

Gelové soustavy nitrocelulóz

Bc. Kateřina Vacková

Diplomová práce
2010

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

nascannované zadání s. 1

nascannované zadání s. 2

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové práce „Gelové soustavy nitrocelulóz“ souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, při současném respektování obchodního zákoníku (§ 531), ve smyslu kterého byly podepsány dohody o mlčenlivosti mezi UTB a průmyslovými partnery (MPO ČR – projekt Konsorcía FD – K3/89, projekt MPO ČR řešený v rámci HS 29001 4020), bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k volnému nahlédnutí po uplynutí ochranné lhůty 5 ti let, že jeden výtisk diplomové práce bude uložen v Univerzitní knihovně UTB, jeden výtisk u vedoucího diplomové práce, tj. prof. Ing. Lubomíra Lapčíka ,DrSc.,Dr.h.c.,
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona po odsouhlasení autora a vedoucího diplomové práce;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně

.....

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

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

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

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

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacího zařízení (školní dílo).

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

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

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

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Byla provedena literární rešerše a zpracován teoretický základ možnosti využití nitrátů celulózy na základě stanovení základních roztokových charakteristik mononitrátů a dinitrátů celulózy.

V této části jsou traktovány strukturní charakteristiky nitrátů celulózy, jejich reaktivita, rozpustnost, viskozitní měření a další fyzikální a chemické vlastnosti.

V experimentální části jsou uvedeny výsledky měření viskozity nitrátů celulózy, rychlost odpařování těchto, dále je charakterizován studovaný materiál metodami FT – IR a UV VIS spektroskopie.

Klíčová slova: nitrát celulózy, mononitrocelulóza, dinitrocelulóza, struktura a vlastnosti, charakterizace produktů, viskozita, rychlost odpařování, UV – VIS spektra, FT – IR spektroskopie

ABSTRACT

Literature search was conducted and prepared the theoretical groundwork for the possibility of using cellulose nitrate based on the determination of basic characteristics mononitrate and dinitrate cellulose.

In this section are structural characteristics of cellulose nitrate and their reactivity, solubility, viscosity measurements and other physical and chemical properties.

In the experimental section are presented results of measurements of viscosity of cellulose nitrate, the rate of evaporation, the material studied is characterized by the methods of FT - IR and UV-VIS spectroscopy.

Keywords: Cellulose nitrate, mononitrocelulóza, dinitrocelulóza, structure and properties characterization of the products, viscosity, evaporation rate, UV - VIS spectra, FT - IR spectroscopy

Na tomto místě bych ráda vyjádřila poděkování za profesionální přístup a odborné vedení, za všechny rady, náměty a připomínky vedoucímu diplomové práce panu prof. Ing. Lubomíru Lapčikovi Dr.Sc; Dr.h.c a panu Ing. A. Procházkovi.

OBSAH

ÚVOD.....	11
I TEORETICKÁ ČÁST	13
1 STRUKTURA A VLASTNOSTI CELULÓZY	14
1.1 MOLEKULOVÁ STRUKTURA ŘETĚZCŮ CELULÓZY	14
1.2 NADMOLEKULOVÉ USPOŘÁDÁNÍ CELULÓZY	16
1.3 VAZBY MEZI MAKROMOLEKULAMI CELULÓZY	18
1.4 STRUKTURNÍ MODIFIKACE CELULÓZY	20
1.4.1 Přírodní celulóza (celulóza I)	20
1.4.2 Regenerovaná celulóza (celulóza II)	20
1.4.3 Celulóza III, IV	21
2 DERIVÁTY CELULÓZY	22
2.1 ETERIFIKACE ŘETĚZCŮ CELULÓZY	23
2.1.1 Methylcelulóza cel – O – CH ₃	23
2.1.2 Ethylcelulóza cel – O – CH ₂ – CH ₃	24
2.1.3 Karboxymethylcelulóza (KMC)	24
2.1.4 Karboxyethylcelulóza (KEC)	24
2.2 ESTERIFIKACE ŘETĚZCŮ CELULÓZY	25
2.2.1 Nitrát celulózy	25
2.2.2 Xantogenát celulózy	25
2.2.3 Acetát celulózy	26
2.3 DESTRUKČNÍ MODIFIKACE CELULÓZY	27
2.3.1 Oxidační modifikace celulózy	27
2.3.2 Hydrolytická destrukce celulózy	28
2.3.3 Destrukce celulózy enzymy a mikroorganismy	29
2.3.4 Fotolýza a fotooxidace celulózy	30
2.3.5 Vliv radioaktivního záření na celulózu	31
2.3.6 Termický rozklad celulózy	31
3. NITRÁT CELULÓZY (NC)	32
3.2 VLASTNOSTI NITRÁTU CELULÓZY	33
3.3 ROZPOUŠTĚDLA NITRÁTU CELULÓZY	34
3.4 VÝROBA NITRÁTU CELULÓZY	35
3.5 ROZDĚLENÍ NITRÁTU CELULÓZY PODLE OBSAHU DUSÍKU	35
3.6 POUŽITÍ NITRÁTU CELULÓZY	39
4. VISKOZITA A JEJÍ MĚŘENÍ	40

4.1	NEWTONSKÉ A NENEWTONSKÉ KAPALINY	41
4.1.1	NEWTONSKÉ KAPALINY	41
4.1.2	NENEWTONSKÉ KAPALINY	42
4.2	VISKOZITA ROZTOKŮ MAKROMOLEKULÁRNÍCH LÁTEK	46
4.2.1	TĚLÍSKOVÝ VISKOZIMETR	48
4.2.2	KAPILÁRNÍ (PRŮTOKOVÝ) VISKOZIMETR	49
4.2.3	ROTAČNÍ VISKOZIMETR	51
II	PRAKTICKÁ ČÁST	53
1.	STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE	54
2.	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE	55
3.	POUŽITÉ PŘÍSTROJE A POMŮCKY	56
4.	CHARAKTERIZACE POVRCHOVÝCH A OBJEMOVÝCH VLASTNOSTÍ STUDOVANÝCH NITRÁTŮ CELULÓZY	57
4.1	VISKOZIMETRICKÁ MĚŘENÍ, STANOVENÍ MOