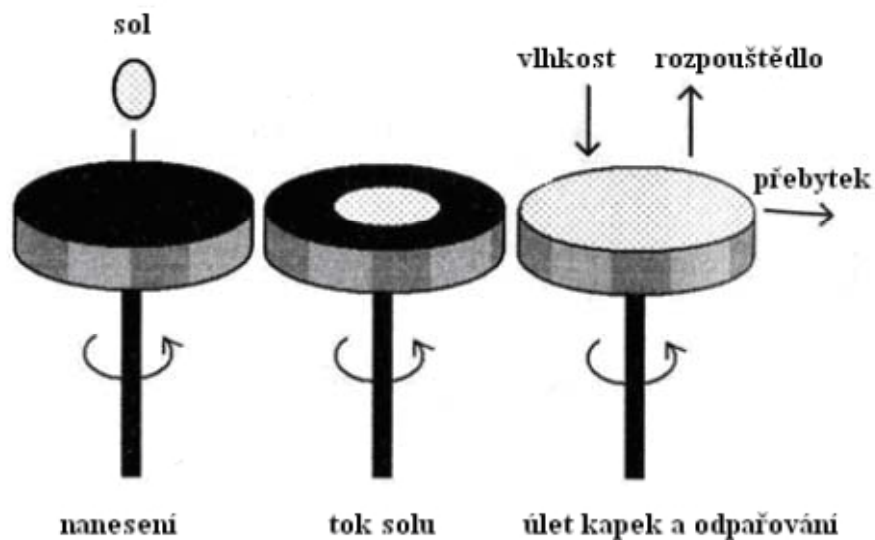
Typické pro tuto metodu je nakapání solu do středu substrátu a následné roztočení substrátu vysokou rychlostí (typicky kolem 3 000 otáček za minutu) kolem vlastní osy, která je kolmá na nanášenou plochu. Dostředivé zrychlení zapříčiní, že se sol rozptýlí k okraji substrátu a zanechá za sebou tenkou vrstvu. Vlastnosti výsledné vrstvy závisí především na vlastnostech solu (viskozitě, rychlosti usychání, množství pevných částic, povrchovém napětí, atd.) a parametrech zvolených pro manipulaci se substrátem (zrychlení, konečná rychlost otáčení, odvod výparů, atd.).

Jedním z nejdůležitějších faktorů spin-coatingu je opakovatelnost. Malá změna parametrů procesu může totiž vyvolat dramatické změny vlastností vrstvy.

Typický proces spin-coatingu se skládá ze 3 kroků (*Obr. 15*):

- a) nalévání solu, může být statické nebo dynamické,
- b) otáčení, rozptýlení do tenké vrstvy,
- c) vysoušení, odpařování rozpouštědel,

Výhodou této techniky je rovnoměrná tloušťka vrstvy, nevýhodou je možnost použití pouze na relativně malé plochy. Tloušťka výsledné vrstvy se pohybuje od 15 do 300 nm a je omezena vznikem velkého napětí vlivem smršťování při tepelném zpracování. Pokud toto omezení není, lze připravit vrstvy o tloušťce až několik desítek mikrometrů. [51,52]



Obr. 15. Rotační nanášení – metoda spin coating

Spin coating je rozšířenou aplikační praxí. Používá se pro uložení jednotného povlaku z organických materiálů a nebo k rovnoměrnému rozdělení částic na rovném povrchu.

2. CÍL PRÁCE

Předložená disertace se zabývá studiem tokových vlastností derivátů celulózy ve statickém - respektive dynamickém uspořádání. Cílem tohoto studia je získání základních materiálových parametrů, účelově připravených derivátů celulózy vhodných pro aplikaci v průmyslových pomocných prostředcích pro různé technologické užití v polygrafii, textilním zušlechťování a jinde. Proto jsme se věnovali jen některým aspektům vlivu struktury a molekulových vlastností na možná technologická využití. K podstatnému zdůvodnění těchto aspektů jsme vycházeli z grantových úloh (formulací) a patentů, které chrání tato racionální využití v prospěch průmyslových partnerů. Sedimentace derivátů celulózy v dynamickém uspořádání je studována na originálně vyvinutém přístroji pracujícím na principu spin coating. Jako podloží jsou použity disky Si <1,1,1> o střední drsnosti 0,5 μ m a tloušťce 300 μ m s cílem získat přesné materiálové charakteristiky z hlediska uvedených praktických cílů. Revitalizace patentové ochrany zabezpečí našim industriálním partnerům komerční bezpečí při jednáních a dalších vývojových pracích. Navíc umožní rozšíření dalšího vývoje těchto komodit a získání předstihu oproti konkurenci.

Z tohoto důvodu byly přiloženy separátky některých příslušných publikací (další budou uvedeny v průběhu obhajoby).

3. ZVOLENÉ METODY ZPRACOVÁNÍ

3.1. Studium samoorganizačních struktur

3.1.1. Rotační disk

Pro studium distribuce zkoumaných systémů v rotačním poli byl sestaven přístroj originální konstrukce na bázi rotujícího disku zabezpečující rotační pohyb bez povrchového chvěvu.



Obr. 16. Přístroj pro studium tenkých filmů – vlastní konstrukce. Princip přístroje – rotující disk poháněný elektromotorem s možností změny otáček.

Rotační disk pro studium toku disperzí a molekulárních roztoků byl zhotoven podle vlastního návrhu ve spolupráci s industriálními partnery.

V nosném rámu je upevněna pohonná jednotka - elektrický motor Siemens. Motor zajišťuje pohon rotačního disku přes hřídel a spojku, která eliminuje vibrace. Rotační disky jsou vyrobeny ve dvou exemplářích. První má hladký obvod, druhý má po obvodě trny na uchycení nástavců. Tyto nástavce mají různý kónus. Nosný rám má výškově nastavitelné nohy. Celé toto zařízení je ovládáno přes ovládací panel, kde lze nastavit počet otáček i směr rotace. Pracovní plocha přístroje je povrchově upravena.

3.1.2. Použité nástroje a roztoky

Pro přípravu roztoků a filmů byla použita hydroxyethyl celulóza (HEC) o různých typických molekulových hmotnostech zakoupená od renomovaných amerických firem. Nitrocelulóza (NC) a karboxymethyl celulóza (CMC) jsou stejného původu. Oxidy kovu pochází z mnichovské pobočky firmy Merck.

Pro záznam vzniklých samoorganizačních struktur bylo použito zpětného projektoru 3M, typ M2660 a optického mikroskopu NIKON Eclipse E50i. Pro studium reologických vlastností je použito viskozimetru ViscoTester VT6L od společnosti Thermo Haake popřípadě Ubelhodeho kapilárního viskozimetru.

Měření a studium filmů probíhalo na katedře ÚFMI Fakulty Technologické Univerzity Tomáše Bati a na FT- Technické univerzitě Liberec.

Pro další studium soustav je k dispozici skenovací elektronová mikroskopie-SEM, Termická analýza – TGA, DTA, infračervená spektroskopie – FTIR od společnosti Shimadzu.

Fotografické záznamy pořízené pomocí fotoaparátu CANON 10mpix jsou zpracovávány, korigovány a analyzovány pomocí programu Adobe Photoshop CS3.

3.1.3. Centrifugace

Odstředování (centrifugace) je postup, který využívá odstředivé síly pro dělení látek různé hustoty, zrychluje rovněž proces sedimentace těchto částic. Rozdělování směsí kapalin nebo kapaliny a tuhých látek o různých hustotách pomocí odstředivé síly se provádí v centrifugách. Podle dosahovaného odstředivého zrychlení, resp. frekvence otáček, konstrukce a účelu, se centrifugy zhruba dělí na nízko-, středně- a vysokoobrátkové. Podle konstrukce rotoru se rozlišují rotory výkyvné a rotory úhlové.

V laboratoři patří k základním postupům, používaným k:

- dělení směsí kapalin,
- odstranění sraženin,
- izolaci nebo odstranění buněk a subcelulárních částic,
- k frakcionaci makromolekul podle hustoty.

[53]

V případě této disertace je postup využití pro vytváření homogenních soustav se specifickým rozdělením částic ve vnitřním objemu tenkých gélových vrstev polymerů.

3.1.4. Rotační ponorná viskozimetrie

Viskozitu kapaliny je možné měřit různými způsoby a to pomocí:

- kapilárního viskozimetru,
- kuličkového viskozimetru,
- rotačního viskozimetru.

Rotační viskozimetr ViscoTester VT6L s Rheo Soft data softwarem, Thermo - HAAKE.

Přístroj umožňuje měření závislosti viskozity na koncentraci a teplotě, dále měření tokových křivek.

Přístroj Visco Tester 6L byl použit pro stanovení viskozity CMC a HEC. Viskozimetr pracuje na stejném principu, jako všechny ostatní rotační viskozimetry, válec nebo kotouč je ponořen do testované látky a měří se síla, potřebná k překonání viskozitního odporu vůči rotaci nebo průtoku. Pružina je spojena s válcem (vřetenem) a motorovou hřídelí, která se otáčí určitou rychlostí. Deviační úhel vřeteny vůči měřicí pružině se měří elektronicky a výsledkem je hodnota točivého momentu. [11]



Obr. 17. Rotační viskozimetr ViscoTester VT6L

3.1.5. Ubbelohdeho viskozimetr

Pro měření viskozity celulóзовých derivátů v rozpouštědlech a aplikaci teorií viskózního toku disperzních soustav potřebných k charakterizaci studovaných systémů byl zvolený kapilární Ubbelohdeho viskozimetr (Obr. 18). Ten se používá hlavně pro měření viskozity newtonovských kapalin.

Podstatou je měření doby Δt potřebného k výtoku V_0 testované kapaliny o hustotě ρ kapilárou s poloměrem R a délkou L vlivem tíhy g . [54]



Obr. 18. Ubbelohdeho viskozimetr

4. VYBRANÉ VÝSLEDKY STUDIA

4.1. Studium samoorganizačních struktur v rotačním poli

Studované materiály jsou v tomto případě aplikovány na povrch křemíkových destiček, na kterých byla jednotlivá měření v rotačním poli prováděna. Destičky tvaru disků o průměru cca 12cm.

Z provedených měření je patrná závislost některých dat systému na otáčkách a rychlosti dávkování. Při otáčkách 0-300 ot./min. je studovaná látka symetricky rozprostřena ve stejném poloměru ke středu.

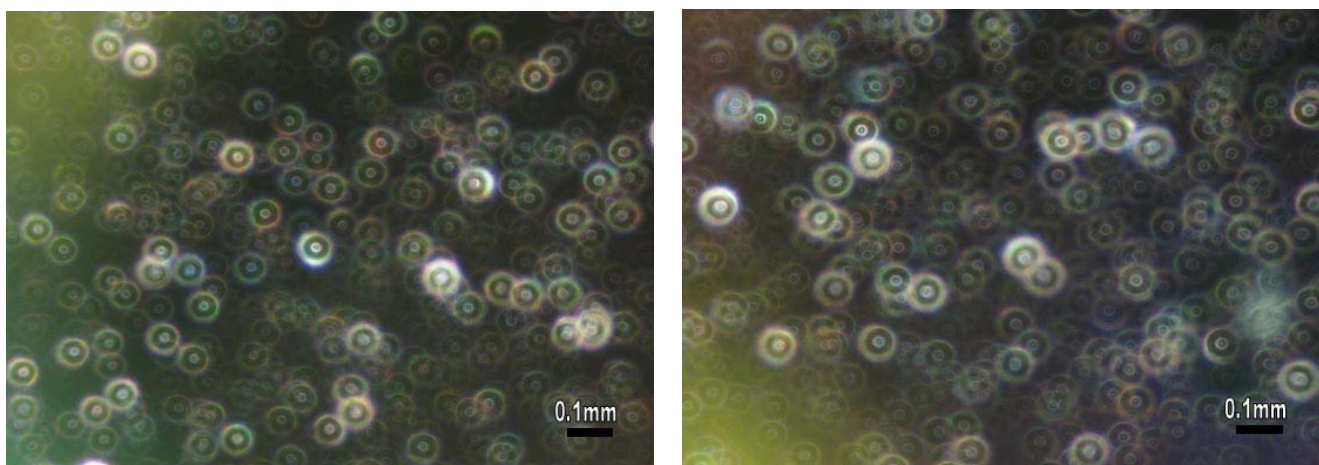
Při otáčkách vyšších než 300 ot/min. dochází k porušení této závislosti a látka je rozstříkována na obvod disku.

4.1.1. Disperze WS_2 v CMC

Disperze WS_2 v CMC byla aplikována na povrch křemíkové destičky a vložena do rotačního disku, kde byly pomocí odstředivé síly rozprostřeny po povrchu destiček.

Na obr. 19 je názorně vidět, že částičky WS_2 jsou přísně kulovitěho tvaru. Kolem těchto částiček vzniká kruhovitě optické haló. Rozdělení částic WS_2 na rozprostřené ploše se vyznačují dvěma symetrickými útvary: hexagonálními a kubickými.

Navíc částice jsou rozmístěny určitým organizovaným způsobem do hexagonálních a případně jinak prostorově přesně vymezených útvarů.



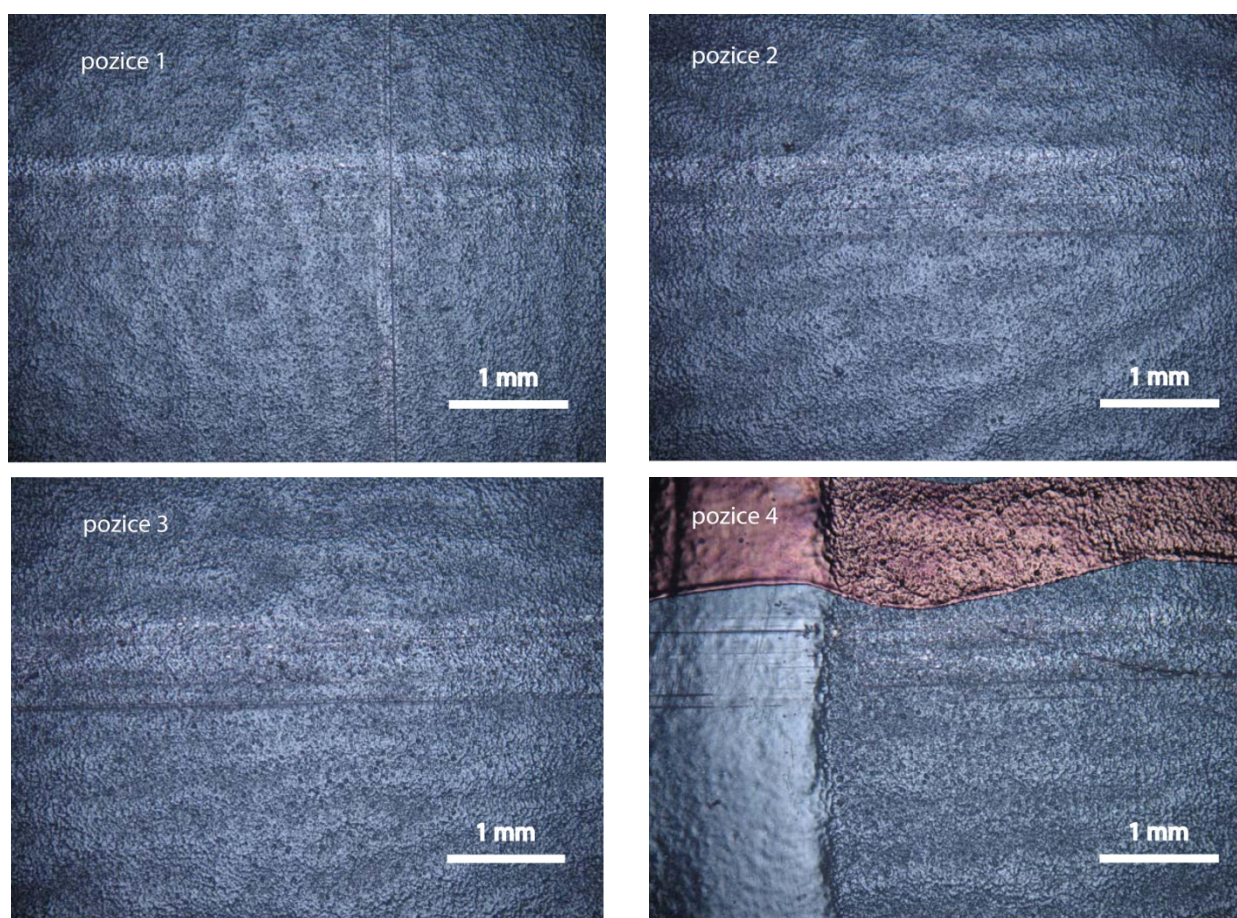
Obr. 19. Disperze WS_2 v CMC aplikovaná na Si destičce

- Obr. 19-1) 1) hexagonální útvary WS2 v rozsahu hloubky ostrosti 0-1d,
2) kubické útvary ve větší hloubce ostrosti 0-5d

Geometrické charakteristiky těchto útvarů: střední vzdálenost částic WS2 ~ 0,35mm. Vliv viskozity prostředí a teploty (rychlosti odpařování) jsou předmětem dalšího šetření.

4.1.2. Aplikace roztoku HEC v ethanolu na křemíkové destičky

Na povrch křemíkových destiček je aplikován roztok HEC v ethanolu. Cílem je studium tokových vlastností.



Obr. 20. HEC v ethanolu

Na obrázku 20 je aplikován roztok HEC v ethanolu na Si destičku. Střed disku je nahoře vlevo, vpravo nahoře a vlevo dole jsou snímky středů vzdáleností ke kraji disku a vpravo dole je snímek okraje disku. Tento experiment tokových vlastností probíhal při 500ot./min.

Dále můžeme na obrázku 20 pozorovat orientaci Bénardových buněk. Ve středu disku (pozice 1) se Bénardovy buňky shlukují kolem středu disku a vytvářejí orientované kruhy. Shluky buněk se dále od středu natahují, jejich osa směřuje směrem k obvodu disku (pozice 2 a 3). V oblasti okraje disku můžeme pozorovat až provazcovitě protažené Bénardovy buňky (pozice 4).

Odstředivá síla má vliv na orientaci vznikajících Bénardových buněk. Při rozstříku látky v procesu spin coating vzniká efekt “hvězdy”, kde jednotlivé spojnice osy a vrcholu jsou jednotlivými osami vznikajících Bénardových buněk.

PŘÍLOHY

- A) **PROCHÁZKA A.**, MACHÁČKOVÁ A., HASÍK P., MINAŘÍK A., LAPČÍK L., SOPUCH T., BARTOŠ M.:
A Study of Rheological Properties of Particular compounds dispersions in Carboxymethyl Cellulose Solutions,
JuniorMat 07, 19.-20. září, Brno 2007, s. 47-51, ISBN 978-80-214-3459-2
- B) **PROCHÁZKA A.**, MACHÁČKOVÁ A., BARCUCHOVÁ A., MINAŘÍK A., LAPČÍK L., SOPUCH T., BARTOŠ M.:
Solid Metal Particles Dispersions in Water - Soluble Polymer Solution – Rheology,
JuniorMat 07, 19.-20. září, Brno 2007, s. 52-56, ISBN 978-80-214-3459-2
- C) LAPČÍK L., MINAŘÍK A., SLEZÁK R., **PROCHÁZKA A.**:
Self-aggregation of matter in gel-like phases,
Acta Metallurgica Slovaca,13, 2007, s. 191-195, Košice 2007,
ISSN-1335-1532
- D) MACHÁČKOVÁ A., LAPČÍK L., RAŠNER J., **PROCHÁZKA A.**, MINAŘÍK A.:
„Kinetics of dissolution of Na⁺ [CMC] and Oxycellulose Mixture“,
Mezinárodní konference Polysaccharides '08, VŠCHT Praha, 12.-14. 11. 2008. Chemické listy - 102, s. 848, Praha 2008, ISSN 0009-2770
- E) LAPČÍK L., MACHÁČKOVÁ A., MINAŘÍK A., LAPČÍKOVÁ B., **PROCHÁZKA A.**, KUBA R.:
The Internal Pressure in Thin Polymer Layers in Contact with Liquids,
41st International Conference on Coating Technology, 17.-19. 5. 2010,
Univerzita Pardubice, str. 27-35,Pardubice 2010, ISBN 978-80-7395-258-7
- F) LAPČÍK L., VOJTĚCHOVSKÝ K., LAPČÍK L. JR., VACKOVÁ K., **PROCHÁZKA A.**, ČEPPAN M., MIKULA M., JANČOVIČOVÁ V.:
Oxidation of Silicone Surface and Specific Properties of Silicone Dioxide,
Silicon 2010, Tecon Sci, str. 254-265, Rožnov pod Radhoštěm 2010,
ISBN 978-80-254-7361-0

**PROCHÁZKA A., MACHÁČKOVÁ A., HASÍK P., MINAŘÍK A.,
LAPČÍK L., SOPUCH T., BARTOŠ M.:**

*A Study of Rheological Properties of Particular compounds dispersions
in Carboxymethyl Cellulose Solutions*

JuniorMat 07, 19.-20. září, Brno 2007, s.47-51, ISBN 978-80-214-3459-2

Příloha A

Czech Society for New Materials and Technologies
Centre for Research and Development of Materials and Technologies
Institute of Materials Science and Engineering, BUT
Institute of Materials Science and Engineering
ASM Internacional



JUNIORMAT '07

5th International conference



September 19 - 20, 2007

**Faculty of Mechanical Engineering
Brno University of Technology
September 19 - 20, 2007**

© ČSNMT Praha 2007
ISBN 978-80-214-3459-2

A STUDY OF RHEOLOGICAL PROPERTIES OF PARTICULAR COMPOUNDS DISPERSIONS IN CARBOXYMETHYL CELLULOSE SOLUTIONS

A. PROCHÁZKA^{1*}, A. MACHÁČKOVÁ¹, P. HASÍK¹, A. MINAŘÍK¹, L. LAPČÍK¹, T. SOPUCH², M. BARTOŠ²

¹ *Institute of Physics and Material Engineering Faculty of Technology Tomas Bata University, Nad Stráněmi 4511, 760 05 Zlin, Czech Republic, * aprochazka@ft.utb.cz*

² *Synthesia a.s., 532 17 Pardubice – Semtín, Czech Republic*

Abstract

There were studied rheological properties of complex inorganic compounds on the base of Fe₂O₃, in powder form, dispersed in solution of water soluble cellulose derivative – carboxymethyl cellulose (CMC). It has been found that for stability of the dispersion is very important outgasing of the particular samples. From the practical point of view it seems to be very important that at a low concentration of CMC system behaves as a Newtonian one and the values of flow behavior indexes lies in the interval from 0,8 to 1,0.

1. Introduction

Interfaces are widely spread in the natural and synthetic composite materials as well [1]. They have a dominant role in the flow characteristics and the other physical quantities characterizing physical properties of these systems [2,3]. It has been proved in the last year that molecules situated on the phase boundary can have quite different energetic characteristics than that situated in an internal volume of coexisting phases. P. Jungwirth [4] has published very interesting results that monomolecular layer of pure water on the phase boundary has a very low value of pH from 1,9 to 4,8. It means that this system is characteristic with very high acidity which could substantineously influence material interaction of the phases and the surface reactivity of species as well.

Carboxymethyl cellulose belongs to the group of ionic cellulose ether and there is characterized by its chemical structure as well as its physical properties, especially:

- Viscosity of its water solution depends on average number of anhydroglucose units (degree of polymerization), on average degree of substitution per monomer unit (the maximum value can reach therefore value of three).
- The properties of CMC are influenced by the distribution of the substituents along the chains.
- The velocity of dissolution of CMC is strongly dependent on the thermal history of the sample [5,6] and on the concentration of the rest electrolytes from the production technological operations (especially NaCl).
- CMC is crosslinked by polyvalent metal ions like Fe³⁺, Cu²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ and is therefore sensitive to purity of solvent (water).

In our previous paper [7] it was very briefly mentioned creation of self – organized structures in hydroxyethylcellulose solutions and its ZnO particular dispersions. This effect on rheological characteristics of CMC solutions and dispersions has to be taken in the regard too.

2. Experiments

The rheological properties of CMC water solutions and its dispersions of Fe₂O₃ particles were studied by HAAKE Visco Tester 6L/A. There was determined the dependency of the dynamic viscosity on shear rate $\dot{\gamma}$ at different polymer concentrations in water and for different Fe₂O₃ particles (diameter 10-30 μ m). As polymer were taken purified industrial products from Hercules BV, the Netherlands (Blanosa 7L and M.w. \sim 92 kDa (L), 250 kDa (M), and 700 kDa (H), 7M, 7H). The solutions of CMC were prepared in distilled water obtained by laminar distillation in a glass apparatus and there were stored in dark room under nitrogen. The samples were milled in the ball mill and the fraction after separation of diameter mentioned above was used to the study. The dependence of dynamic viscosity η of CMC water solutions on shear rate $\dot{\gamma}$ for different polymer concentration (0,5% wt. – 5% wt.) was determined. There is evident that Newtonian behaviour is observable in whole range of $\dot{\gamma}$.

3. Results and Discussion

Carboxymethyl cellulose is polyelectrolyte, it means the macromolecular substance carrying repeating ionizable group – COOH on its molecular chain [8]. It is usually prepared and applied in the form of natrium salt. This polymer exhibit various interesting phenomena because of its dual character as highly charged electrolyte and flexible chain molecule. (Fig. 1)

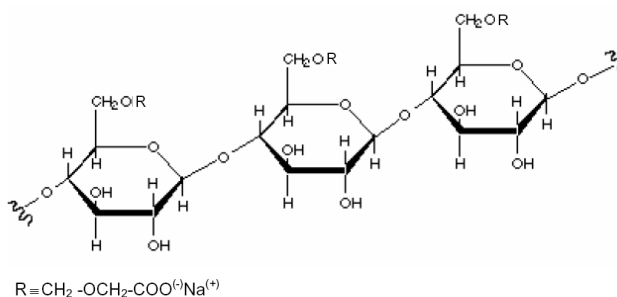
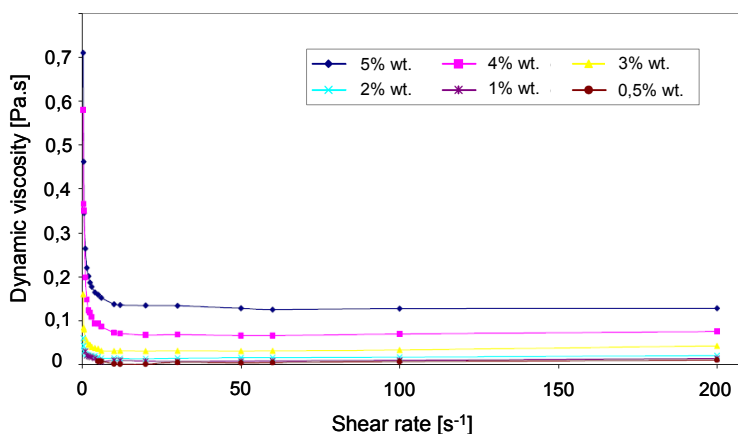


Fig. 1 The structure of CMC monomer unit.

The studied sample of CMC water solutions behaves, from the point of view of rheology, as typical newtonian liquids, merely in the concentration range from 0,5%wt to 5%wt. In the Fig. 2 and Fig. 3 are given dependences of the dynamic viscosity η and the shear stress $\bar{\sigma}$ on the shear rate $\dot{\gamma}$.



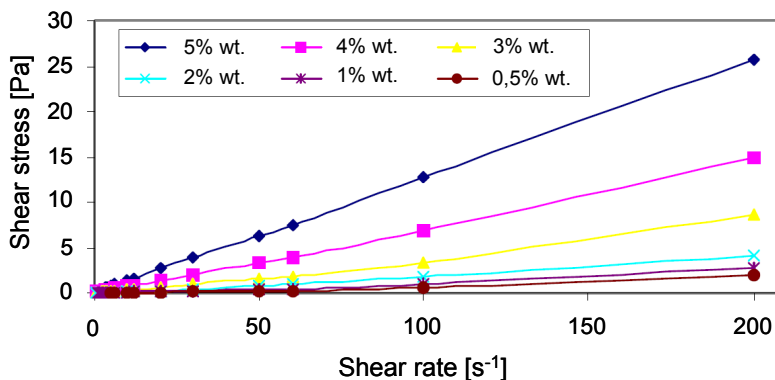


Fig. 2,3 Dependence of the dynamic viscosity η and the shear stress $\bar{\sigma}$ on the shear rate $\dot{\gamma}$ (concentration in % wt.).

There is evident that for the study of self-aggregation of CMC in gel-phases of CMC/H₂O and CMC/H₂O solid particles this sample seems to be better than the others (Blanose 7M and Blanose 7H). (Fig. 4,5)

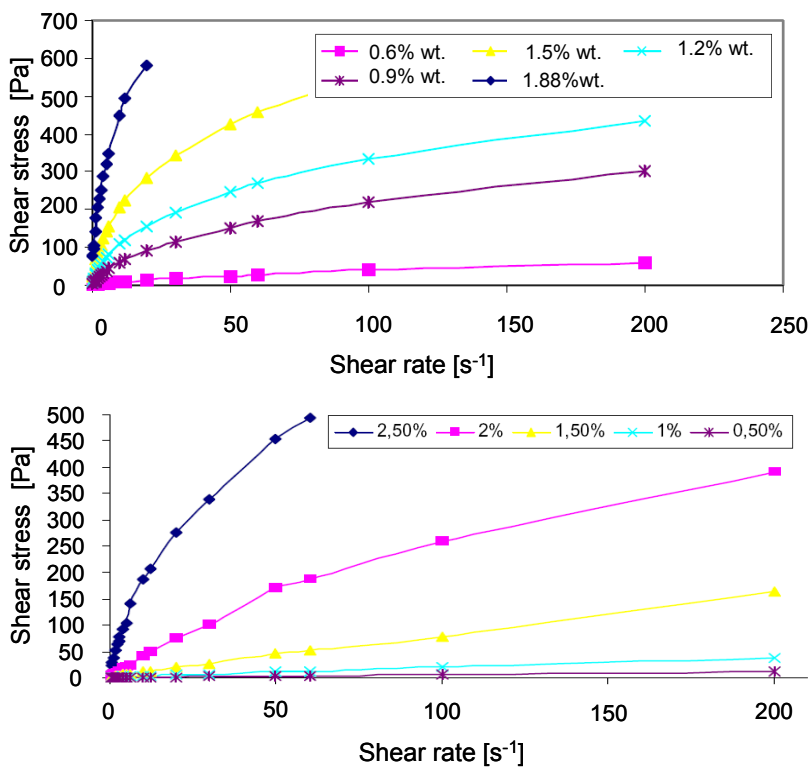


Fig. 4,5 Dependence of the shear stress $\bar{\sigma}$ on the shear rate $\dot{\gamma}$ of Blanose 7M and Blanose 7H (concentration in % wt.).

Insertion and intensive mixing of particles of ZnO.Fe₂O₃ in the solution of CMC leads to creation of thin surface layer in the boundary dispersion/air. For this reason the dispersions were outgassed by applying of a mild vacuum at 50 °C for 3 minutes. The shear stress dependences on shear rate for the studied dispersions are in Fig. 6

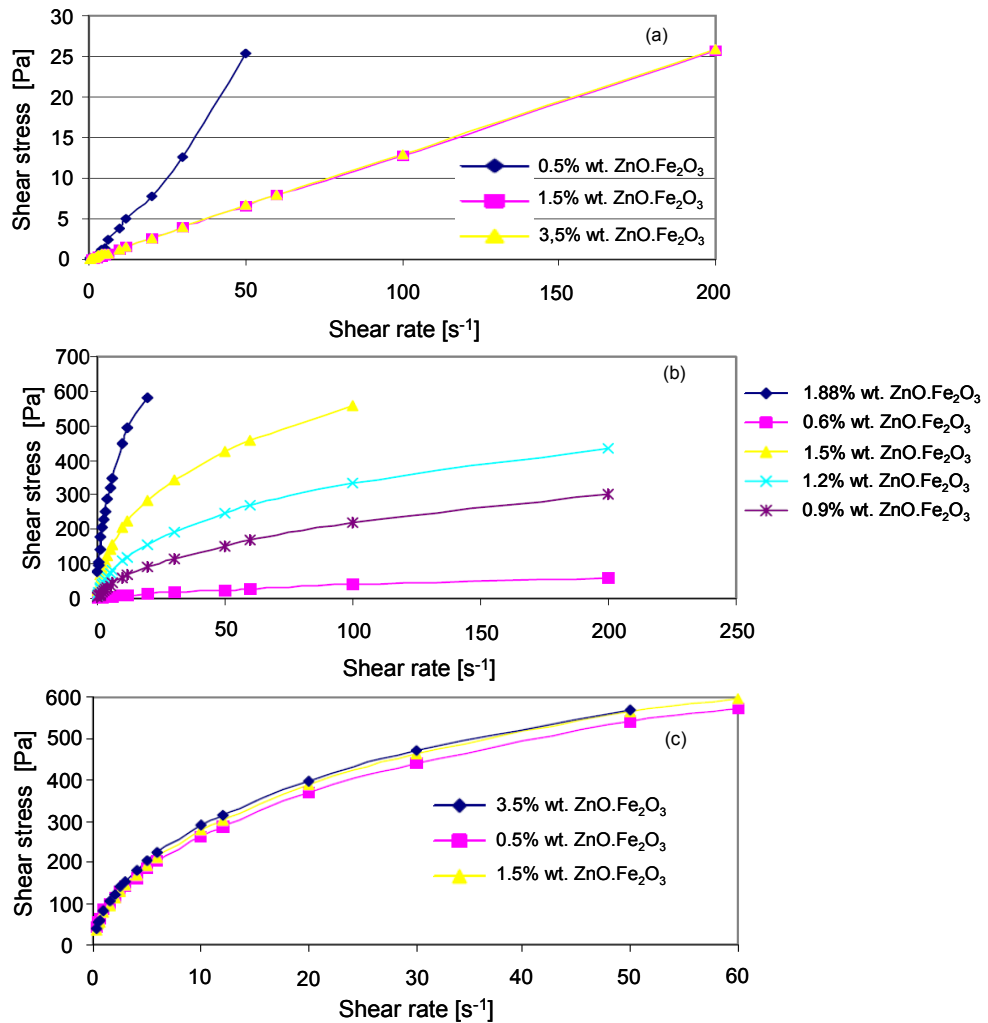


Fig. 6. Dependence of shear stress $\bar{\sigma}$ (Pa) on shear rate $\dot{\gamma}$ (s^{-1}) for dispersions of ZnO.Fe₂O₃ in water solutions of CMC-1(a), CMC-2(b), and CMC-3(c).

The viscosity of colloidal dispersions is strongly dependent on the method of measurement and thermal history of preparation. This fact used to be explained by a non-linear dependence of the shear stress $\bar{\sigma}$ on the shear rate $\dot{\gamma}$. In the mechanics of non-Newtonian liquids the dynamic viscosity η is taken as a material constant in Newtonian viscosity law which altogether with effective density fully characterized the mechanical aspects of one-phase flow at given temperature and external pressure [2]:

$$\tau = const \dot{\gamma} \quad , \quad \tau(\dot{\gamma}) = \eta \dot{\gamma} \tag{1}$$

Deviations of viscosity behavior of solutions and ZnO.Fe₂O₃ dispersions in water solutions of CMC-2 (Blanose M) and CMC-3 (Blanose H) are increasing with increasing molecular weight and concentration of the polymers. This observation can be explained as a consequence of mutual orientation and entanglement effects on long chains leading to pseudoplastic behavior in some extent. As a local measure of the pseudoplasticity can be taken the flow-behavior index n introduced by A.B. Metzner and J.C. Reed [9].

$$n = \frac{d \ln \eta}{d \ln \dot{\gamma}} + 1 = \frac{d \ln \sigma}{d \ln \dot{\gamma}} \tag{2}$$

and “dissipation factor” (dissipation function) Φ

$$\Phi = \sigma \cdot \dot{\gamma} \quad , \quad n = \frac{d \ln \Phi}{d \ln \dot{\gamma}} \tag{3}$$

The value of Φ at conditions of the shear flow represents of work contribution of the contact forces to unit volume element deformation in time unit ($\Phi \equiv \text{J.m}^{-3} \text{s}^{-1}$) [10]. From data given in Table 1 it seems to be evident that Φ is growing with $\dot{\gamma}$ exponentially.

Table 1. The dependence of dissipation factor Φ ($\text{J.m}^{-3} \text{s}^{-1}$) on shear rate $\dot{\gamma}$ (s^{-1}) and polymer concentration in water (CMC-Blanose 7L).

CMC-Blanose 7L concentration (wt. %)	shear rate ratio $\dot{\gamma}$ (s^{-1})	dissipation factor Φ ($\text{J.m}^{-3} \text{s}^{-1}$)
0,5	0-200	0,001
1,0	0-200	0,100
2,0	0-200	0,013
3,0	0-200	0,018
4,0	0-200	0,075
5,0	0-200	0,125

4. Conclusions

There was studied dependence of dynamic viscosity of CMC solutions in water on shear rate. It has been found that in the all studied samples this dependence is exponential with a rapid decrease in the range $0 \leq \dot{\gamma} \leq 10 (\text{s}^{-1})$. The CMC sample of the molecular weight 90 kDa in all concentration range in water from 0,5% wt. to 5% wt. behaves as the Newtonian liquid. The received values of the flow-behavior index n for this system are between 0,8 to 1,0. The dissipation factor Φ for the same solutions of CMC are increasing exponentially with increasing polymer concentration and shear rate as well. Insertion of $\text{ZnO.Fe}_2\text{O}_3$ particles in CMC water solutions increase the value of shear stress for the low concentration (0,5% wt.), at a higher concentration (1,5%wt – 3,5%wt) is lower again. There is supposed that after solid particles surface saturation with polymer the increase of their concentration in dispersion there is probably changed the character of its flow.

References

- Fleer G.J., Cohen-Stuart M.A., Schentjens J.M.H.M., Crosgrove T., Vincent B.: "Polymer at Interfaces", Chapman & Hall, Chap. 2, London 1993.
- Wein O: "An Introduction to Rheology" Vutium, Brno 1996 (in Czech).
- Laarson R.G.: "The Structure and Rheology of Complex Fluids", Oxford Univ.Press, Part III., Chap. 6,7, and 9, New York 1999.
- Jungwirth P.: Chemistry and Engineering News 2007 (Taken form Tech. tydenik 10/2007).
- Mikula M., Čeppan M., Blecha J., Lapčík L., Kalíšek V.: Polymer Testing, **8**, 339-351 (1989).
- Polavka J., Mastihuba M., Lapčík L.: "Diffusion Process of Water-Soluble Polymer Swelling", in (Ed. J. Panák) Polygrafia Academica '84 Proceedings, STU Press, pp. 383-394, Bratislava 1984.
- Minařík A., Lapčík L., Chimiak A., Hrubá M., Vašina M.: Nano '06 Conference Proceedings (Editor J. Švejcar, ISBN 80-214-3331-0, Vutium, pp. 222-225), Brno 2006.
- Oosawa F.: "Polyelectrolytes", Marcel Dekker, Inc., New York 1971
- Metzner A.B., Reed J.C.: A.I.Ch.E. Journal **1**, 434 (1995).
- Fredrickson A.G.: "Principles and Applications of Rheology", Prentice – Hall, Inc., Englewood Cliffs, Chap. 3.7, (1964).

**PROCHÁZKA A., MACHÁČKOVÁ A., BARCUCHOVÁ A.,
MINAŘÍK A., LAPČÍK L., SOPUCH T., BARTOŠ M.:**

*Solid Metal Particles Dispersions in Water - Soluble Polymer Solution –
Rheology*

JuniorMat 07, 19.-20. září, Brno 2007, s.52-56, ISBN 978-80-214-3459-2

Příloha B

Czech Society for New Materials and Technologies
Centre for Research and Development of Materials and Technologies
Institute of Materials Science and Engineering, BUT
Institute of Materials Science and Engineering
ASM Internacional



JUNIORMAT '07

5th International conference



September 19 - 20, 2007

**Faculty of Mechanical Engineering
Brno University of Technology
September 19 - 20, 2007**

© ČSNMT Praha 2007
ISBN 978-80-214-3459-2

SOLID METAL PARTICLES DISPERSIONS IN WATER - SOLUBLE POLYMER SOLUTION - RHEOLOGY

A. PROCHÁZKA^{1*}, A. MACHÁČKOVÁ¹, A. MINAŘÍK¹, A. BARCUCHOVÁ¹, L. LAPČÍK¹, T. SOPUCH², M. BARTOŠ²

¹ *Institute of Physics and Material Engineering Faculty of Technology Tomas Bata University, Nad Stráněmi 4511, 760 05 Zlin, Czech Republic, * aprochazka@ft.utb.cz*

² *Synthesia a.s., 532 17 Pardubice – Semtín, Czech Republic*

Abstract

The stability of dispersions of solid particular compounds in polymer solutions is strongly dependent on specific adsorption of macromolecular chains on solid phase/liquid polymer solution boundary. Degree of adsorption also influences the rheological properties of the systems, i.e. a specific character of viscosity on shear rate dependence. The following systems were studied: carboxymethyl cellulose (CMC) of M.W. 90 – 350 kDa. The concentrations CMC range varied from 0,3 to 5,0 % wt., Cu and Ti spherical particles of diameter from 100 to 50 microns, and for comparison WS₂ spheres of 8 nanometers were used to study.

1. Introduction

Electrically charged groups attached to linear polymer chain strongly influence the stability of these systems in solutions and dispersions as well. The charge of these macroions produces a strong electric field which can principally influence conformations of polymer chains, especially their volume expansion and mutual repulsion. On the other hand the strong electric interaction between the polyvalent macroion and center ions situated in polymer chains surrounding may be a source of the characteristic properties of these systems. The morphology of polyvalent macroions determinates their ability to a movement in different gradient fields and specific interaction with coexisting solid surfaces. There is supposed that van der Waals forces and electrostatic forces are the dominating long-range attractive forces between particles in different type of dispersions. With increasing charge localized on the principal chain and its side branches there is changed chain shape from a coil to a fully extended one. The strong correlation between the shape and the electric state can be another source of the characteristic properties of polyelectrolyte. The polyelectrolyte gel-like systems can be also used as a transformer of chemical energy to mechanical work. In this paper there are presented results of the study of rheological properties of disperse systems containing solid particles of copper, titanium and wolfram disulfide distributed in carboxymethyl cellulose natrium salt in water solution. While the first particles have a microscopic scale diameter (Cu - $d = 100 \mu\text{m}$, Ti - $d = 50 \mu\text{m}$), the last one compounds has been nanometric in scale (WS₂ - $d \sim 8 \text{ nm}$).

2. Theoretical part

The dynamic properties of disperse systems are the result of their structure and dimension. Enormous surface between solid particles of dispersed phase and the environment surroundings significantly contribute to the total energy content of the systems through surface energy value. It has been given a high stress in the past on the study of adhesion between solid particles and solid

surfaces. There is supposed that van der Waals forces and electrostatic forces are the dominating attractive forces between the adherents [1-3].

When the van der Waals attraction begins to play more important role usually start a significant self-organization process and for this reason more complicated flow behavior occurs. Aggregated particular dispersions are common examples of the systems in which the apparent viscosity dependence on the rate of shear and differences in flow aggregates. In these cases the flow existence complicated situation inside the system because the shearing forces associated with viscosity that operate across the flow may disrupt or reorganized the aggregates. Two effects can be observed: the velocity profile of liquid near static wall is deformed and the suspended solid particles screen flow laminar streamlines, and secondly, the dispersed in the velocity gradient and some of the energy is deposited on the particle.

The increase in viscosity due to dispersed particles is expected to increase with the concentration of the particles over the value determined by A. Einstein Law:

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

where η and η_0 are the viscosity of dispersion and liquid and φ is volume fraction of suspended particles in terms of a power series in concentration.

$$\eta = A + Bc + Cc^2 + \dots \quad (2)$$

where A, B, C, \dots are constants which values to be determined.

Dispersion of solid particles in liquids do not necessarily behave like Newtonian fluids. The non-Newtonian fluids in shear flows may be classified broadly into three types [4]:

- fluids with shear stresses that at any point depend on the shear rates only and are independent on time,
- bingham plastics - material that require a minimum amount of stress known as yield stress before deformation,
- pseudo plastics, those in witch the shear stress decreases with shear rate,
- shear thickening (dilatant) fluids, the stress uncreases with a shear rate.

Fluids in which the shear stress/shear rate behavior depends on time - this system can be divided into two categories thixothopic and rheopectic.

In the first case (thixotropic) the microstructure of the fluid progressively breaks down and the viscosity decreases. In the second one the applied shear promotes gradual formation of local structure and the apparent viscosity increases [4].

3. Experimental

Carboxymethyl cellulose natrium salt products of higher purity (for specific application use only) Blanose 7L, Blanose 7M and Blanose 7H (CMC 1-3) were provided by Hercules B.V. (The Netherlands) through their office (Hercules CZ) in Prague. The molecular weight was checked by viscometric method. There were found the value of M.W.: 92 kDa (7L), 250 kDa (7M) and 700 kDa (7H). The water was obtained by laminar destilation in glass apparatus by standard procedure. The spheric type of pulveric Cu and Ti (drameler Cu – 100 μm , diameter Ti – 50 μm) were received from Ferak GmbH through Lachema Brno. The flow properties were studied by HAKE Visco Tester 6L/R equipped by appropriate system of sensors. Results of the

measurement were worked up by Rheowin software. All measurement were done at the same temperature 25 °C.

4. Results and Discussion

In last years there were published a few paper concerning of properties and application of metal dispersions in different polymer media [4-8]. Especially there has been applied enormous work on degradable and copper – based nanocomposite materials with focus on their antimicrobial properties [8]. Particular metal dispersions in water soluble natrium salt of carboxymethyl cellulose have a characteristic rheological properties (Fig. 1-5). The linear dependence of shear stress $\bar{\sigma}$ (Pa) on shear rate $\dot{\gamma}$ (s^{-1}) in (fig. 1) points out on the Newtonian character of the low molecular weight CMC water solution. Dynamic viscosity η rapidly decrease with increasing shear rate $\dot{\gamma}$ and beginning of $\dot{\gamma}$ approx. $15 s^{-1}$ is invariant on it. (Fig. 2)

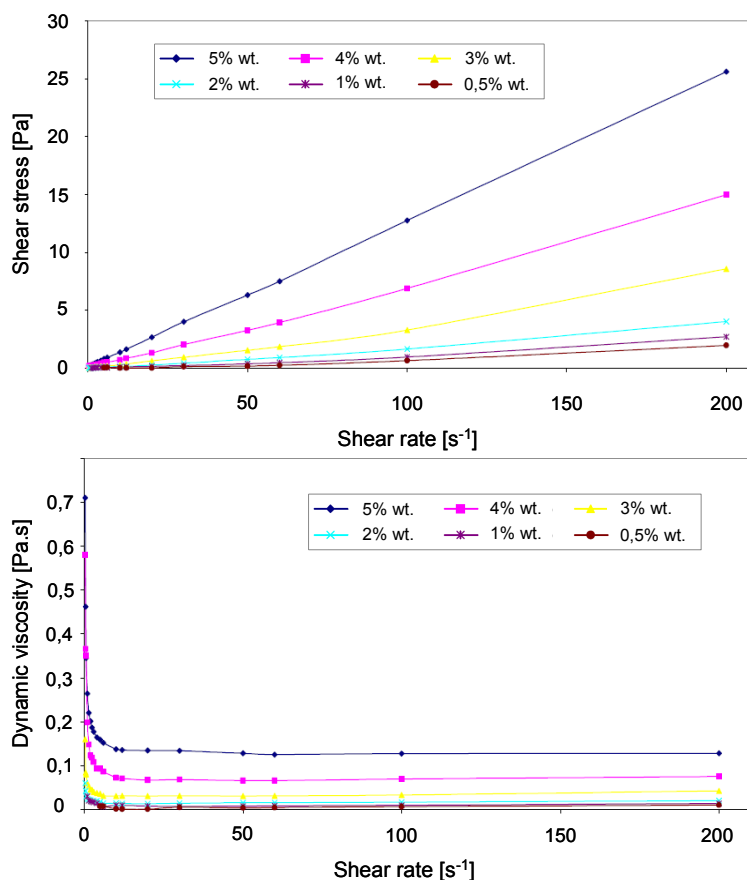


Fig. 1. and 2. Characteristic rheological properties of water solution carboxymethyl cellulose-Blanose 7L (concentration in %wt.)

Incorporation of particular Cu and Ti into CMC solution (5 % wt.) in water does not change of the tangents in dependence $\bar{\sigma} = \bar{\sigma}(\dot{\gamma})$ subsequently (fig. 3,4) in the given concentration range. (from 4 mg to 160 mg of metal in volume of solution – 165 ml). It was supposed that the metallic surfaces are defective one with ionic spots of Cu^{+n} and Ti^{+m} . which are able to bond through ionic interaction CMC through carboxylic group. and create a “flying shell” improving the flow properties of the dispersions. This effect has not been proved. On the other hand such a system is suitable to the study of Benard - Marangoni effects of self – organization during fast plaster casting process of laminar polymeric films for different application. A little bit different situation one can observe in the cast of tungsten disulphide dispersions. (Fig. 5,6)

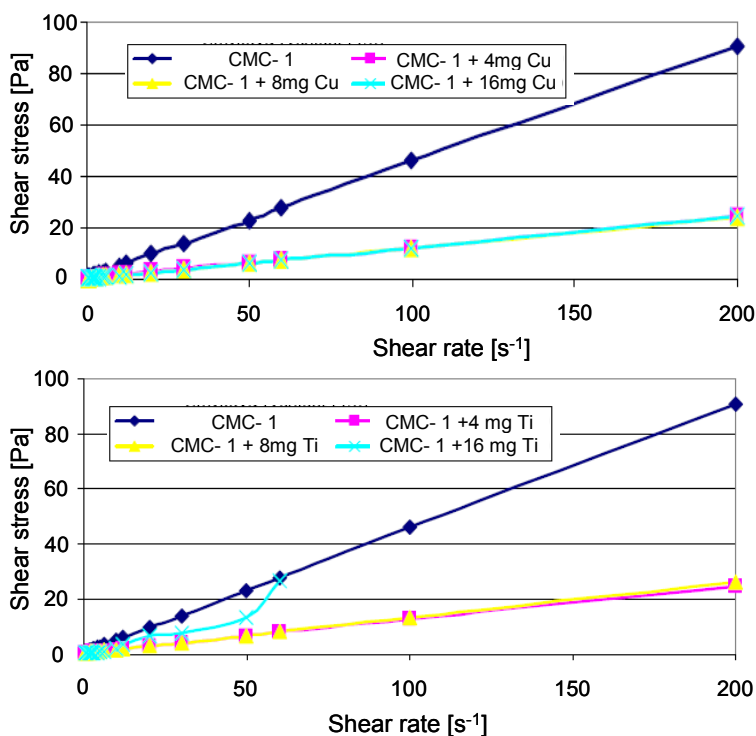


Fig. 3 and 4. Dependence of shear stress $\bar{\sigma}$ on shear rate $\dot{\gamma}$ of Cu (first one) Ti (second one) dispersion in 5 % wt. CMC-1/H₂O (160ml).

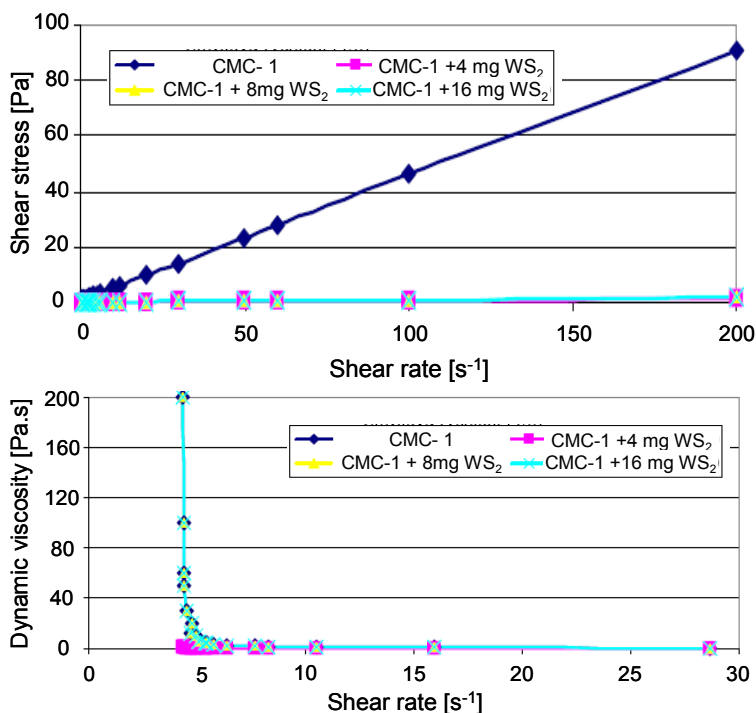


Fig. 5 and 6. Characteristic rheological properties of dispersion in 5% wt. CMC-1/ H₂O (168 ml).

It seems to be evident an influence of WS₂ particles of nanometric dimension on the flow properties mentioned above. One may suppose that spherical particles of WS₂ preferably interact with water clusters and orient them in the flow direction and through this effect depress a temporal through hydrogen bonds association in the system. Nevertheless, the increase of

molecular weight of CMC (Fig. 7,8) is connected with local clustering of CMC chain and it may cause a cage structures creation in which the WS_2 particles are hidden.

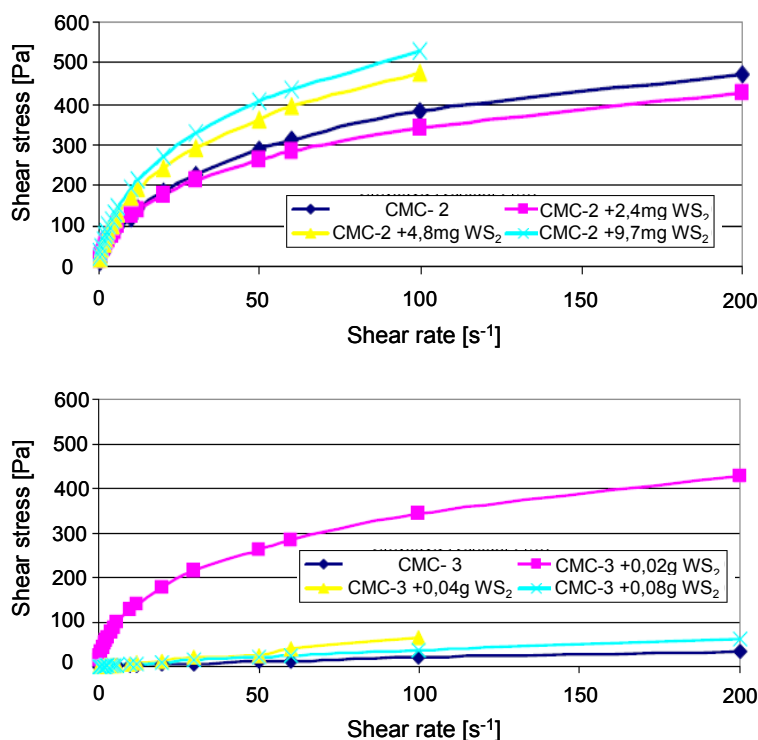


Fig. 7 and 8. Dependence of shear stress $\bar{\sigma}$ on shear rate $\dot{\gamma}$ for dispersion WS_2 1,4 % wt. in CMC-2 (first one) and in CMC-3 (second one) /H₂O (165 ml).

4. Conclusions

It can be concluded from the rheological measurement that solid spheric metallic particles of Cu and Ti of the given diameter (Cu – 100 μm , Ti ~ 50 μm) do not substantially influence the flow properties of their dispersions in 5 % wt. carboxymethyl cellulose water solutions. This should be explained by an existence of very narrow adsorption layer of the polymer on the surfaces of the particles which cannot influence the flow properties. The dispersions of nanometric particles of WS_2 depress the aggregation ability of the chains of polymer and for this reason decrease the dynamic viscosity of the system.

References

- [1] Heimenz P.C., Rajagopalan R.: Principles of Colloid and Surface Chemistry, 3.rd Edition, Marcel Dekker, Inc., Chapter 1, New York 1997.
- [2] Hunter R.: Fundamental of Colloid Science, vol. 1.,2., Oxford University Press, (1990).
- [3] Di Cera E. Thermodynamic Theory of Site - Specific Binding Processes in Biological Macromolecular, Cambridge University Press, Chapter 1, Cambridge 1995.
- [4] Klabunde K.J.: "Nanoscale Material in Chemistry", Kenneth J.K. (Ed.), Wiley – Interscience; New York 2001.
- [5] Gubin S.P., Colloids Surf., A 202, 155 (2002).
- [6] Wang X., Du Y., Yang J., Wang X., Shi X., Hu Y. Polymer 47, 6738 (2006).
- [7] Marini M., De Niederhausen S., Iseppi R., Boudi M., Salia C., Toselli M., Pilati F., Biomacromolecules 8, 1246 (2007).
- [8] Balog L., Swason D.R., Tomalia D.A, ... Nano Test. 1,18, (2001).

LAPČÍK L., MINAŘÍK A., SLEZÁK R., **PROCHÁZKA A.:**

Self-aggregation of matter in gel-like phases

Acta Metallurgica Slovaca, 13, 2007, s. 191-195, Košice 2007,
ISSN-1335-1532

Příloha C

SELF-AGGREGATION OF MATTER IN GEL-LIKE PHASES

Lapčik L. *, Minařík A., Slezák R., Procházka A.

Institute of Physics and Material Engineering, Faculty of Technology, Tomas Bata University in Zlin, Nad Stráněmi 4511, 760 05 Zlin, *llapcik@ft.utb.cz

SAMO-AGREGACE LÁTKY V GELOVÝCH FÁZÍCH

Lapčik L. *, Minařík A., Slezák R., Procházka A.

Institut fyziky a materiálového inženýrství, Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Nad Stráněmi 4511, 760 05 Zlin, *llapcik@ft.utb.cz

Abstract

There was studied the Bénard-Marangoni convection in the gel-like phases of hydroxyethylcellulose (HEC) containing of freshly precipitated silver iodide, silver bromide and silver chloride. It has been found that side by side of the mentioned convection caused with temperature gradient between bottom and a free upper surface of the studied disk layer, affect the molecular precipitates of AgX (X=Cl, Br, I) to associate and produce specific types of crystallites of different symmetry [1,2].

Keywords: precipitation, silver halogenide, Bénard-Marangoni convection

Abstrakt

Byla studována Benard-Marangoniho konvekce v „gelových“ fázích hydroxyethylcelulózy (HEC) s obsahem čerstvě vysráženého jodidu stříbrného, bromidu stříbrného a chloridu stříbrného. Bylo zjištěno, že výše uvedená konvekce způsobená teplotním gradientem mezi spodní vrstvou a volným horním povrchem studovaného disku, ovlivňuje molekuly precipitujícího halogenidu stříbra AgX (X=Cl, Br, I), které asociují a produkují specifické typy krystalitů o rozdílné symetrii [1,2].

1. Introduction

When a horizontal layer of fluid dispersion with a free upper surface is heated from below, convective motion sets in as a result of two physical effects. The first one is the buoyancy force due to the temperature dependence of the density ρ who can be characterized with thermal dilatation coefficient α :

$$\alpha = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T} \quad (1)$$

The second effect, the thermocapillary effect, is connected with arising of a secondary driving force caused by decreasing surface tension as a result of lowering interaction between molecules with increasing temperature:

$$\gamma = -\frac{\partial \rho}{\partial T} \quad (2)$$

The existence of a free surface, and therefore surface tension implies that one can compute a capillary length λ_c . Its value represent the spatial extent on which surface energy is comparable to bulk energy, that is it represents the spatial extent on which surface tension effects are relevant for a layer fluid at rest:

$$\lambda_c = (\sigma / \rho g) \quad (3)$$

where g is the magnitude of the gravity field.

When the fluid thickness h is lower than λ_c , surface tension is predominant over gravity. The ratio of h to λ_c is the static Bond number B_o :

$$B_o = \frac{\rho g h^2}{\sigma} = \left(\frac{h}{\lambda_c} \right)^2 \quad (4)$$

The dynamical Bond number B_d is defined as the ratio of thermocapillary forces to thermogravity forces:

$$B_d = \frac{\rho \alpha g h^2}{\gamma} = \left(\frac{h}{\lambda_{th}} \right)^2 = \frac{Ra}{Ma} \quad (5)$$

where Ra and Ma are Rayleigh and Marangoni numbers:

$$Ra = \frac{\alpha g h^4}{\nu} \frac{\Delta T}{Kl} \quad ; \quad Ma = \frac{\gamma h^2}{\rho \nu K} \frac{\Delta T}{l} \quad (6)$$

For water in literature given values [3] at 20°C: $\lambda_c = 2,8$ mm, $\lambda_{th} = 88,5$ mm.

In the presented work seems to be situation more complicated because the starting liquid system comprises: alkali halides, silver nitrate, water and hydroxyethylcellulose. After precipitation the reaction product consists: alkalic nitrate, silver halide precipitate, water and hydroxyethylcellulose. There is generally known that small amounts of electrolytes strongly influence the surface energy of liquid solution, diffusion conductivity as well.

For this reason there is this contribution concentrated on the structural characteristics the resulting system after water slow evaporation under described conditions.

2. Experimental

The starting solution of hydroxyethylcellulose (Natrosol 250 LR, Hercules Inc.) of 1 wt. % concentration was divided into two equivalent volume parts. To these parts were added precursors of AgBr, AgI, or AgCl, potassium bromide, lithium iodide, sodium chloride and silver nitrate in concentration corresponding to 0,01; 0,1 and 0,5 molar solution successively. The both solution are mixed altogether under intensive stirring at the same temperature for 10 second. Then the system was poured on Petri dishes and under vibrations-less and sterile condition tempered at 25°C, 50 °C, or 70°C, drying time of 72 hours. After delamination of the films from the glass surfaces of Petri dishes there were kept in dessiccator under dry nitrogen atmosphere. The structure of the prepared samples were examined by optical microscopy and DTG method (will be published separately later).

3. Results and Discussion

It has been found that the structure and extent of AgBr aggregates prepared by precipitation and following self-aggregation depends on concentration of electrolyte precursor and temperature of solvent slow evaporation. The probability of aggregation of AgBr precipitates prepared from 0,01 molar solutions is slow as well as the molecular AgBr seeds are

dispersed in polymer water solution or gel-like form statistically uniformly. In a high viscous surrounding they have a relatively low mobility (Fig. 1a)

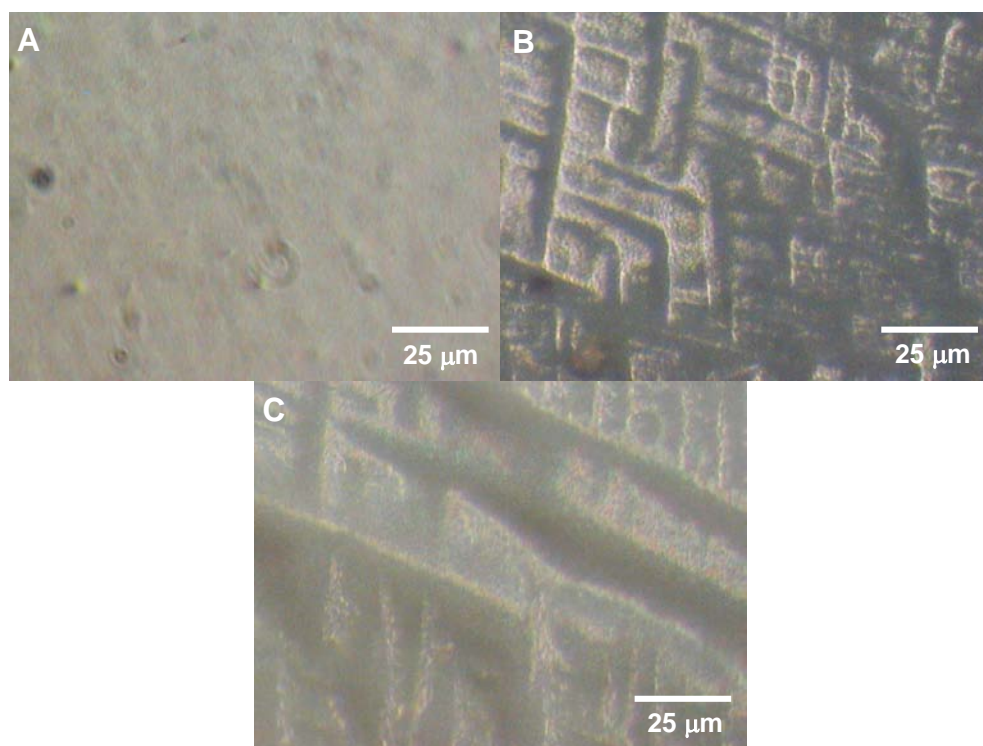


Fig. 1 Aggregates of AgBr prepared at different condition: **A)** 0,01 M KBr + AgNO₃, solidification at 25°C; **B),C)** 0,1 M KBr + AgNO₃, solidification at 50°C.

When the concentration of KBr and AgNO₃ is 0,1M and temperature of drying increase to 50 °C a characteristics structure with merely symmetric distribution of AgBr aggregates is observable (Fig. 1b,c).

There is interesting that the application of LiBr, and NaBr as the starting precursor give a little bit different results of that with KBr.

In the Fig. 2a the aggregates of LiBr have a regular distribution in the plane and lower diameter that ones in Fig. 2b and with increasing concentration of LiBr the diameter increases too. This effects is more evident also when LiBr concentration increases to 0,5 mol/l value (Fig. 2c) or to value 1 M (Fig. 2d) and temperature 70 °C.

The structure character of prepared aggregates is strongly influenced by “residence” temperature of the liquid layer. This is evident especially in the case of AgI dispersion prepared from LiI and AgNO₃ in the hydroxyethylcellulose solution.

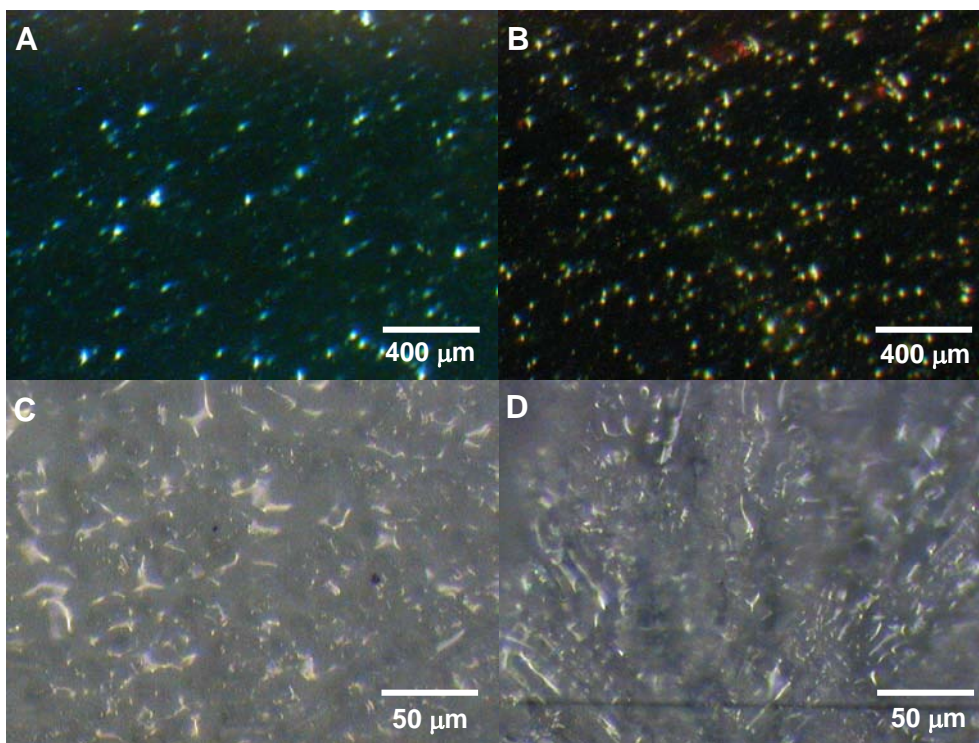


Fig. 2 Aggregates of AgBr prepared at different condition: **A)** 0,01 M LiBr + AgNO₃, solidification at 25°C; **B)** 0,01 M LiBr + AgNO₃, solidification at 50°C; **C)** 0,5 M LiBr + AgNO₃, solidification at 50°C; **D)** 1 M LiBr + AgNO₃, solidification at 70°C.

Rapid evaporation of H₂O from the reaction system at higher temperature has a consequence in rapid increasing polymer concentration and for this reason also the viscosity. This means that the mutual mobility of small particles of AgI each to other is smaller and for this reason raising aggregates diameter decreases with increasing temperature too. Molecules of lithium iodide dissociate in the presence of water in iodide and lithium ions with a low solvation envelop layer on it in comparison with bromide ions of higher surface charge density. Merely a mosaic-like structure in Fig. 3a. reflect probably the simultaneous nucleation and acceleration of decay of the system into isotropically distributed phase aggregated particles of diameter round over 120 μm. The temperature residence increase accelerate of starting reaction and at the same time also the intensity of surface activity of hydroxyethylcellulose as well.

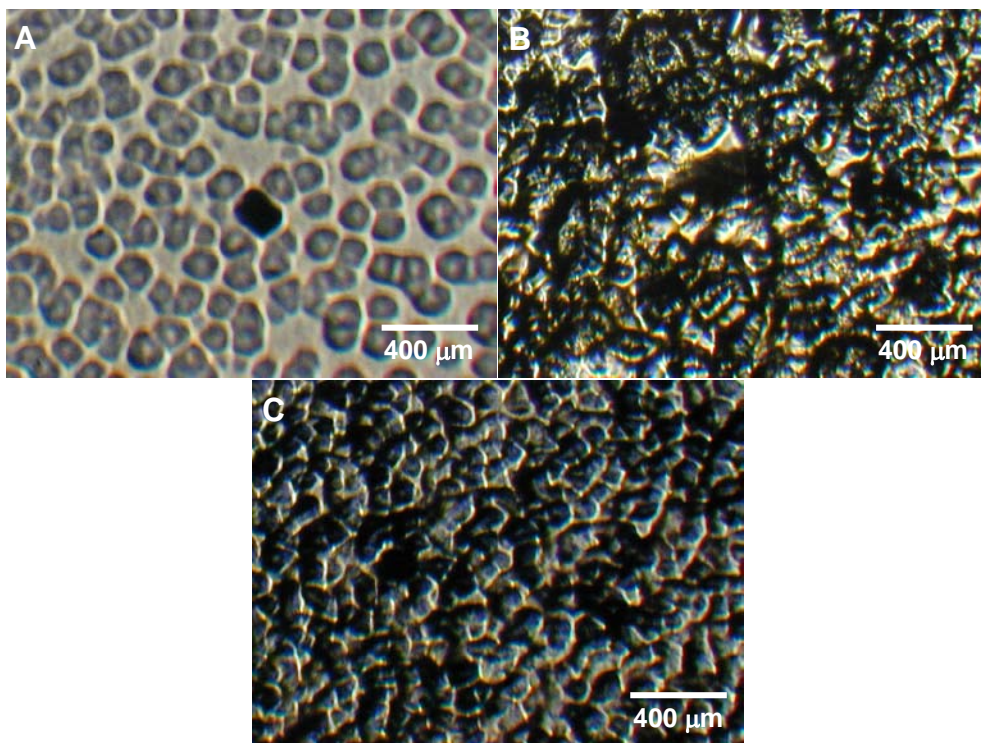


Fig. 3 Aggregates of AgI prepared from 0,1M LiI + AgNO₃, at different temperature of solidification: **A)** 25°C; **B)** 50°C; **C)** 70°C.

4. Conclusion

It has been studied Bénard-Marangoni convection forces in the system silver halogenide water solution of hydroxyethylcellulose in the form of thin layer circular body on glass Petri dishes of 6 cm diameter and 6 mm thickness. The silver halogenides were prepared in polymer solution by precipitation of equi-molar solutions of precursors (KBr, NaBr, LiBr, ... and AgNO₃) in polymer solution (concentration in all case 1wt. %) under intensive mixing. Microheterogenous system of AgX was the poured on Petri dishes and tempered at constant temperature (25°C, 50°C, 70°C) in shock-less chamber for 72 hours. The gradient temperature between bottom and top level in the open dried arrangement was established by latent heat of water evaporation influence. It has been found that the morphology of the final system depend on starting concentration (0,01-1 mol/l) and temperature of chamber as well.

Acknowledgement

The authors would like to express their gratitude for financing of this research by Ministry of Education, Youth and Physical Training of Czech Republic (Grant VZ MSM7088352101).

References

- [1] Castelvetro V., De Vita C.: *Adv. Colloid Interface Sci.* 108-109, 167, (2004).
- [2] Kuzmenko I., Rapaport H., Krajner, Als-Mietsin J., Weissbuch I., Lakav M., Leiserowit L.: “Crystalline Architectures at the Air-Liquid Interface: From Nucleation to Engineering” in “Soft Condensed Matter: Configuration, Dynamics and Functionality” (Eds. A.T. Skjeltorp and S.F Edwards), Kluwer Acad. Press, pp. 185-217, Dordrecht 2000.
- [3] Garnier N., Chiffandel A., Prident A., Daviand F.: *Physic D174*, 30, (2003).
- [4] Kuhlman D.: “Thermocapillary Flows”, Springer, New York 1999.

MACHÁČKOVÁ A., LAPČÍK L., RAŠNER J., **PROCHÁZKA A.**,
MINAŘÍK A.:

Kinetics of dissolution of Na⁺ [CMC] and Oxycellulose Mixture

Mezinárodní konference Polysaccharides '08, VŠCHT Praha, 12.-14. 11.
2008, Chemické listy - 102, s. 848, Praha 2008, ISSN 0009-2770

Příloha D

Kinetics of Dissolution of Na⁺ [Carboxymethylcellulose] and Oxycellulose Mixtures

MACHÁČKOVÁ A.^a, LAPČÍK L.^{a*}, JURASOVÁ S.^a, PROCHÁZKA A.^a, MINAŘÍK A.^a,
BARTOŠ M.^b AND ŠTĚPÁN J.^b

^a Institute of Physics and Material Engineering, Faculty of Technology, Tomas Bata University in Zlín, Nad Stráněmi 4511, 760 05 Zlín, *llapcik@ft.utb.cz
^b Synthesia a.s., 532 17 Pardubice – Semtín, Czech Republic

There were studied the kinetics of dissolution of natrium salt of carboxy-methylcellulose films and films of oxy-cellulose in water. There were determined the fundamental kinetic parameters of the dissolution in dynamic and static processes.

Theoretical Part

In comparison to the dissolution of low molecular substances, the dissolution of polymeric matter has some typical features. Rate of dissolution is in this case governed by several factors, the determining one is the diffusion rate of solvent into the polymer matrix. Diffusion rate depend on several factors: chemical structure of the polymer molar weight, solvent activity, temperature, thermal history of solid polymeric sample and some others.

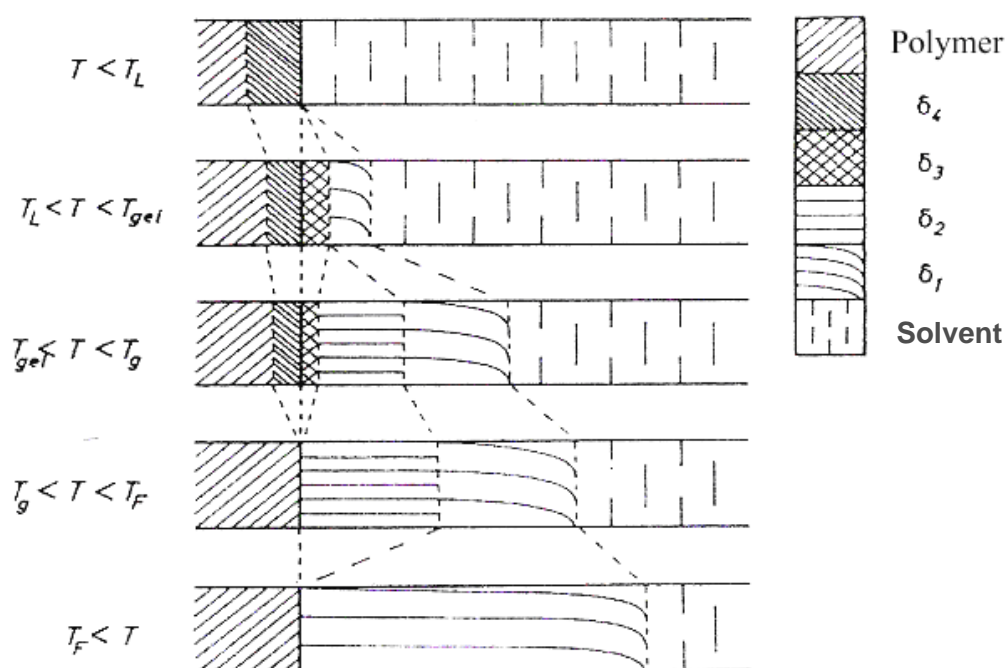


Fig. 1: Structure of surface swollen layer according to K. Ueberreitera a F. Asmussena: δ_1 - liquid layer, δ_2 - rubber-like layer, δ_3 - gel-like layer, δ_4 - infiltration layer, T - temperature of dissolution, T_L - temperature of phase transition of solvent, T_{gel} - temperature of gelling, T_g - temperature of glass transition, T_F - melting temperature.

Diffusion process of polymer dissolution in the dynamic experiment temperature below of the T_g can be divided in two stages: swelling and dissolution. This SSL is characterized by its total thickness and specific structure. K. Ueberreiter and F. Asmussen have discovered the 4 sub-layer in it: liquid layer, rubber-like, gel-like layer and infiltration layer. (Fig. 1)

The temperature dependence of the total thickness of SSL is described by simple equation introduced by K. Ueberreiter and F. Asmussen:

$$\delta = \delta^{\circ} \exp(-A_{\delta}/T)$$

where A_{δ} is an empirical constant.

The time dependences of fundamental kinetic parameters for dynamic type of experiments is given in Fig. 2:

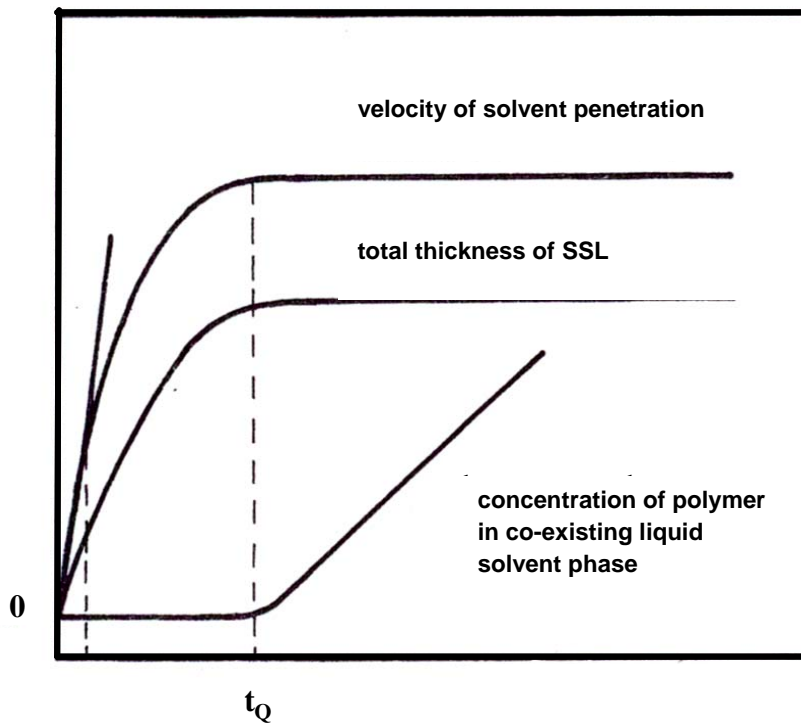


Fig. 2: Time dependence of some kinetics function in dynamic arrangement (t_Q is induction period of diffusion process of dissolution).

Mathematical description of the process:

A) *The process of polymer swelling:*

$$t_Q - \tau = \frac{n^2 \varphi^2}{4\chi D}; \quad n\varphi = \delta$$

(L. Valko 1961)

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

(H. Eyring 1941)

$$t_Q = \left[\delta_0^2 \exp\left(-\frac{\Delta S_{D,s}^\ddagger}{R}\right) / 4K\chi^2 e^{\left(\frac{KT}{h}\right)} \right] \exp\left(\frac{\Delta H_s^\ddagger}{RT}\right) = t_Q^\circ \exp\left(\frac{\Delta H_s^\ddagger}{RT}\right)$$

(L. Lapčik, L. Valko 1971)

$$t_Q = \left\{ \frac{(K'')^2}{4\bar{D}^v} \right\} M^{a/2}$$

(L. Valko, L. Lapčik, V. Kello 1974)

where: $n\varphi$ is total thickness of the SSL, φ is the polymer coil diameter mean value, χ dimensionless parameter taken from an expression, for velocity of the optical phase boundary movement, D and \bar{D}^v are internal diffusion coefficient and its mean mutual value, λ is the mean distance between two consecutive active positions of diffusant on flow co-ordinate axis, k is L. Boltzmann constant, T absolute temperature, ΔS_D^\ddagger and ΔS_s^\ddagger are activations entropie of diffusion (index D) and swelling (index s); the other symbols have their usual meaning.

B) The process of proper dissolution u_{OC}

The velocity of dissolution was defined by K Ueberreiter and F. Asmutsen as a rate of interface boundary “solvent/polymer” movement. L. Valko and L. Lapčik introduced the term “optical phase boundary” and its velocity in the laboratory co-ordinate system as a measure of the rate of dissolution u_{OC} :

$$u_{OC} = \bar{D}^v / \delta$$

where: \bar{D}^v is mean value of the diffusion coefficient, and δ an effective thickness of the SSL.

For temperature and molecular weight of polymer dependences of u_{OC} the last authors introduced the following expressions:

$$u_{OC} = \left[K e\lambda^2 \left(\frac{kT}{h\delta_0} \right) \right] \exp\left(-\frac{\Delta G_d^\ddagger}{RT}\right) = u_{OC}^0 \exp\left(-\frac{G_d^\ddagger}{RT}\right)$$

$$u_{OC} = \left(\frac{\bar{D}^v}{K''\varphi_\xi} \right) M^{-a/2}$$

(L. Valko, L. Lapčik, 1967, 1979)

where ΔG_d^\ddagger is activation free enthalpy of diffusion process of dissolution, φ_ξ is the volume fraction of the solvent in the place of the optical phase boundary ζ (more frequently: $\varphi_\xi \rightarrow 1/2$). The other symbols have their usual meaning.

The activation free enthalpies of diffusion and swelling, ΔG_D^\ddagger a ΔG_s^\ddagger , are given by differences of the free enthalpies and activated expansion works of polymer coils connector with their transmission from solid polymer to swelling surface layer ($RA_{\delta,d}$) and from SSL to liquid solvent ($RA_{\delta,d}$).

$$\Delta G_s^\ddagger = \Delta G_{D,s}^\ddagger - RA_{\delta,s} ,$$

$$\Delta G_d^\ddagger = \Delta G_{D,d}^\ddagger - RA_{\delta,d} .$$

(L. Valko and L. Lapčik (Proc. Of CMF SVST, Bratislava 1967, PP 47-54; Jr. Polymer Sci, Part A-2, 9, 663-643(1971); and Progr. Colloid μ Polymer Sci 77, 221-226(1988))

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

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

where P_i and P are internal (i) and external pressure, V_M and β are molar volume of solvent and its isothermal compressibility, $\Delta V_{D,s}^\ddagger$ and $\Delta V_{D,d}^\ddagger$ are the activation volumes of diffusion connected with swelling (index D, s) and dissolution (index D, d), $\Delta V_{dil,s}^\ddagger$ a $\Delta V_{dil,d}^\ddagger$ the activation volumes of polymer dilution connected with transition of polymer from solid phase to the SSL (index dil, s) to coexisting liquid solvent (index dil, d). This values can be taken in the regard as an activation volume changes of polymer coils configuration connected with changes of their positions in the solid polymer and the liquid solution.

Experimental:

The experimental set-up is given in the special sheets.

Carboxy methylcellulose samples:

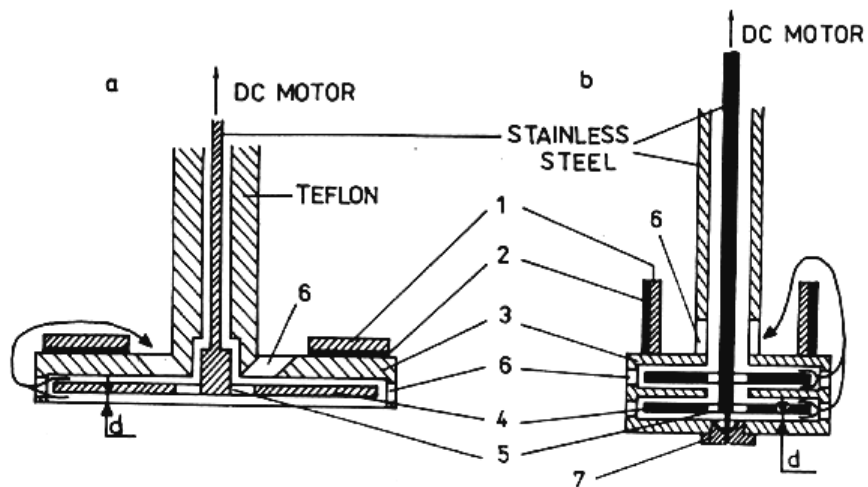
1. Natrosol – Carboxymethylcellulose, type: 7L, HERCULES
2. Natrosol – Carboxymethylcellulose, type: 7L2C, HERCULES
3. Natrosol – Carboxymethylcellulose, type: 7M31C, HERCULES
4. Natrosol – Carboxymethylcellulose, type: 9M31C, HERCULES
5. Natrosol – Carboxymethylcellulose, type: 7H4FX, HERCULES

Redistilled water, $\rho = 15 \text{ M}\Omega$.

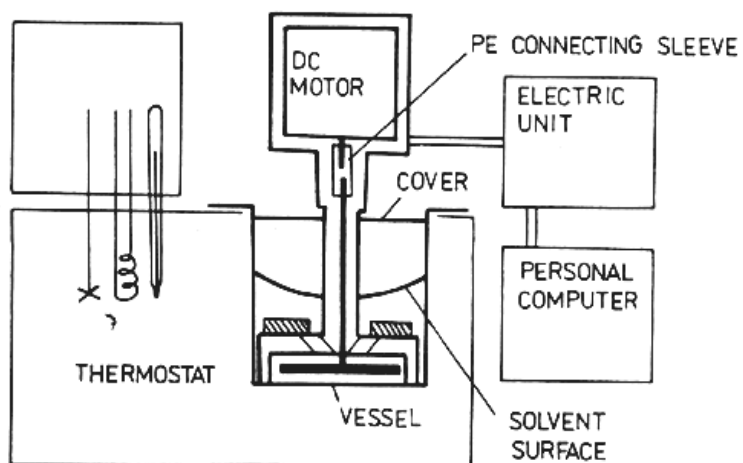
Result and discussion:

Diffusion transport of matter in the system solid polymer – liquid solvent may have different features depending on the appropriate thermodynamic situation in the phase boundary “liquid/solid” and also on the mobility of cooperating segments of chain molecules. The result presented here concerning swelling of CMC sodium salts in water are determined also by dissociative equilibrium in surrounding of ionized chain molecules, it means the carboxyl group. Increasing electronegativity of dispersion phase of liquid water press down ionization and this is a main mean for repulsion of charged carboxylic entities. Production of free volume for the vacant mechanism of water transport inside of solid sample is depending on the mobility of the fundamental segments of molecules polysaccharides with a low flexibility for stabilized activity of beta glycosidic bond. For these reasons it could be expected that expansion work of CMC coils will reach a lower value in comparison with chain molecules of substituted polyolefines. The results are presented in the form of graphs and tables in the separated sheets. From these results seems to be evident that concentration field of solvent molecules in the SSL is a type responsible of that introduced by Matano and Boltzmann. A separation of face boundary of solvent from solid polymer is quite clear. It has been found that with the increasing time there is falling down the fickian feature of the diffusion process and there are starting some diffusion anomalies. For these reasons there were used for separation of mean integral diffusion coefficient only the points from the time interval from zero to one hundred seconds. From the presented date of activated enthalpies of diffusion connected with swelling are relatively high in the range from 10 - 22 kJ/mol, while activation enthalpy of swelling process reaches only a half value. The values of internal pressures are lying in the range from 300 – 800 MPa. This is in good agreement with the values of internal pressures of associative liquid published by M.J. Hughes and A. Bondi.

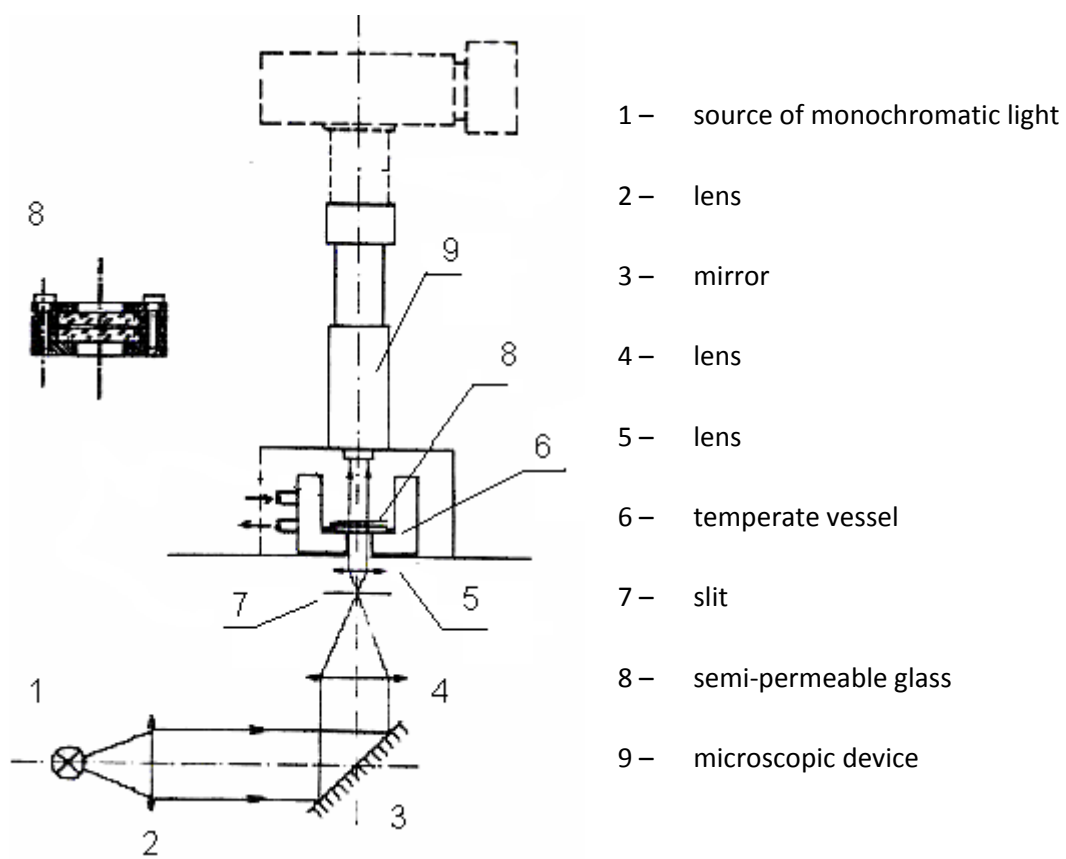
With respect to full completion of properties of the studied samples there were measured of spectra (UV-VIS and FTIR). The results of these measurements are comparable with that in literature. From the measurements of DTA and TGA it has been found, that small amount of water could not be removed down of the 3%. The purity of CMC applied samples are characteristic very high purity (for scientific use only, according to Hercules Inc.).



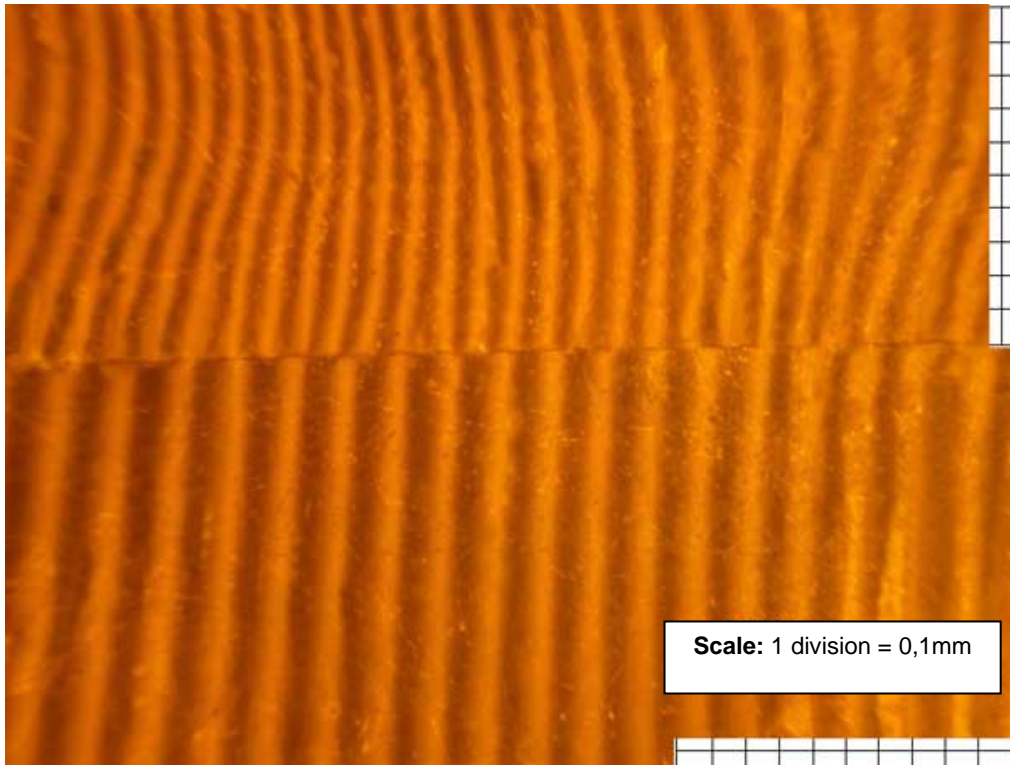
The single-disc (a) and the two-disc (b) viscometers used in our experiments. 1, polymer sample; 2, holder; 3, static discs; 4, rotary discs; 5, pumping holes; 6, rectifying holes; 7, Teflon needle bearing.



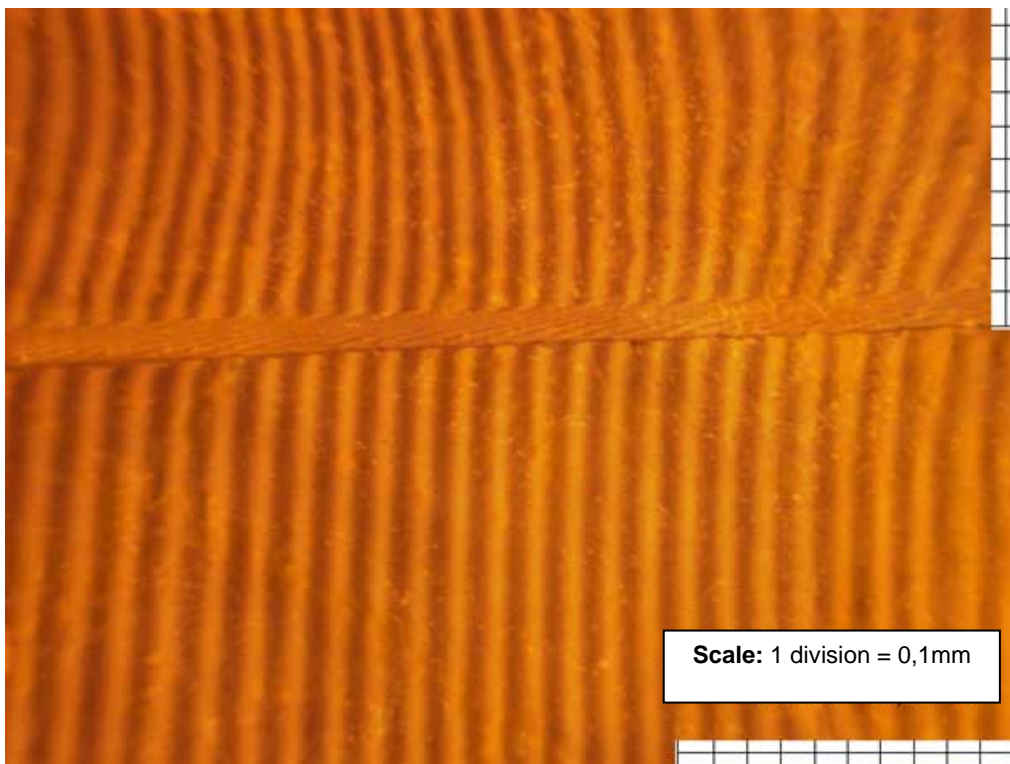
The position of the dissolution viscometer in the whole measuring system



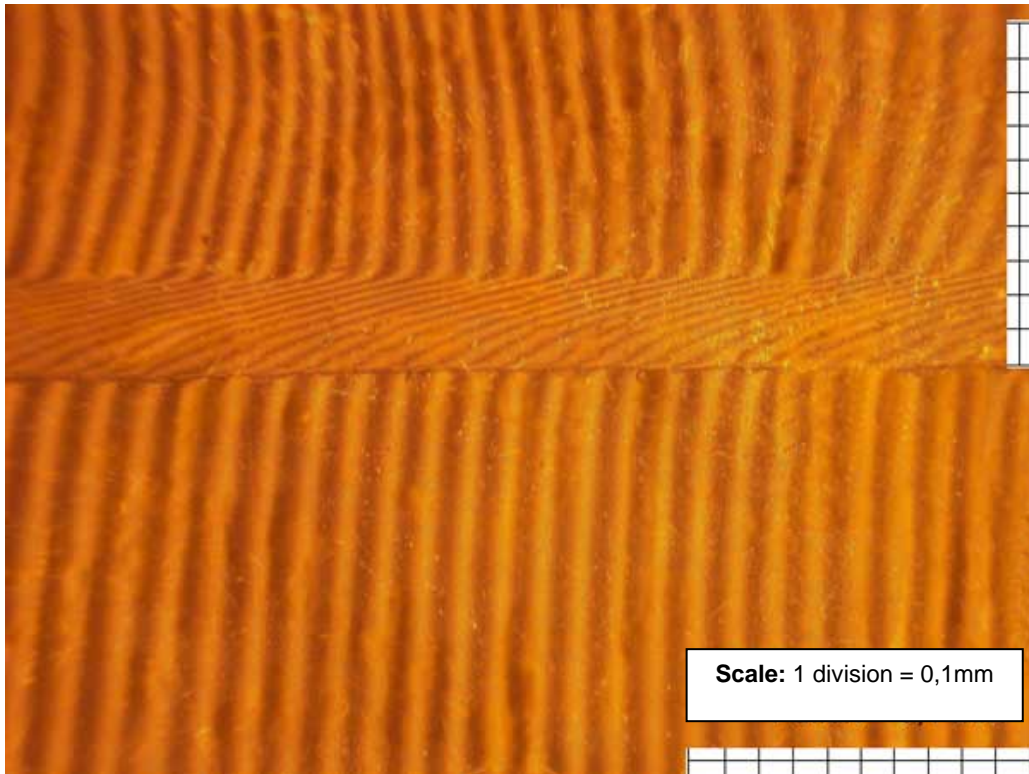
Scheme of interferometric micro-diffusion device for static measurement.



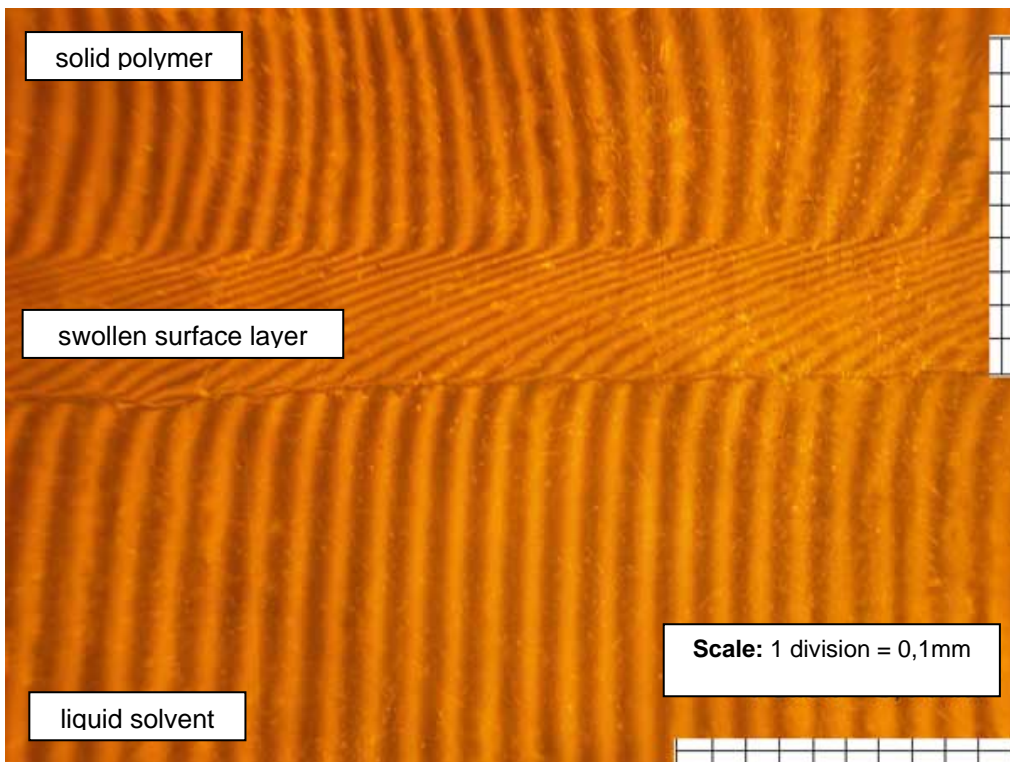
Interferential lines after **0** second of diffusion.



Interferential lines after **20** second of diffusion.



Interferential lines after **130** second of diffusion.



Interferential lines after **260** second of diffusion.

Activated parameters and internal pressures of diffusion process of swelling, CMC / water at temperature range from 25 to 50°C

D_0 ($m.s^{-2}$)	$\Delta H_{D,s}^\ddagger$ (J/mol)	RA_δ (J/mol)	ΔH_s^\ddagger (J/mol)	P_i (MPa)
$1,86.10^{-7}$	9291,7	6252,5	3039,2	347,4

CMC- 7L

D_0 ($m.s^{-2}$)	$\Delta H_{D,s}^\ddagger$ (J/mol)	RA_δ (J/mol)	ΔH_s^\ddagger (J/mol)	P_i (MPa)
$7,35.10^{-7}$	14281,8	7010,2	7271,6	389,5

CMC- 7L2C

D_0 ($m.s^{-2}$)	$\Delta H_{D,s}^\ddagger$ (J/mol)	RA_δ (J/mol)	ΔH_s^\ddagger (J/mol)	P_i (MPa)
$1,09.10^{-5}$	22101,1	13087,9	9013,2	727,1

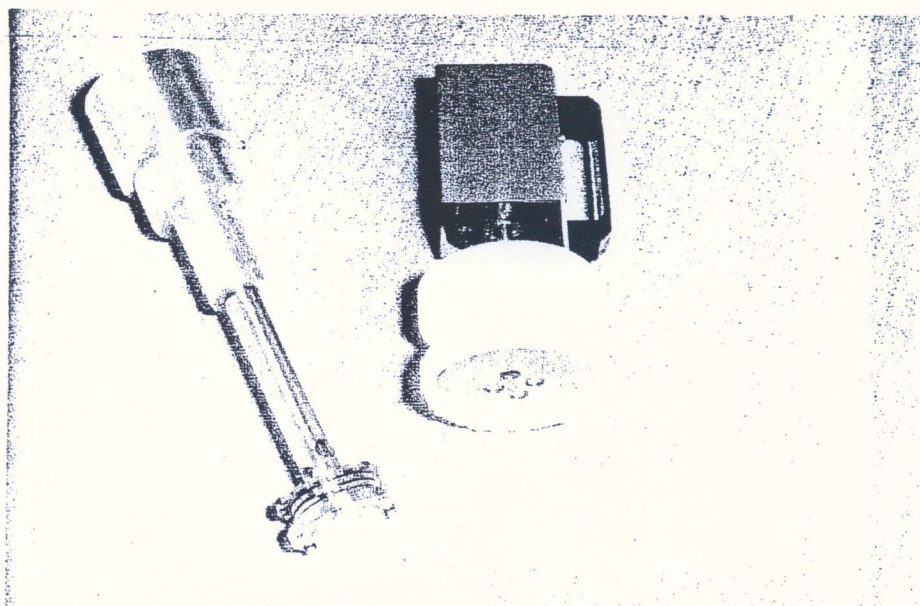
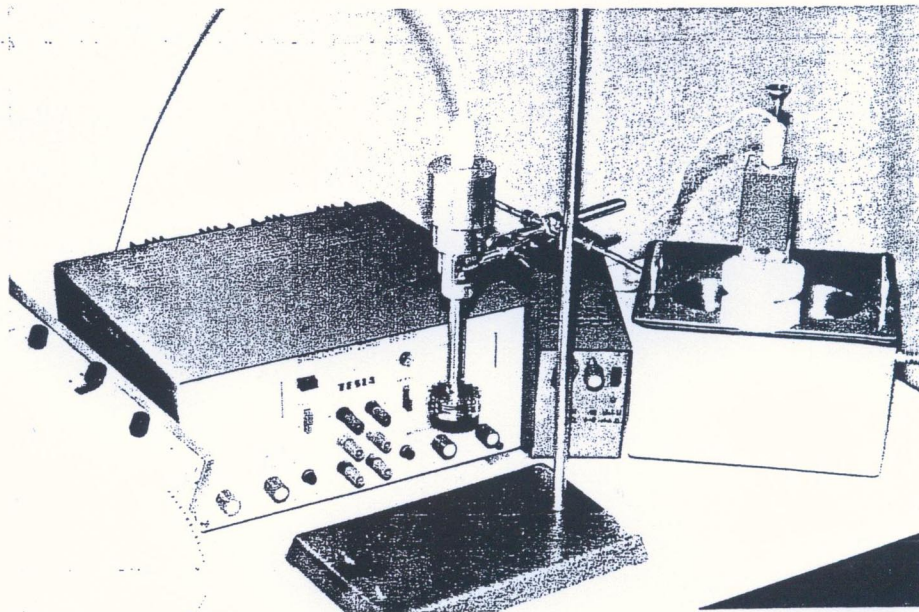
CMC- 7M31C

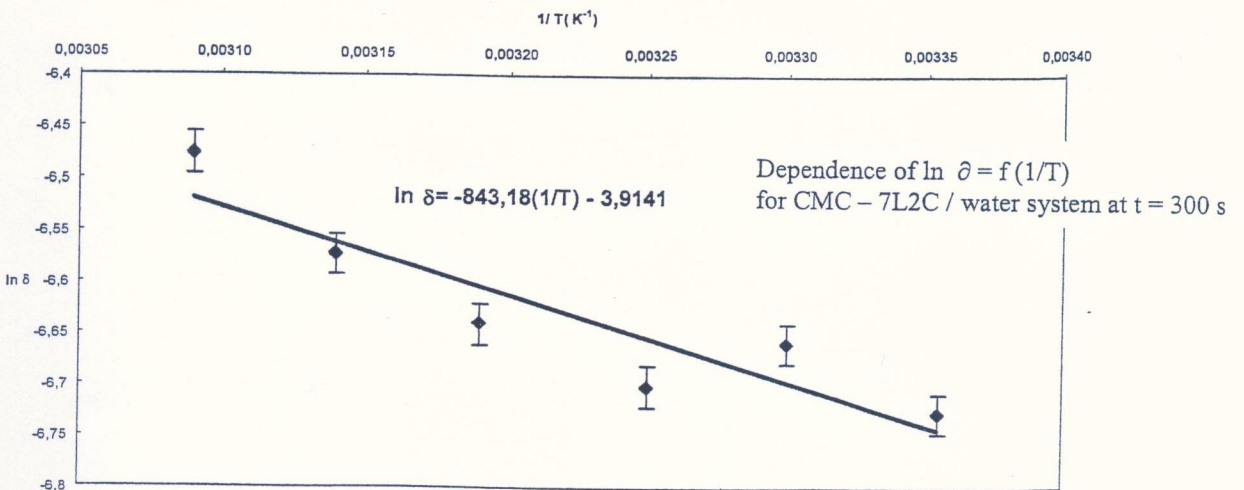
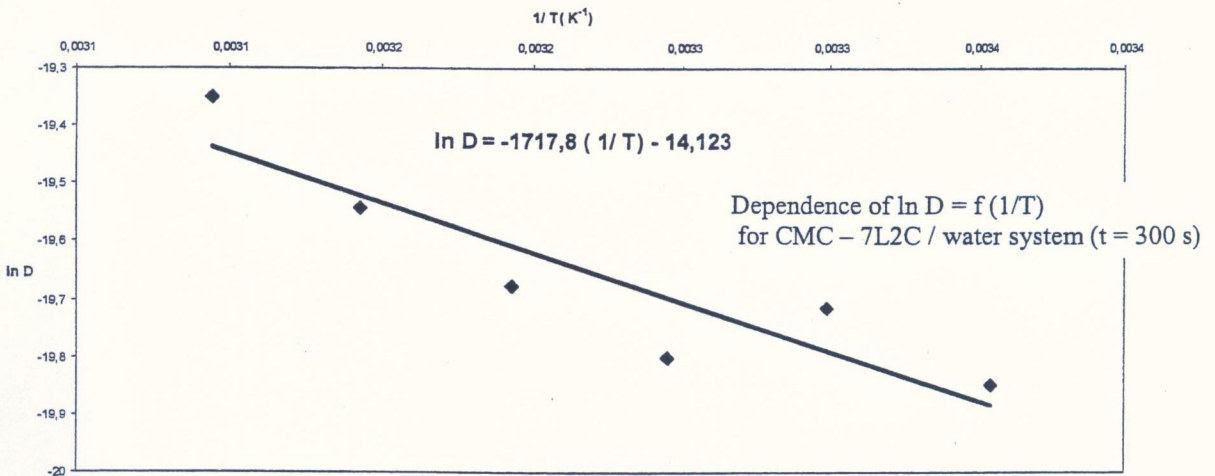
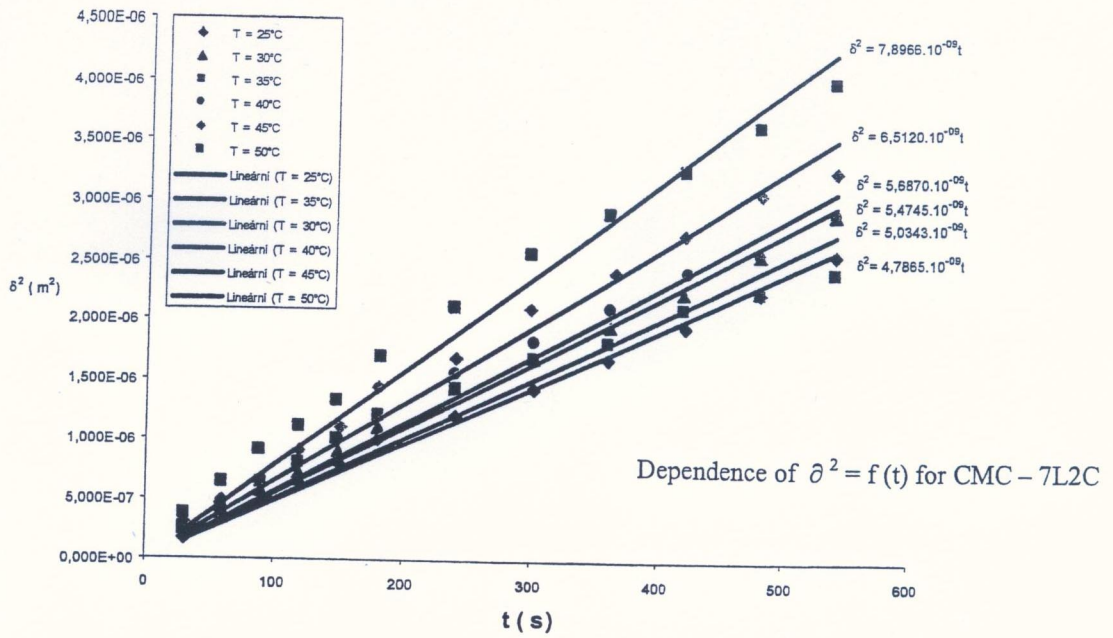
D_0 ($m.s^{-2}$)	$\Delta H_{D,s}^\ddagger$ (J/mol)	RA_δ (J/mol)	ΔH_s^\ddagger (J/mol)	P_i (MPa)
$7,7.10^{-3}$	14290,9	14187,1	103,9	788,2

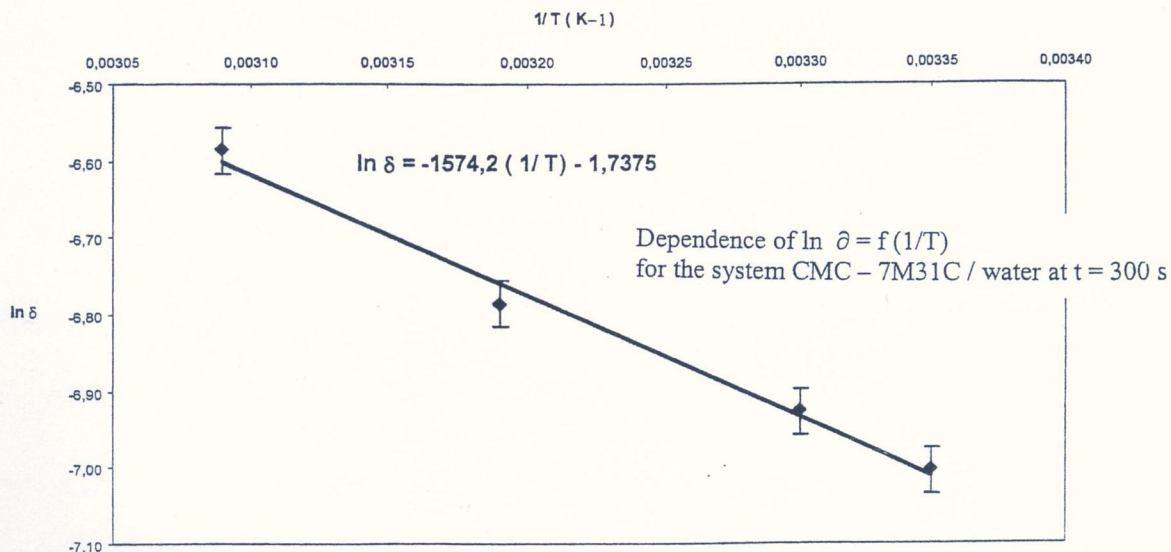
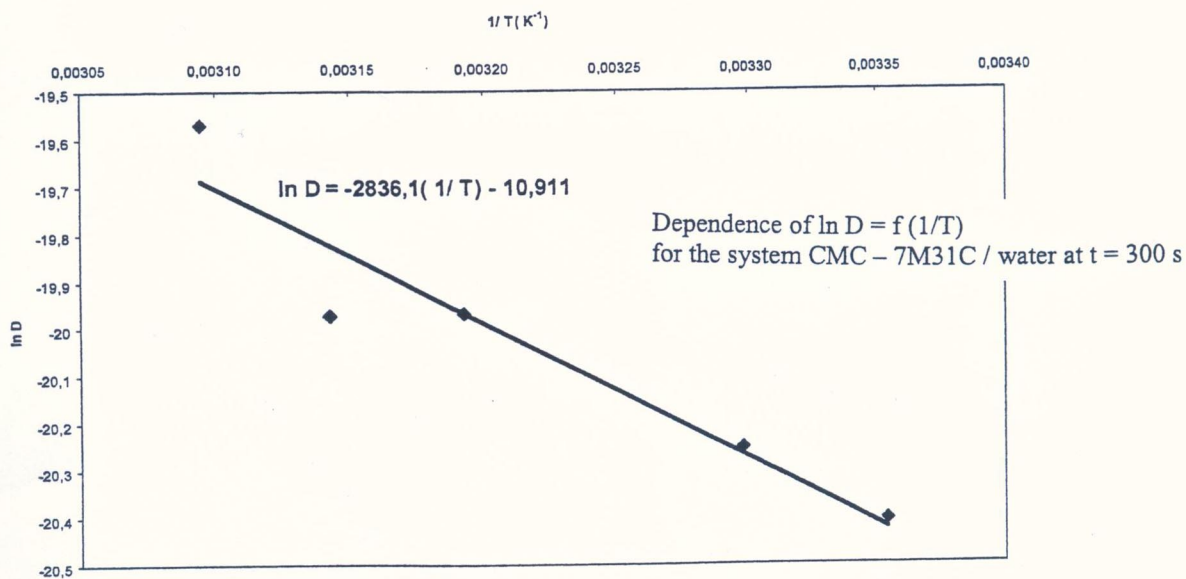
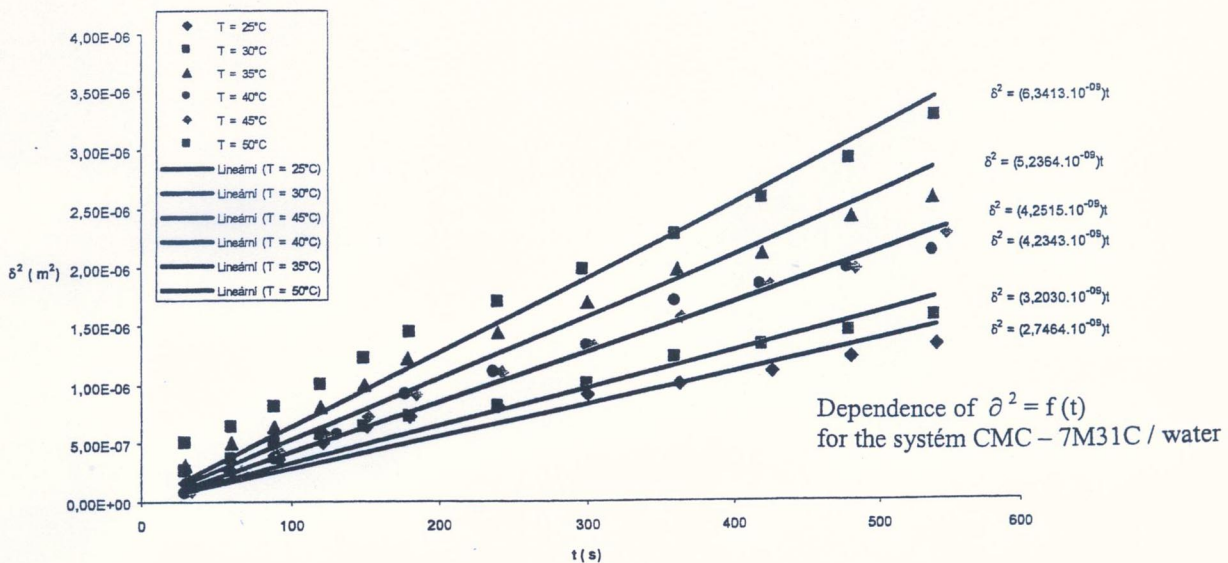
CMC- 9M31C

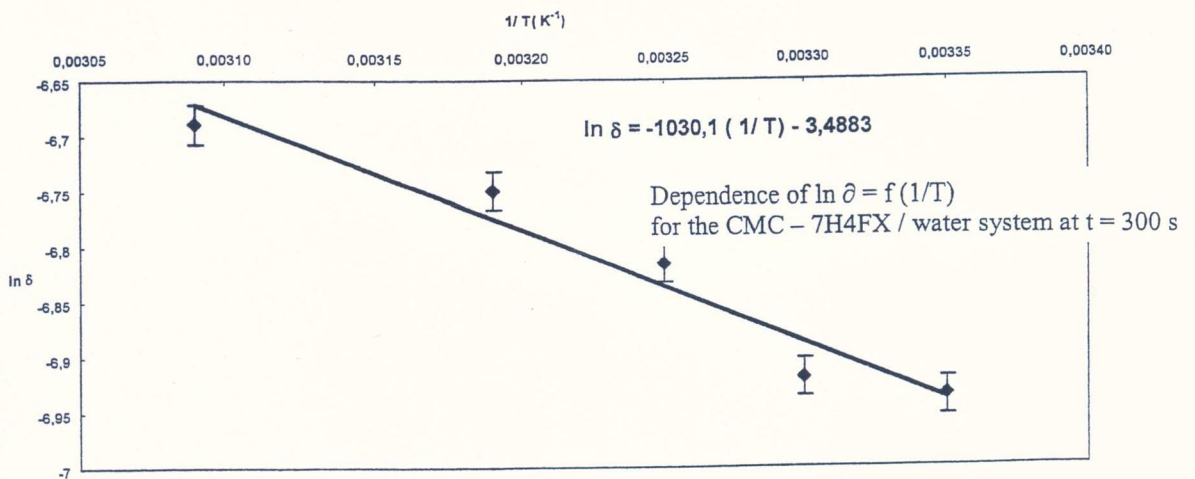
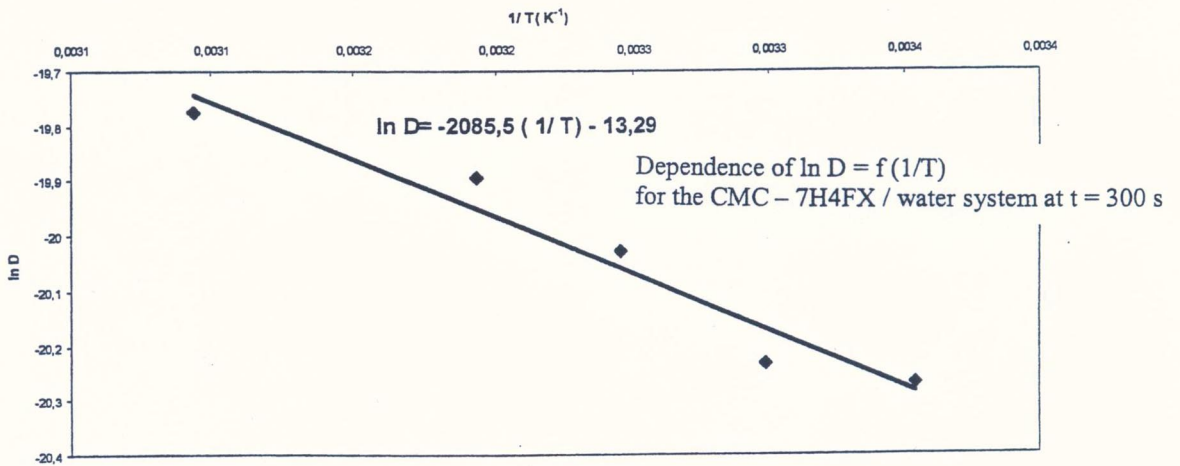
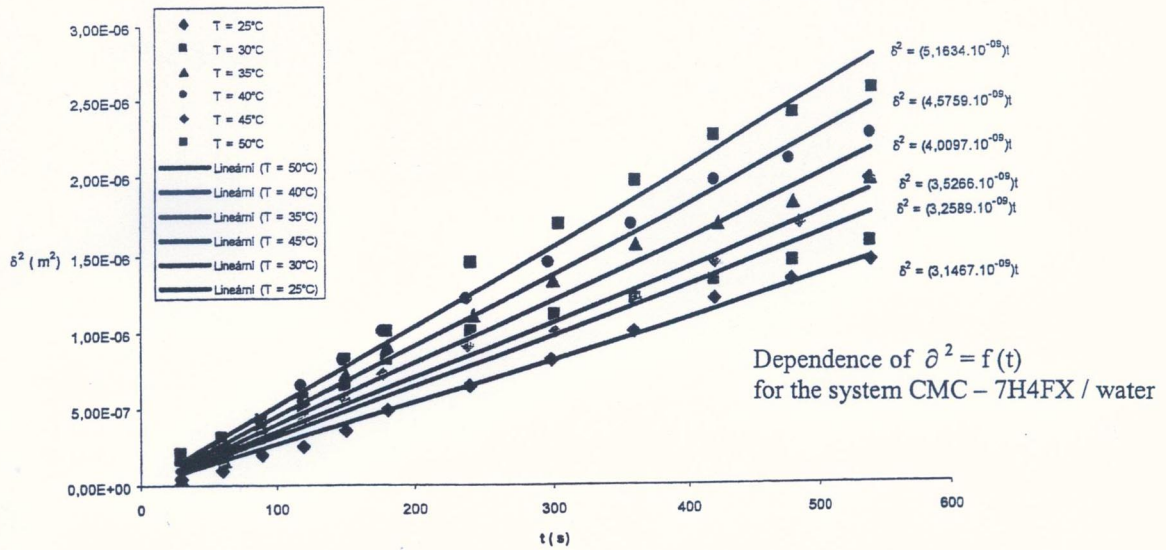
D_0 ($m.s^{-2}$)	$\Delta H_{D,s}^\ddagger$ (J/mol)	RA_δ^\ddagger (J/mol)	ΔH_s^\ddagger (J/mol)	P_i (MPa)
$1,69.10^{-6}$	17338,9	8564,3	8774,6	475,8

CMC- 7H4FX









LAPČÍK L., MACHÁČKOVÁ A., MINAŘÍK A., LAPČÍKOVÁ B.,
PROCHÁZKA A., KUBA R.:

The Internal Pressure in Thin Polymer Layers in Contact with Liquids

41st International Conference on Coating Technology, 17.-19. 5. 2010,
Univerzita Pardubice, str. 27-35, Pardubice 2010,
ISBN 978-80-7395-258-7

Příloha E

41st International Conference on Coatings Technology

May 17 – 19, 2010, Pardubice, Czech Republic

Conference Proceedings

The Internal Pressure in Thin Polymer Layers in Contact with Liquids

Lapčik Lubomír^{1,2}, Macháčková Alena¹, Minařík Antonín¹, Lapčíková Barbora¹, Procházka Antonín¹, Kuba Rostislav²

- 1) Institute of Physics and Material Science, Faculty of Technology, Tomas Bata University in Zlín, Czech Republic
- 2) Institute of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Brno, Czech Republic

llapcik@ft.utb.cz

© Univerzita Pardubice, 2010
ISBN 978-80-7395-258-7

Všechny příspěvky uvedené ve sborníku byly recenzovány Vědeckým výborem konference a jsou abstrahované v Chemical Abstracts.

Vol. 41

THE INTERNAL PRESSURE IN THIN POLYMER LAYERS IN CONTACT WITH LIQUIDS

VNITŘNÍ TLAK V TENKÝCH POLYMERNÍCH VRSTVÁCH V KONTAKTU S KAPALINAMI

Lubomír Lapčik^{a,b}, Alena Macháčková^a, Antonín Minařík^a, Barbora Lapčíková^a, Aleš Procházka^a, Roman Kuba^b

^a*Institute of Physics and Material Science, Faculty of Technology, Tomas Bata University in Zlín, Czech Republic*

^b*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Brno, Czech Republic, lapcik@ft.utb.cz*

Summary

The broad applications of thin solid polymer layers in different branches of industry are implying also a specific characteristic of their quality and external arrangement. Thin polymer coatings of controlled composition, morphology, mechanical and all internal properties, are strongly dependent on their thermodynamic properties. Especially, when they are connected with liquids. For this reason, there are described some principal kinetic data of swelling and dissolution with specific respect to determination of internal pressure in solid layer for some synthetic and natural polymers (hydroxyethylcellulose, carboxymethylcellulose, poly(vinyl chloride), polyphenylene oxide,) from temperature dependence of total thickness of swollen surface layer (K. Ueberreiter, F. Asmussen, L. Valko and L. Lapčik).

Key words: polymer swelling and dissolution, static and dynamic method of the study, internal pressure, activated parameters of the processes

1. INTRODUCTION

The study of properties of thin films of individual polymers and their mixtures is permanently a challenge to the physical chemists because of its fundamental importance for the understanding of molecular behaviour in general and because of its application in many branches of technology. From the total volume point of view the plastic production and utilization it is at present time mainly the planar form, for example for nutrition, for food production and storage, for health care and medicine, for transportation (especially for energy production and utilization) and microelectronic devices construction and sophisticated fine machinery production as well.

In the recent years, increasing attention has been given to the improvement in the application of polymers from the economical point of view. For this reason there were introduced new technological methods in internal polymer structural changes with special respects to prepare their thin layer forms with extremal resistency to degradation in air and liquids as well. The stability of this systems strongly depends on some fundamental thermodynamic parameters introduced in the material systems during their preparation. There is given stress on kinetic parameters of swelling and dissolution application to thin layer polymer films in this presentation. As an important variable it has been chosen a mean value of internal pressure in gel-like form of the matter.

2. SWELLING AND DISSOLUTION OF POLYMERS

If a solid macromolecular film is in contact with a liquid solvent, the movement of the optical boundary of solvent into sample and the „solid“- liquid interface in the opposite direction can be observed [1]. The latter movement can be viewed as the Kirkendall's effect [2]. The forward velocity of the optical boundary determines the rate of swelling and dissolution. The swelling process has a typical feature as a time log of dissolution [3] or swelling time t_Q . The t_Q depends on temperature, molecular weight of polymer and kinetic properties of solvent.

K. Ueberreiter and F. Asmussen [4-9] as the first were studied kinetics and mechanism of polymer dissolution in a more detail. The authors [4-9] have developed an experimental method of the kinetics study by measurement of changes of refractive index of liquid solvent phase during both partners mutual contact. L. Valko, V. Kellö and L. Lapčík [10-16] have improved the kinetic theory of the process and introduced a new experimental form and method of the kinetic data application [17-19]. There could be taken as a model a solid polymeric film below the T_g temperature, and as an dominant component of it system a or natural in origin macromolecular compounds. If such a polymeric film is in contact with a liquid solvent, the movement of the optical boundary of solvent into the sample and the “solid sample – liquid” interface in the opposite direction can be observed. The forward velocity of the optical boundary determines the rate of dissolution [9]. The diffusion of solvent molecules into the polymer is caused by a gradient of chemical

potential which depends on the polymer molecular size and chemical composition of the solvent.

The dissolution of macromolecular system usually takes place only after a defined induction period, t_Q , which value depends on temperature, molecular weight of polymer, kinetic properties of solvent, and also on the method of preparation of the film. The diffusion of solvent molecules in a glassy polymer is often accompanied by "anomalous" effects not easily understood in terms of Fick's law. This problem has been studied by many authors [21-23].

In all the cases presented in this paper, thickness of the swollen surface layer at constant temperature is proportional to $t^{1/2}$. This has been predicted theoretically by Crank [25] for boundaries resulting from a discontinuous change of diffusion coefficient D with concentration of solvent c_1 . Then starting from the Fick's second law (in a simple one-direction process)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) \quad (1)$$

and the following boundary conditions:

$$\begin{aligned} t=0, \quad c_1 &= 0, \text{ if } x > 0, \\ c_1 &= \text{const. if } x = 0, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} t=t, \quad c_1 &= \text{const. , if } x = 0, \\ c_1 &= 0, \text{ if } x > 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Crank [25] obtained the following solution:

$$c_1 = c_1^0 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{[2(Dt)]^{1/2}} \right), \quad (4)$$

where c_1^0 is the solvent concentration at the surface of the sample and $\operatorname{erfc}(x)$ is the error function complement. Expanding in series and retaining the first term, we obtain for the total thickness of the swelling surface layer the following simple equation for the time interval $\langle 0, t_Q \rangle$ [25]:

$$\delta = (2Dt)^{1/2} \quad (5)$$

For temperature dependence of δ K. Ueberreiter and F. Asmussen [5] have introduced an empirical equation (8). If the experimental system is under a dynamic arrangement, than the following equations can be received for swelling time [5,10,13]:

$$t_Q = t_Q(T, c, \chi, M), \quad (6)$$

where T is temperature, c - concentration, χ - Flory - Huggins parameter and M the molecular weight of polymer.

$$t_Q = \frac{\delta^2}{4kD}, \quad (7)$$

$$\delta_Q = \delta_0 \exp\left(\frac{-A_{\delta,s}}{T}\right) \quad (8)$$

$$t_Q = t_Q^0 \exp\left(\frac{\Delta H_s^\ddagger}{RT}\right), \quad (9)$$

$$\Delta H_s^\ddagger = \Delta H_{D,s}^\ddagger - 2RA_{\delta,s} \quad (10)$$

where $A_{\delta,s}$ is an empirical constant introduced by K. Ueberreiter and F. Asmussen, ΔH_s^\ddagger - apparent activation enthalpy of swelling, $\Delta H_{D,s}^\ddagger$ - apparent activation enthalpy of diffusion connected with swelling, and $RA_{\delta,s}$ is apparent activated expansion work of polymeric system during its transition from solid state in the swollen surface layer and \square is an empirical parameter [10].

For the diffusion coefficient, according the theory of H. Eyring [26], it can be written:

$$D = K\lambda^2 e\left(\frac{kT}{h}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_D^\ddagger}{R}\right) \left(\exp\left(\frac{-\Delta H_D^\ddagger}{RT}\right)\right), \quad (11)$$

where K is transition coefficient, ΔS_D^\ddagger - an apparent value of activation entropy of diffusion, Δ - equilibrium distance between two consecutive positions, ΔH_D^\ddagger - apparent activation enthalpy of diffusion and the other symbols have their usual meaning (k, T, h, R).

The rate of dissolution u_{OC} has been defined as a velocity of movement of optical phase boundary inside a polymeric sample. The flux density of solvent molecules in the laboratory coordinate system $(J)_C$ is related to the flux density $(J)_O$ referred to the optical plane, which is defined by the maximum value of the refractive index gradient ($x=\zeta$) at the boundary between the gel and infiltration layers [27]:

$$(J)_C = (J)_O + u_{OC}c. \quad (12)$$

Here, u_{OC} is the velocity of frame O with respect to frame C and c it the concentration of solvent molecules at the position and time considered for the steady state (dynamic arrangement). The net flux density through the optical plane is zero, i.e. $(J)_O=0$, and the equation (12) is simplified to:

$$u_{OC} = \frac{(J)_C}{c_\zeta} \quad (c = c_\zeta; x = \zeta), \quad (13)$$

With the assumption that the system does not change volume during mixing, the flux density can be expressed as

$$(J)_C = (J)_V = -D_V \left(\frac{dc}{dx} \right), \quad (14)$$

where $(J)_V$ and D_V are the flux densities and the mutual diffusion coefficient with respect to the V frame. Then the following set of equation can be written for u_{OC} [5,10,13]:

$$u_{OC} = u_{OC}(T, c_1, \chi, \text{thermal history}), \quad (15)$$

$$u_{OC} = \frac{\overline{D}_V (c_1 - c_2)}{\delta_e c_\zeta}, \quad (16)$$

$$u_{OC} = \frac{\overline{D}}{\delta_e \varphi_\zeta}; c_{x=0}^{(1)} = \text{const.} \Rightarrow \varphi_1 = 1, \quad (17)$$

$$c_{x=0}^{(2)} = \text{const.} \Rightarrow \varphi_2 = 0, \quad (17)$$

$$u_{OC} = u_{OC}^0 \exp\left(\frac{-\Delta H_d^*}{RT}\right), \quad (18)$$

$$u_{OC} = \left(\frac{\overline{D}}{k\varphi_\zeta}\right) M^{-\alpha/2}, \quad (19)$$

$$\Delta H_d^* = \Delta H_{D,d}^* - RA_{\delta,d}. \quad (20)$$

where \overline{D}_V is mean value of mutual diffusion coefficient, c_1 , c_2 and c_s are concentration of solvent on the boundary liquid/swollen surface layer (c_1), and swollen surface layer/solid polymer (c_2), represented by the place on flow coordinate with their maximum of (dc/dx) , α - a constant independent on molecular weight of polymer M , $RA_{\delta,d}$ - apparent activated expansion work of polymer chains connected with its transition from swollen surface layer into co-existing liquid solution of solvent and φ - volume fraction.

The theoretical analysis of the variable $RA_{\delta,i}$ ($i=s,d$), was carried out by Valko and Lapčik [10,15]. It has been found that the expressions $RA_{\delta,s}$ and $RA_{\delta,d}$ can be understood as the apparent voluminous expansion work accomplished by polymer chains being affected by internal pressure and associated with their transitions from a solid polymer phase to a swollen gel of the surface swollen layer (index s), or from the surface swollen layer to the solution in the case of proper polymer dissolution (index d):

$$RA_{\delta,s} = (P_i + P)(\Delta V_{D,s}^{\#} - \Delta V_{dil,s}^{\#} - \Delta V_s^{\#}) + \frac{V_M}{\beta} \sum_{j=0}^{\infty} (-l)^j \frac{(j)!}{(j+2)!} \left[(\Delta V_{D,s}^{\#} / V_M)^{j+2} - (\Delta V_s^{\#} / V_M)^{j+2} - (\Delta V_{dil,s}^{\#} / V_M)^{j+2} \right] \quad (21)$$

$$RA_{\delta,d} = (P_i + P)(\Delta V_{D,d}^{\#} - \Delta V_{dil,d}^{\#} - \Delta V_d^{\#}) + \frac{V_M}{\beta} \sum_{j=0}^{\infty} (-l)^j \frac{(j)!}{(j+2)!} \left[(\Delta V_{D,d}^{\#} / V_M)^{j+2} - (\Delta V_d^{\#} / V_M)^{j+2} - (\Delta V_{dil,d}^{\#} / V_M)^{j+2} \right] \quad (22)$$

where $\Delta V_{D,s}^{\#}$, $\Delta V_{D,d}^{\#}$, $\Delta V_{dil,s}^{\#}$, $\Delta V_{dil,d}^{\#}$, $\Delta V_s^{\#}$, and $\Delta V_d^{\#}$ are apparent activation volumes of: diffusion connected with swelling, diffusion connected with dissolution, dilution connected with swelling, dilution connected with dissolution and effective values of activation volume of swelling and dissolution, β - is isothermal expansion coefficient, V_M - molar volume of solvent, P_i and P are internal and external pressures [15].

As well as the value of $P \ll P_i$, and from practical point of view there is possible to summarize all values of activated volumes to the one $\Delta V_{total}^{\#}$ and at the first approach to suppose that $\Delta V^{\#} = V_M$ then the last parts of equations (21) and (22) can be neglected and

$$RA_{\delta,s} \approx RA_{\delta,d} \approx p_i V_M.$$

3. EXPERIMENTAL

The studied polymer samples films of 0,3 mm thickness were prepared from 2% wt. polymer solutions by casting on Petri dishes and slow evaporation of solvent in N_2 atmosphere at 25 °C. The final films were tempered in vacuum furnace ($p \approx 300$ Torr) a few days until a constant weight was reached.

The method of measuring polymer dissolution kinetics is based on continual detection of polymer concentration rise in the solution through the solution viscosity changes [16]. The viscosity is measured by a rotary disc viscometer that works also as a stirrer and a pump. Rotating discs are driven by motor, the power of which is a function of solution viscosity. The mixing and the rectified motion of a liquid are given, first of all, by a centrifugal force from the disc rotation acting on the liquid and also by pumping and rectifying holes. The pumping holes for the passage of liquid through the rotary discs are drilled obliquely to achieve downward pumping. The two-disc device cannot be self-centering by rotation as the single disc device can

because of a longer axis relative to the disc diameter. For this reason the teflon bearing is used to centre the needle-end axis.

The kinetic process of swelling in the static arrangement was studied by wedge interferometric apparatus of usual conception.

4. RESULTS AND DISCUSSION

There is evident from the experimental data that in all studied cases of swelling and dissolution of cellulose derivatives in water and poly(2,6-dimethylphenylene-oxide) in hydrocarbons a sharp boundary separates an inner glassy core of essentially zero penetrant concentration from an outer swollen surface layer with specific concentration profile depending on kinetic and thermodynamic activity of a solvent.

The fundamental activated parameters for swelling and dissolution can be used for optimisation of the starting composition for polymer film preparation. There is evident, that the stress should be given on a minimisation of an internal stresses and internal pressure in the thin layer. These parameters are reflected into the expansion work of polymer coils and their ability to create an appropriate free volume conditions for transport of small molecular penetrants from one equilibrium position to the next one. This process can be connected with surface crazing of the polymer thin layer and lowering its mechanical properties. If the mechanical stress is concentrated in a small point position, the interruption of chemical bonds of a main chain can be observed as well as double free radicals presence. The microcracks creation and also influences the transport mechanism form and intrinsic mechanical behaviour of a glassy polymer film.

An addition of small molecular compounds in the starting polymer composition before its casting can act as interchange bridge agent especially when this process increases of hydroxyl bonds concentration (specific case in the cellulose derivatives).

There is the solvation of chains as one of the principle condition of swelling and dissolution of polymeric films as a consequence of interaction of polymer-polymer bonds and their substitution with polymer-solvent one.

An exact experimental study of the values of mutual interaction forces is complicated by the fact of their consecutive character.

Table 1. Activation parameters and internal pressure of the diffusion process of swelling of CMC samples (Natrosol-carboxymethylcellulose, Herkules Inc.) in water (25 °C – 50 °C).

Type of the sample	$\Delta H_s^\#$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta H_{D,s}^\#$ (kJ.mol ⁻¹)	$RA_{\delta,s}$ (kJ.mol ⁻¹)	p_i (MPa)	atm.
7L	3,04	9,3	6,2	350	3,45
7L2C	7,3	14,3	7,0	390	3,85
7M31C	9,0	22,1	13,1	730	7,20
9M31C	10,4	14,3	14,2	790	7,80
7H4FX	8,8	17,4	8,6	476	4,70

Table 2. Activation parameters and internal pressure of the diffusion process of swelling of hydroxyethylcellulose (Natrosol-HEC 250 L Herkules Inc.) under presence of 1% wt. of NaF, KBr, Lil in the solid film [30].

The sample composition	$\Delta H_s^\#$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta H_{D,s}^\#$ (kJ.mol ⁻¹)	$RA_{\delta,s}$ (kJ.mol ⁻¹)	p_i (MPa)	atm.
HEC-Natrosol 250 L	32 ± 5	53 ± 2	10	550	5,43
HEC-Natrosol 250 L + 1% wt. NaF	45 ± 6	60 ± 5	6	333	3,29
HEC-Natrosol 250 L + 1% wt. KBr	11 ± 1	19 ± 2	4	222	2,20
HEC-Natrosol 250 L + 1% wt. Lil	35 ± 3	40 ± 13	2	111	1,09

Table 3. Kinetic parameters and activation expansion work of poly(2,6 dimethylphenylen-oxide) in some solvents

Solvent	$\Delta H_s^\#$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta H_{D,s}^\#$ (kJ.mol ⁻¹)	$RA_{\delta,s}$ (kJ.mol ⁻¹)
benzene	5,8	11,3	5,5
toluene	2,5	7,3	5,4
trichloromethane	2,6	5,5	2,8

REFERENCES

1. Robinson C., Proc. Roy. Soc. (London) A 204, 339 (1950)
2. Smiegelskas A., Kirkendall E., Trans. AIME 171, 130 (1947)
3. Corbiere J., Terra P., Paris R., *J. Polym. Sci.* 8, 101 (1952).
4. Ueberreiter K. and Asmussen F., *J. Polymer Sci.* 23, 75 (1957), 57, 187 (1962).
5. Ueberreiter K., Diffusion in Polymers, Crank J. and Park G. S (Eds), Academic Press, 220, London, 1968.
6. Ueberreiter K. and Kichner P., *Macromol Chem.* 87, 32 (1965).
7. Asmussen F. and Ueberreiter K., *Kolloid-Z.*, 185, 1 (1962).
8. Ueberreiter K., Asmussen F., *J. Polym. Sci.* 57, 199 (1962).
9. Ueberreiter K., Asmussen F., *Macromol. Chem.* 44, 324 (1961), 52, 164 (1962).
10. Valko L., Lapčík L., Sbornik prác CHTF SVŠT Bratislava, 47, (1967).
11. Lapčík L., Valko L., Sbornik prác CHTF SVŠT Bratislava, 52 (1967).
12. Lapčík L., Kellö V., Sbornik prác CHTF SVŠT Bratislava, 9, (1971).
13. Lapčík L., Valko L., *J. Polym. Sci: Part A2*, 9, 633 (1971).
14. Lapčík L., Physical-chemical Study of Interface Phenomena and Their Applications in Photolithography, DrSc Thesis, (in Slovak), SVŠT Bratislava, 1983.

15. Lapčík L., Valko L., Mikula M., Jančovičová V., Panák J., *Progress Coll. Polym. Sci* 77, 221 (1988).
16. Mikula M., Čeppan M., Blecha J., Lapčík L., Kalíšek V., *Polymer Testing* 8, 339 (1989).
17. Kalíšek V., Lapčík L. Jr., *J. Polymer Mater.*, 15, 91 (1998).
18. Kalíšek V., Lapčík L. Jr., *J. Polymer Mater.*, 15, 99 (1998), 15, 299 (1998).
19. Pisárčik M., Lapčík L., *Chem. Papers* 47, 19 (1993),
20. Kwei T. K., Zupko H. M., *J. Polym Sci., Part. A-2*, 7, 867 (1969).
21. Frisch H. L., Wang T. T., Kwei T. K., *J. Polym. Sci, Part. A-2*, 7, 879, (1969).
22. De Rosa L., Monetta T., Nicodemo L. and Belluci F., in "Plasma Processing of Polymers" (R.d'Agostinoetal, Eds), Kluwer Acad. Publisher, p. 273, Dordrecht, 1997.
23. Tonge M. P., Gilbert R. G., *Polymer* 42, 501 (2001).
24. Kello V., Lapčík L., Hrivnák S., Polavka J., Panák J., *Chem. Zvesti* 32, 175, 1978
25. Crank J., *Trans. Faraday Soc.* 47, 450 (1951)
26. Glasstone S., Laidler K. J., Eyring H.: *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill Book Comp., New York, 1941.
27. Kirkwood J. G., Baldwin R. L., Dunlop P. I., Gosting L. J. and Kegeles G., *J. Chem. Phys.* 33, 1505 (1960).
28. Kalíšek V., Dařbujan J., Mikula M., Lapčík L., CZ Patent No. 257101 (1989).
29. Atkins P., Paula J. De, *Atkins' Physical Chemistry*, 8-th Edition, Oxford University Press, pp 158-163, Oxford, 2006.
30. Lapčík L., Tomeček P., Macháčková A., *Proceeding of the Conference "Selected processes of wood processing"* (Eds. A. Geffert, F. Kačík and T. Bubeníková), TU Zvolen 2002, ISBN-80-228-1166-1

LAPČÍK L., VOJTĚCHOVSKÝ K., LAPČÍK L. JR., VACKOVÁ K.,
PROCHÁZKA A., ČEPPAN M., MIKULA M., JANČOVIČOVÁ V.:

Oxidation of Silicone Surface and Specific Properties of Silicone Dioxide

Silicon 2010, Tecon Sci, str. 254-265, Rožnov pod Radhoštěm 2010,
ISBN 978-80-254-7361-0

Příloha F

TECON Scientific, s.r.o.



SILICON

2010

The Twelfth Scientific and Business Conference

November 2nd - 5th, 2010

Rožnov pod Radhoštěm, Czech Republic

ISBN 978-80-254-7361-0

Oxidation of silicone surface and specific properties of silicone dioxide

¹ Lapčík L., ² Vojtěchovský K., ¹ Lapčík L., jr., ¹ Vacková K., ¹ Procházka A.,
Tomas Bata University in Zlín, Nad Stráněmi 4511, 760 05 Zlín, Czech Republic,
and ² KUKA S-Base s.r.o. 1.maje 2633, P.O.Box 16, 75661 Roznov p.R., Czech Republic
³ Čeppan M., ³ Mikula M., ³ Jančovičová V.,
Slovak Technical University, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic

Resume

In this paper there are described some physical and chemical properties of silicon dioxide with special respect to its application in planar technology and in the other fields of possible utilization. The main result presented in this contribution have been received from a more detailed literature research.

Key word: Silicon dioxide, characteristic structure, properties, surface energy of pure and doped interface

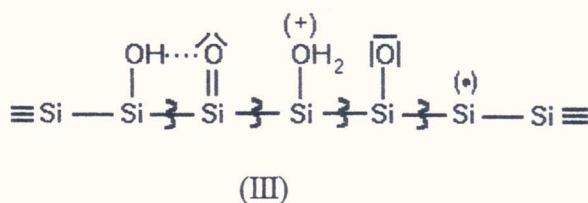
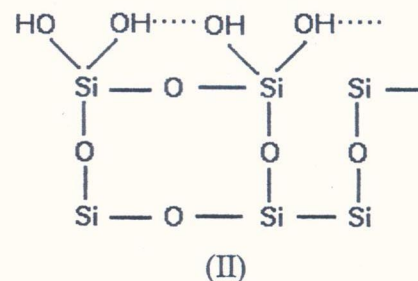
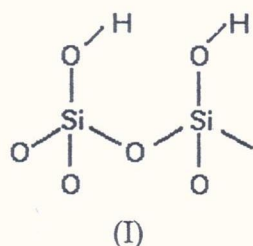
Introduction

In the slicing of Si ingots using abrasive SiC slurries in wire saws technology under hard thermodynamic conditions (interphase pressure and temperature), especially in the case of very higher diameter of Si, it could not be excluded existence of surface defect structures of different type (-SiO, SiO₂, -Si, -OH, ...). The silanol groups further degrades the surface structure of the electronic system by activity as an adsorptive site for water, organic molecules and metal ions [1]. The electronic structure and reactivity of Si have been described by J. Dian and I. Jelínek [3] with respect to their study of photoemission from the solid state layers. For this reason it has been taken great attitude to evaluation of electronic properties of SiO₂ interface too.

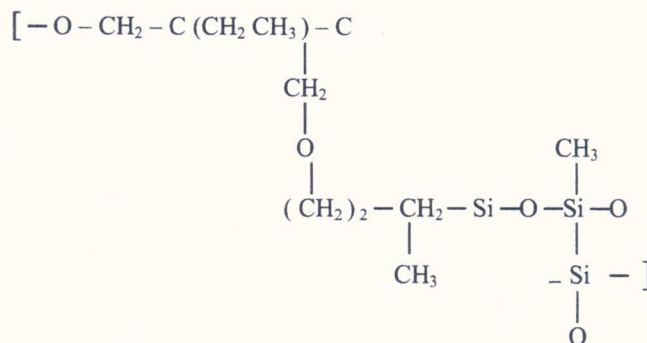
Theoretical part

The luminescence of Si materials is very important especially with respect to material possibilities of microelectronic and optoelectronic elements combination. From the practical point of view the understanding of productive mechanism and properties of silicon dioxide thin layers the phase boundaries can be utilized in many solution of technological and analytical problems. In our previous papers there were described some processes of defect structure on Si elimination [4,6]. The chemical reactivity of various forms of silica and silicon is determined by the nature of their surface bond properties. The excess valences arising from

the interphase of the crystal lattice periodicity on the interface act as active sites for reactions with molecules in the atmosphere. Under normal conditions these sites are immediately hydrated and silanol and siloxane surfaces are formed [7].



According to A.V. Kiselev and V.I. Lygin [26], the total number of silanol on silica (aerosol type) as measured in drops steadily from an average of 4,7 to 0,9 / 100 Å² in going from 200 to 800 °C dehydration temperature given an average separation of 5 Å between surface silicon atoms of SiO₂, one obtains a cross - sectional area of 20 Å² per hydrogen bounded silinol. Many authors described of reaction of defected SiO₂ for sophisticated purpose. H.B. Kocer, A.Agdag, S.D. Worley, O.Avcevedo, R.M. Broughton and Y. Wu [8] heve described antimiciotial properties of N- halamine -siloxane coatings. Very detailed study of properties of laquiers on the bases of polysiloxanes suitable for electronic application has been described by V. Jančovičová [9]. J.Wu, S. Hou, D. Ren and T. Mather [10] studied structure and properties of thermoplastic hydrogels from multiblock PEG - POSS polyuretones (PEG: poly(ethylene glycol, POSSA: polyhedral oligosil-oxane) and electrospin into nanofibrous webs (diameter ≈150nm), with and without AgNO₃. The nanofibrous hydrogels exhibited unusual shrincage during water uptake, yilding a uniquely dense structure compared to hydrogels prepared from coast films [10].



Silicon dioxide specific application

Titanium dioxide supported on amorphous silica has been studied as a catalyst and as a catalytic support [11-14]. TiO_2 / silica system are also of current interest as photocatalyst [15,16]. Isolated titanium ions have also been incorporated into microporous and mesoporous crystalline silica materials and as an active effective catalyst for selective oxidation of organic compounds. Z.Tuan, E.M.Maes, P.A.W van der Heide, D.Zhao, R.S. Czernuszewicz and L.Kevan [17] have been synthesized of mesoporous silica molecular sieve. SBA - 15 with incorporated variable amounts of titanium via incipient wetness impregnation with titanium isopropoxide in ethanol and followed with calcinations. Adsorption and spectroscopic results reveal that the titanium is monoatomically dispersed as titanium ions on SBA-15 silica wall surfaces at low titanium loading, whereas a TiO_2 - anatase film is formed at high titanium loading. The abundant surface silanol group are suggested to be involved in the titanium incorporation. These Ti SBA-15 materials maybe used a photocatalyst.

Very detailed literature research and useful discussions on structure and properties of silicon organic compounds there were summarized in the monography I.B.Slinpokova and T.I. Denisova [18]. These authors describe in a more detail hydrolysis, polycondensation and gelling of mono-, di- and trihydroxysilanol with special respect to production of lyophilic or lyophobic gels with characteristic structure of free volumic pores and sorption capacities. There were developed methods of their preparation with regulated pores structure [19,20]. In the last time greater attention has been oriented on the study of structure and properties of complexes SiO_2 / thin polymer layer and cyclosiloxane - based liquid crystalline materials of liquid crystalline polymers with characteristic activity to reduce melt viscosity of polymeric systems and improvement of the glass - forming properties.

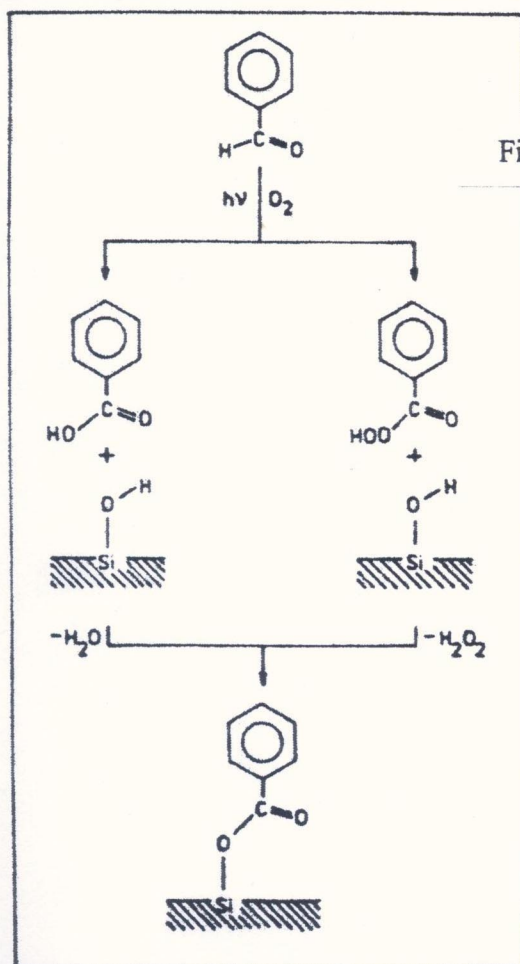


Fig. 1. The functional scheme of photochemical hydrophobization according to [23,27]

Hydrophobisation of thin layer SiO₂

The defect structures of SiO₂ layer can physically bound water. This H₂O inclusions can be removed by thermal treatment at 200°C, but this procedure hardly affect the underlying SiOH silanol surface. Heating above 200°C causes further liberalization of water through condensation of hydrogen – bounded silanol pairs to give - Si – O – Si – siloxane linkages, which have only very week donor – acceptor properties [19]. Unless isolated silanols way be destroyed through other processes [20]. For example by photochemical reaction with aldehydes[21].

The hydrophobic properties of SiO₂ thin layers can be proved by NMR method or through the surface resistivity. Some data of properties defective SiO₂ and pyrolytical SiO₂ are in the next table [22].

Properties of table defective SiO₂ and pyrolytical SiO₂ [22]

	Specific surface [m ² .g ⁻¹]	Number of OH groups on 1cm ²
SiO ₂ (silicagel)	245	5,9 . 10 ¹⁰
Si / SiO ₂ water	0,00364	1,7 . 10 ¹⁶

It has been found that exposition of surface SiO₂ to low temperature plasma action leads to a significauce change of wetting angle and values of surface tension as well.

Shear thinning fluid dispersion of SiO₂

Spreading of completely wetting , Non- Newtonian fluids with non- power law rheology (SiO₂ dosper sinus) were subjected to study by Q.Min, Y – Y Duan, X-D.Wang, Z-P-Liang, D-J.Lee and A Su [23]. As the Newtonian fluid were used poly(dimethylsiloxane-PDMS)water solutions of carboxymethylcellulose and polyethylene glycol and as the non-Newtonian fluids dispersious of SiO₂ in the last mentioned polymer solution.

The non- Newtonian fluids with shear –stress- dependent viscosity may follow power law or non- power law behavior. The power – law fluids had a linear relationship between viscosity and shear rate on the log – log scale. The CMC solutions and PDMS + 2% w/w SiO₂ suspensions are shear thinning fluids, but not strictly power-law fluids. Viscosity of the seconds the creases faster than the first one if shear rates is < 10 s⁻¹. The PEG 400 + SiO₂ suspensions have a Newtonian fluid – like behaviors at < 5-10 s⁻¹. At higher shear rate approximately 5-80 s⁻¹ the viscosities of PEG 400 + SiO₂ suspensious increase as shear rate increases. [25]. This knowledge [25] has been utilized in preparation of high concentrated slurries of SiC in water for saw technology to production of very thin slices (≈ 100µm).

Acknowledgement

Financial support from KUKA Systems , GmbH (Contract number : HS20100001507/2010) is gratefully acknowledged.

Literature

- [1] K.Vojtěchovský : Research of technology of very hard and brittle materials in wire saw cutting ., PhDThesis, Tomas Bata University, Zlín 2008
- [2] B.E. Wagner, J.N.Helbert, E.H.Pointdexter: Surface Science 67, 251 – 268 (1977)
- [3] J.Dian, I.Jelínek : Chemické listy 104, 770 – 777 (2010)
- [4] Lapčík L., Pelikán P., Čeppan M., : Transformation of aromatic compounds on pyrolitic Si / SiO₂ surfaces , Part I., II., III., Tecon Sci., Silicon 2006, Vol II., 497 – 507, 508- 515, 539-552 (2006)
- [5] Hrivnáková V., Lapčík L., Fekete S., Hebert L., : Wetting of epitaxial silicone layer and pyrolytic Si /SiO₂ layer, Chem.Papers 38, 731-738 (1984)
- [6] Lapčík L., Čeppan M., Lapčík L., Jr., Macháčková A., : Photochemically stimulated hydrophobisation of defective pyrolytic SiO₂ layer, Silicon 2002, 92 – 99 (2002)
- [7] Iller R.K., : The chemistry of Silica, Vol. 2, Wilcy- Interscience, New York 1968
- [8] H.B. Krocer, A.Akdag, S.D. Worley, O. Avecedo, R.M.Broughton, Y.Wu : Applied Mater Interfaces, Vol. 30, Na 20, 1-16 (2010)
- [9] V.Jančovičová : Study of some properties of laquires on the bases of polysiloxanes, STU Bratislava, 1991
- [10] J.Wu, S.Hou, D.Ren, T.Mather : Biomacromolecules, 10, 2686 – 2693 (2009)
- [11] Rlichmann, A.T.Bell, : J.Appl.Catal.32, 315 (1987)
- [12] A. Fernandez, J. Leyrer : J.Catal 112,489 (1988)
- [13] R.Castillo, B.Koch, P.Ruiz, B.Delmon: J.Mater.Chem. 4, 903 (1994)
- [14] R.Castillo, B.Koch, P.Ruiz, B.Delmon : J.Catal.161, 524 (1996)
- [15] Y.Xu, C.H.Langford, J. Phys.Chem . B, 101, 3115 (1997)
- [16] S.W.Ahn, L.Kevan, : J.Chem.Soc, Faraday Trans. 94.3147, (1998)
- [17] Z.Luan and col. : Chem.Mater. 11, 3680 (1999)
- [18] J.B. Slinjaková, T.J. Denisová: Kremnij – organičeskije adsorbenty. Plučeniji ,svojtva, primnenejje. (Silicone –organic adsorbents). Preparation properties application , Naukova Dumka, Kijev 1988

- [19] V.S. Komarov , I.B.Dulnickaja : Physico – chemical fundament of pore structure regulation of absorbents a catalysts (in Russian) Nauka a tehnika , Minsk 1981
- [20] N.F. Jernidenks, M.D. Efros : Regulation of pore structures of oxy – adsorbents and catalysts (in Russian) , Nauka atehnika , Minsk 1974
- [21] M.G. Voronkov, A.J.Deitsch, J. Prakt.Chem. zz, 412 (1963)
- [22] L.lapčík, Čeppan M., Lapčík L., Jr., A Macháčková, L.Lichovník, P.Tomeček, : Procedures of conference Silicon 2002 (K.Vojtěchovský), Tecon Sci., Rožnov pod Radhoštěm 2002, pg. 92-99
- [23] M.Čeppan, L.Lapčík, M.Veselý, M.Šivová, : J.Photochemistry 14, 145 (1987)
- [24] The effect of plasma modification on the surface tension of CMC and SiO₂ films. Supplement IV Proceedings of Conference Silicon 2004 (Ed.K. Vojtěchovský) Tecon Si, Rožnov pod Radhoštěm 2004
- [25] Q.Min an col. : Journal of Coll. Interface Sci. 348, 250- 254 (2010)
- [26] A.V. Kiselev , V.I.Lygin : Infra – red, spectra surface compounds and surface materials (in Russian) , Nauka Ed.House , Moskva 1972
- [27] L. Lapčík, A. Blažej, A. Lodes, M. Čeppan, J. Valášek, E. Zelenay, J. Mosný, J. Škyrta: CS Patent 201102 (1983)

5. PŘÍNOS PRO VĚDU A PRAXI

Studium struktury a vlastností vybraných přírodních polymerů je nutným předpokladem pro jejich aplikaci v různých odvětvích chemického a zejména spotřebního průmyslu. Proto této problematice je stále věnována zvýšená pozornost akademického a industriálního výzkumu. Přínos pro konkrétní uplatnění například celulózy a jejich derivátů v oblastech papírenského, polygrafického a zejména textilního průmyslu má více než 150ti-letou tradici. Stejně tak i ochrana materiálů proti vnější a vnitřní korozi (nábytkářský průmysl) při konstrukci dopravních zařízení sahá až na počátek 19. století.

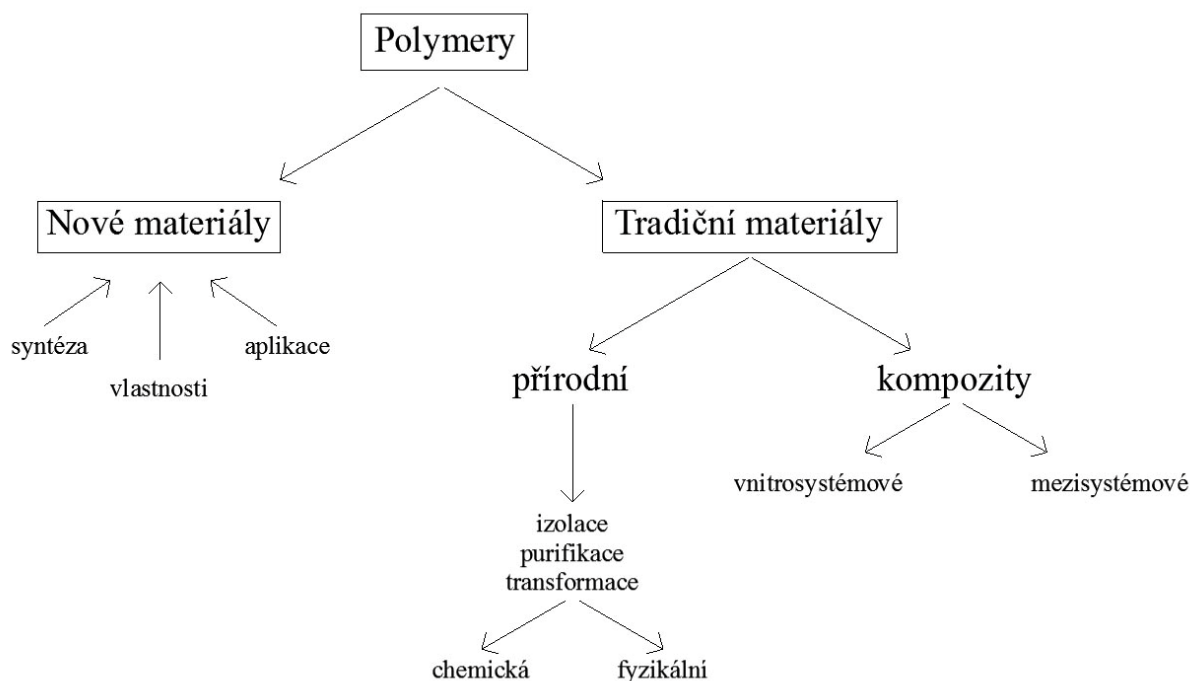
Klasické studium makromolekulárních látek, započaté S. Staudingerem [57], vedlo k základnímu poznatku, že stěžejní význam pro stanovení molekulových vah makromolekulárních látek má hodnotu limitního viskozitního čísla.

Počátkem 50-tých let minulého století možno pozorovat systematický zájem o racionálnější využití makromolekulárních látek. Vědecké práce z období posledních 40ti let možno rozdělit do dvou základních směrů [58]:

Polymery jako materiálové soustavy:

- 1) syntetické
- 2) přírodní

Příčemž polymery možno dále specifikovat jako[58]:



Výzkum v posledním období v oblasti industriálně orientovaného programu se z větší části ubírá ke kompletnímu využití lignocelulózové hmoty. Tento trend předpokládal poprvé R. Bergius [59,60] na začátku 20. století. Podobně Gillsinger [61] již v roce 1942 předpovídal příchod “věku dřeva”, ve kterém bude stromová hmota nejdůležitější organickou surovinou a výrobky ze dřeva se budou využívat jako [58]:

- a) tuhé nebo tekuté palivo,
- b) potraviny a krmivo,
- c) buničina a textilní vlákna,
- d) strukturní materiál pro různé aplikace,
- e) surovina pro chemický průmysl.

Tato představa se sice hned nenaplnila z důvodu příchodu “levné ropy”. Avšak její postupně bližší časová hranice vyčerpání znamená přiblížení jejího naplnění.

Proto jsem se ve své práci orientoval na možnost širšího využití celulósových derivátů jako dominantní složky průmyslových pomocných prostředků, jak je zřejmé z přiložených separátů našich prací.

a) Celulósové rozpustné deriváty a jejich charakterizace

Proces rozpouštění celulósových derivátů má specifické charakteristické znaky: indukční perioda rozpouštění (čas botnání) t_Q , rychlost rozpouštění (u_{OC}), termodynamické – kinetické parametry aktivovaného stavu ($\Delta H_s^\#, \Delta H_{D,s}^\#, \Delta S_s^\#, \Delta S_{D,s}^\#, RA_{\delta,s}, RA_{\delta,d}, p_{i,s}, p_{i,d}, \Delta V_s^\#, \Delta V_{D,s}^\#, \Delta V_d^\#, \Delta V_{D,d}^\#$).

Teorii tohoto procesu detailně a termodynamicky precizně zpracovali L. Valko a L. Lapčík se spolupracovníky [45,46,47,61-64]. Zjistila se platnost rovnic uvedenými autory a verifikovala se možnost stanovení hodnot vnitřních tlaků v povrchově nabobtnalé vrstvičce $p_{i,s}$ a v koexistující kapalně fázi rozpouštědla [65].

- b) Pro racionální výběr polymerní složky v hčících roztoků v ofsetovém tisku [66] se využívá hodnot u_{OC} a p_i hydroxyethylcelulózy a jejich směsí podle našeho patentu CZP 184204
- c) Získané poznatky ze studia kinetiky difúzního procesu rozpouštění celulósových derivátů byly využity při vývoji disperzí pro řezání ingotů polovodičů drátovým nástrojem. Byla prostudována možnost ovlivnění zejména viskozitního toku disperzí přidávkem sférických částic Cu, Ti a WS₂ [67,68].
- d) Integrovaným jevem dispergace polymerů a jejich směsí s partikulárními látkami je vznik Bénard- Marangoniho agregátů samovolným procesem.

6. ZÁVĚR

Cílem této práce je studium derivátů celulózy – hydroxyethylcelulóza, karboxymethylcelulóza, dále pak jejich disperzí s pevnými látkami, studium jejich reologických vlastností. Chování roztoků derivátů v rotačním poli, po rovinné dokonale hladké ploše Si(1,1,1) je vstupem do problematiky specifických separací a testování teorie, zejména jejího matematického zpracování ve formě diferenciálních rovnic druhého řádu. Tato problematika je široce rozpracována a její výsledky jsou připraveny k uveřejnění. Pozoruhodné jsou taktéž souvislosti vnitřního tlaku a hodnot výměnných energií determinovaných hlavně počtem a pevností vodíkových vazeb. Spontánní agregace polysacharidických řetězců na molekulární úrovni vede ke vzniku symetrických útvarů různé symetrie, stochastického nebo regulárního typu, vyvolaných rozdílnými mechanismy od Brownova pohybu až po kvantově-mechanické párování elektronů, zejména n -elektronů na kyslíku. Experimentálně se tyto příčiny projevují ve velikosti entropických faktorů v předexponenciálních složkách kinetických konstant nebo v prostorových orientacích vazbových a ne vazbových orbitů vedoucích ke vzniku agregátů různého charakteru.

Za významný výsledek lze považovat stanovení hodnot expanzních prací polymerních klubek a od těchto odvozených hodnot vnitřních tlaků uvnitř gelových fází povrchových nabídných vrstviček v soustavách CMC(s)/H₂O(l), HEC(s)/H₂O(l) s obsahem 1% bivalentních elektrolytů NaF, KBr, LiJ. Je pozoruhodné, že nejvyšší hodnoty $RA_{\delta,s}$ byly zjištěny pro NaF a nejnižší pro LiJ. Příčinou tohoto efektu může být zdůvodnění: jednak vysoká hustota náboje na Li⁽⁺⁾, dále nízká hustota náboje J⁽⁻⁾ a současně v případě jodidu jeho největší molární objem ve vodném roztoku a tím i velikost jeho solvatační obálky.

Hodnoty vnitřních tlaků v systému CMC/H₂O se pohybují mezi 3,45-7,80 atm. Hodnoty vnitřních tlaků jsou zřejmě příčinou vzniku síťovaných struktur CMC řetězců a souvisí s větší reaktivitou karboxylových skupin s hydroxylovou skupinou polysacharidického skeletu.

Za užitečný výsledek možno považovat i Bénard-Marangoniho konvekci v gelových fázích HEC s obsahem čerstvě vysráženého AgBr, AgCl, AgI. Bylo zjištěno, že vedle zmíněné konvekce která je způsobená teplotním spádem mezi spodní a horní hladinou volného povrchu zkoumaného disku vrstvy, se uplatňují vlivy molekulární sraženiny AgBr, AgCl a AgI, které se spojují a vytvářejí specifické druhy agregátů z krystalitů různých symetrie.

Byly studovány reologické vlastnosti komplexních anorganických sloučenin na bázi Fe_2O_3 , ve formě prášku, rozptýleného v roztoku ve vodě rozpustného derivátu celulózy - karboxymethylcelulózy (CMC). Bylo zjištěno, že pro stabilitu disperze je velmi důležitý outgasing z jednotlivých vzorků. Z praktického hlediska se zdá být velmi důležité, že se při nízké koncentraci systém CMC chová jako Newtonovská kapalina a hodnoty indexů toku leží v intervalu od 0,8 do 1,0.

Stabilita disperzí pevných látek v jednotlivých polymerních roztocích je silně závislá na konkrétní adsorpci makromolekulárních řetězců na rozhraní pevná fáze / kapalný polymerní roztok. Stupeň adsorpce také ovlivňuje reologické vlastnosti systémů, tj. specifický charakter v závislosti viskozity na smykové rychlosti. Byly studovány následující systémy: karboxymethylcelulóza (CMC) o MW 90-350 kDa. Rozsah koncentrace CMC se pohyboval od 0,3 do 5,0% hm., Cu a Ti sférických částic o průměru 100 až 500 mikronů. Pro srovnání byly použity ke studiu taktéž WS_2 sférické částice o průměru 8 nanometrů.

Byla studována taktéž kinetika rozpouštění filmů sodné soli karboxymethylcelulózy a oxycelulózy ve vodě. Byly stanoveny základní kinetické parametry rozpouštění v dynamických a statických procesech. Vzhledem na malou reprodukovatelnost výsledků kinetiky rozpouštění těchto soustav bude přikročeno k jejich opětovnému ověření.

Široké použití tenkých pevných polymerních vrstev v různých odvětvích průmyslu naznačuje také, že tyto částice jsou nositelem určité specifické charakteristiky celkové kvality a externího uspořádání. Tenké polymerní povlaky o kontrolovaném složení, morfologii, mechanických a všech vnitřních vlastnostech, jsou silně závislé na termodynamických parametrech soustav. Zvláště, když jsou spojeny s kapalinami. Z tohoto důvodu jsou popsány některé hlavní kinetické údaje o botnání a rozpuštění se zvláštním ohledem na stanovení vnitřního tlaku v pevné vrstvě u některých syntetických a přírodních polymerů (hydroxyethylcelulózu, karboxymethylcelulóza, poly (vinylchloridu), polyfenylen oxid). Z teplotní závislosti celkové tloušťky nabobtnalé povrchové vrstvy (K. Ueberreiter, F. Asmussen, L. Valko a L. Lapčík) je vypočítána hodnota zdánlivého vnitřního tlaku p_i .

V disertaci jsou popsány některé fyzikální a chemické vlastnosti pyrolytického oxidu křemičitého se zvláštním zřetelem na jeho použití v planární technologii a v jiných oblastech možného využití – zejména v mikroelektronice. Hlavní výsledky uvedené v tomto příspěvku byly získány z podrobnějších měření na základě požadavků průmyslu (Tesla k.p. Piešťany). Byl zkonstruován jednoúčelový stroj pro

přímé využití při výrobě integrovaných obvodů mikroelektronických souborů (CZP AO 206272).

LITERATURA

- [1] PASTERNAK A.: *Global Energy Futures and Human Development*, Lawrence, Livermore Laboratory rep. No. 140773 (2000)
- [2] KOŠÍK M., BLAŽEJ A.: *Phytomass as a Chemical Raw Material*, Aefa, Bratislava 1985
- [3] LAPČÍK L., MACHÁČKOVÁ A., FOJTŮ D.,...: *Výzkumná zpráva K-042/2003*, UTB Zlín, Zlín 2003, str. 1-100
- [4] CENEK M., a spol.: *Obnovitelné zdroje energie*, FCC Public, Praha 2001
- [5] LAPČÍK L., PELIKÁN P., ČEPPAN M.: *Fotochemické procesy*, Alba, Bratislava 1989
- [6] BALAG M., TATARKO M.,...: *Odhalené tajemství chemie*, Veda, Bratislava 2007
- [7] NOZIK A., MILLER J. R.: *Introduction to Solar Photon Conversion*, Chem. Rev. 110, 6443 (2010)
- [8] HOFFMANN N.: *Photochemical Reactions as Key Steps in Org. Syntheses*, Chem. Rev. 108, 1052 (2008)
- [9] MLEZIVA, J., KÁLAL J.: *Základy makromolekulární chemie*. SNTL Praha, 1986
- [10] MINAŘÍK, A. *Studium transportu hmoty v gelových fázích biopolymerů*. Teze disertační práce, UTB Zlín, 2008.
- [11] HASÍK, P. *Reologie gelových a solových soustav přírodních polymerů a jejich modifikantů*. Diplomová práce, UTB Zlín, 2007.
- [12] BÁRTOVSKÁ L., ŠÍŠKOVÁ M.: *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav* [online]. Version 1.0., VŠCHT Praha, 2005 [cit. 2012-05-02]. Dostupné z www: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-579-X/pages-img/204.html>. ISBN 80-7080-579-X
- [13] *Sedimentační analýza*, Dostupné z http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/sedimentacni_analyza.html
- [14] EINSTEIN A.: *Ann. d. Phys.*, 33, 1294, 1910
- [15] EINSTEIN, A.: *Investigation on the Theory of Brownian Movement*, (Ed. by R. Fuerth), Dover Publications, Inc., New York 1956
- [16] SMOLUCHOWSKI, Z.: *Ann. d. Phys.*, 25, 205, 108
- [17] SMOLUCHOWSKI, Z.: *Krakauer Ber.*, 418, 1913
- [18] SMOLUCHOWSKI, Z.: *Phys. Chem* 92, 129, 1917
- [19] DEBYE, P. J. W.: *Topics in Chemical Physics*. (Ed. by A. Prock and G. Mc Conkey), Elsevier Publishing Company, Amsterdam-New York, 1962
- [20] POLKOVÁ, P. *1-methoxypropanol jako nový typ rozpouštědla pro nitráty celulózy*. Diplomová práce, UTB Zlín, 2010.
- [21] BOHDANECKÝ, M. *Malé makromolekulární monografie*. Praha : Československá akademie věd, 1971. Viskozimetrie, s. 207-239.
- [22] SOBOTKA Z.: *Reologie hmot a konstrukcí*. Praha: Academia, 1981, 499 s.

- [23] *Základy reologie a reometrie kapalin* [online]. [cit. 2012-05-02] Dostupné z [www: <kf.upce.cz/Reologie%20a%20reometrie%20kapalin.doc>](http://www.kf.upce.cz/Reologie%20a%20reometrie%20kapalin.doc)
- [24] SCHURZ J.: *Physikalische chemie der Hochpolymeren*, Springer Verlag, Berlin 1974
- [25] BÍNA J.: *Malá encyklopedie chemie*, Obzor, Bratislava, 1968
- [26] JANA W. S.: *Engineering Heat Transfer*, WNR Inkorn, Boston, 1986
- [27] VOLLMERT B.: *Základy makromolekulární chemie*, český překlad, Academia, Praha
- [28] PROCHÁZKA, A. *Měření teplotní vodivosti pryží*. Diplomová práce, UTB Zlín, 2005.
- [29] HEJZLAR, R.: *Sdílení tepla*. 1. vyd., Praha: ČVUT, Jaderná a fyzikálně inženýrská fakulta, 1999. 186 s. ISBN: 80-01-01982-9
- [30] COVENEY, P. and HIGHFIELD, R. *Mezi chaosem a řádem*. Mladá Fronta, 2003. ISBN 80-204-0989-0
- [31] RUMFORD, C.: *Of the propagation of heat in fluids*, AMERICAN ACADEMY OF ARTS AND SCIENCES. 1870, vol. 1, p. 239. (převzato Chandrasekhar - 1961)
- [32] THOMSON, J.: *On a changing tessellated structure in certain liquids*, PROC. PHIL. SOC. GLASGOW. 1882, vol. 13, p. 464-468. (převzato Chandrasekhar - 1961)
- [33] BÉRNARD, H.: *Les tourbillons cellulaires dans une nappe liquide*, REVUE GEN. SCI. PURE APPL. 1900, vol. IL, p. 1261-1271. (převzato Colinet - 2001)
- [34] BÉRNARD, H.: *Les Tourbillons cellulaires dans une nappe liquide transportant de la chaleur par convection en régime permanent*, ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE. 1901, vol. 23, p. 62-144. (převzato Chandrasekhar - 1961)
- [35] RAYLEIGH, J. W. S.: *On convection currents in a horizontal layer of fluids, when the higher temperature is on the under side*, PHIL. MAG. 1916, vol. 32, p. 529-546. (převzato Colinet - 2001)
- [36] PEARSON, J. R. A. *On convection cells induced by surface tension*, J. FLUID MECH. 1958, vol. 4, p. 489-500. (převzato Colinet - 2001)
- [37] MARANGONI, C. G. M.: *Sull'espansione delle gocce di un liquido galleggianti sulla superficie di altro liquido*, TIPOGRAFIA DEI FRATELLI FUSI. PAVIA. 1865. (převzato Molenkamp - 1998)
- [38] MARANGONI, C. G. M.: *Über die Ausbreitung der Tropfen einer Flüssigkeit auf der Oberfläche einer anderen*, ANN. PHYS. CHEM. 1871, vol. 143, p. 337-354. (převzato Molenkamp - 1998)
- [39] HUNTER. R. J.: *Introduction to Modern Colloid Science*, Oxford Science Publications, 1996 ISBN 0-13-855386-2
- [40] CHANDRASEKHAR, S.: *Hydrodynamic and hydromagnetic stability*, Dover Publications. Inc., New York. 1981. ISBN 0-468-64071 -X

- [41] DRAZIN, P. G.: *Introduction to Hydrodynamic Stability*, Cambridge University Press, 2002. ISBN 0521009650
- [42] COLINE, P., LEGROS, J. C. VALARDE, M. G.: *Nonlinear Dynamics of Surface-Tension-Driven Instability*, Wiley-VCH Berlin, 2001. ISBN 3-527-40291-8
- [43] NEPOMNYASHCHY, A., SIMANOVSKI, I., LEGROS, J. C.: *Interfacial Convection in Multilayer Systems*, Springer, 2006. ISBN 0-387-22194-8
- [44] MOLENKAMP, T.: *Marangoni convection, mass transfer and microgravity*. Ph.D. thesis. Universiteit Groningen, 1998.
- [45] VALKO L., LAPČÍK L.: *Zborník prác CHTF SVŠT*, Bratislava, 47, (1967)
- [46] LAPČÍK L., VALKO L.: *Zborník prác CHTF SVŠT*, Bratislava, 52, (1967)
- [47] LAPČÍK L., VALKO L., MIKULA M., JANČOVIČOVÁ V., PANÁK J.: *Progress in Colloid and Polymer Science*, 77, (1988)
- [48] LAPČÍK L., PANÁK J., KELLÖ V., POLAILNE J.: *J. Polym. Sci, Polym. Phys. Ed.*, 14, 981, (1976)
- [49] MIKULA M., ČEPPAN M., BLECHA J., LAPČÍK L.: *Polymer Testing* 8, 339-351, (1989)
- [50] MACHÁČKOVÁ A.: *Transportní procesy v polymerních soustavách*, Brno, 2007
- [51] LAPČÍK L., PROCHÁZKA A.: *Nepublikované práce*, Zlín, 2012
- [52] HEGEROVÁ L.: *Studium tloušťky tenkých vrstev organických materiálů*. Diplomová práce, VUT Brno, 2008
- [53] VÁVROVÁ J.: *Odstředování (centrifugace)*, Datový standard MZ ČR., [online], 2009, [cit.2009-10 28], dostupné z: http://ciselniky.dasta.mzcr.cz/CD_DS4/hypertext/JVACO.htm.
- [54] WEIN, O.: *Úvod do reologie*, Brno, VUT Brno, 1994. 84 s.
- [55] EMSLIE A. G., BONNER F. T., PECK L. G.: *Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk*, *J. Appl. Phys.* 29, 858 (1958)
- [56] MEYERHOFER D.: *Characteristics of resist films produced by spinning*, *J. Appl. Phys.* 49, 3993 (1978)
- [57] HOLZMÜLLER W., ALTENBURG K.: *Fyzika polymerů*, (český překlad německého originálu), SNTL Praha 1966, str. 178-179
- [58] LAPČÍK L. a kol.: *Celulóza. Její modifikace a nové aplikační možnosti*, (studie), UTB Zlín a Aliachen Praha a.s., Praha 2001
- [59] STAUDINGER S., DOHLE W.: *J. Proht. Chem* 1942, 161, 219
- [60] STAUDINGER S.: *Org. Kolloidchemie*, 3rd Ed., Braunschweig 1950, str. 270
- [61] SOLÁR R.: *Chemia Dreva*, TU Zvolen, 2000
- [62] LAPČÍK L., VALKO L.: *J. Polym. Sci, Polym. Phys. Ed.*, 9, 633, (1971)
- [63] PISARČÍK M., LAPČÍK L.: *Chem. Papers* 47, 19 (1993)
- [64] LAPČÍK L.: *Phys.-Chem. Study of Interface Phenomena and Their Applications in Photolithography*, STV Bratislava, DSc. Dissertation, 1983

- [65] LAPČÍK L., MACHÁČKOVÁ A., MINAŘÍK A., LAPČÍKOVÁ B., PROCHÁZKA A., KUBA R.: *The Internal Pressure in Thin Polymer Layers in Contact with Liquids*, Pardubice 2010
- [66] LAPČÍK L. a kol.: *Vlhčící roztok pro ofsetový tisk*, CZP 184204
- [67] PROCHÁZKA A., MACHÁČKOVÁ A., HASÍK P., MINAŘÍK A., LAPČÍK L., SOPUCH T., BARTOŠ M.: *A Study of Rheological Properties of Particular compounds dispersions in Carboxymethyl Cellulose Solutions*, JuniorMat 07, Brno, s. 47-51, ISBN 978-80-214-3459-2
- [68] PROCHÁZKA A., MACHÁČKOVÁ A., BARCUCHOVÁ A., MINAŘÍK A., LAPČÍK L., SOPUCH T., BARTOŠ M.: *Solid Metal Particles Dispersions in Water - Soluble Polymer Solution – Rheology*, JuniorMat 07, Brno, s. 52-56, ISBN 978-80-214-3459-2
- [69] LAPČÍK L. JR.: *Gelová forma hmoty jako základ materiálů – inženýrských prvků*, Fakulta strojního inženýrství VUT Brno, Edice habilitační a inaugurační spisy, sv. 96, Brno, 2002, ISSN 1213-418X

SEZNAM PUBLIKACÍ AUTORA

- 1) **PROCHÁZKA A.**, MACHÁČKOVÁ A., HASÍK P., MINAŘÍK A., LAPČÍK L., SOPUCH T., BARTOŠ M.:
A Study of Rheological Properties of Particular compounds dispersions in Carboxymethyl Cellulose Solutions,
JuniorMat 07, Brno, s. 47-51, ISBN 978-80-214-3459-2
- 2) **PROCHÁZKA A.**, MACHÁČKOVÁ A., BARCUCHOVÁ A., MINAŘÍK A., LAPČÍK L., SOPUCH T., BARTOŠ M.:
Solid Metal Particles Dispersions in Water - Soluble Polymer Solution – Rheology,
JuniorMat 07, Brno, s. 52-56, ISBN 978-80-214-3459-2
- 3) LAPČÍK L., MINAŘÍK A., SLEZÁK R., **PROCHÁZKA A.**:
Self-aggregation of matter in gel-like phases,
Acta Metallurgica Slovaca, 13, 2007, s. 191-195, Košice 2007, ISSN-1335-1532
- 4) LAPČÍK L., RAŠNER J., MACHÁČKOVÁ A., LAPČÍKOVÁ B., MINAŘÍK A., **PROCHÁZKA A.**, BARTOŠ M., ŠTĚPÁN J.:
„Surface Properties Modification of Biologically Actives Polymers“ – poster. Part I. Na⁺ [CMC] and HEC“,
Mezinárodní konference „Polysaccharides ‘08, VŠCHT Praha, 12.-14. 11. 2008. Chemické listy - 102, s. 846, ISSN 0009-2770
- 5) MACHÁČKOVÁ A., LAPČÍK L., RAŠNER J., **PROCHÁZKA A.**, MINAŘÍK A.:
„Kinetics of dissolution of Na⁺ [CMC] and Oxycellulose Mixture“ – poster,
Mezinárodní konference „Polysaccharides ‘08, VŠCHT Praha, 12.-14. 11. 2008. Chemické listy - 102, s. 848, ISSN 0009-2770
- 6) MINAŘÍK A., LAPČÍK L., **PROCHÁZKA A.**, LAPČÍK L. JR., MACHÁČKOVÁ A., LAPČÍKOVÁ B.:
„A spontaneous self-organisation process of polysaccharides in liquid and gel phase“ – přednáška,
Mezinárodní konference „Polysaccharides ‘08, VŠCHT Praha, 12.-14. 11. 2008. Chemické listy - 102, s. 850, ISSN 0009-2770

- 7) LAPČÍK L., MACHÁČKOVÁ A., MINAŘÍK A., LAPČÍKOVÁ B.,
PROCHÁZKA A., KUBA R.:
The Internal Pressure in Thin Polymer Layers in Contact with Liquids,
41st International Conference on Coating Technology, 17.-19. 5. 2010,
Univerzita Pardubice, str. 27-35, 2010,
ISBN 978-80-7395-258-7
- 8) LAPČÍK L., VOJTĚCHOVSKÝ K., LAPČÍK L. JR., VACKOVÁ K.,
PROCHÁZKA A., ČEPPAN M., MIKULA M., JANČOVIČOVÁ V.:
Oxidation of Silicone Surface and Specific Properties of Silicone Dioxide,
Silicon 2010, Tecon Sci, str. 254-265, , Rožnov pod Radhoštěm 2010,
ISBN 978-80-254-7361-0

CURRICULUM VITAE

Jméno a příjmení: Ing. Antonín Procházka
Datum narození: 27. ledna 1979 ve Zlíně
Adresa: Žlebová 125, Zlín 760 01
E-mail: a_prochazka@seznam.cz

Vzdělání

2005 – dosud Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická,
Ústav fyziky a materiálového inženýrství, obor Chemie
materiálů

2000-2005 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická,
Ústav inženýrství polymerů, obor Technologie a
management

Vzdělávací kurzy

2007 Kurz práce s AFM mikroskopem, VUT BRNO, Fakulta
chemická

Zahraniční stáže

2006 (3měsíce) Univerzitě Bayreuth, Ústavu biochemie, Německo.
Studijní pobyt v rámci programu Socrates-Erasmus, vedoucí
prof. Dr. Mathias Sprinzl

Pedagogická činnost

2006 Výuka seminářů z předmětu Fyzika II

Výzkumné projekty – spoluředitel

VZ MSM 7088352101 “Progresivní polymerní systémy a technologie”
2006-2009
Nositel grantu: prof. Petr Sába, CSc.

Projekt 6.RP EU ASA 5-CT-2006-036267

SCRATCH - "Support for SMEs collaborative aeronautical technical research"

Odpovědný řešitel: prof. Lubomír Lapčík, Ph.D.

Projekt 7. RP EU AeroPortal – 200426RC 2804266148

"AeroPortal Support for European Aeronautical SMEs"

Odpovědný řešitel: prof. Ing. Lubomír Lapčík, Ph.D.

Jazykové znalosti

Angličtina

Pokročilý slovem i písmem

Němčina

Středně pokročilý slovem i písmem

Reference

prof. Ing. Lubomír Lapčík, DrSc., Dr.h.c.,

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

prof. Ing. Mathias Sprinzl, DrSc., Dr.h.c.,

Univerzita Bayreuth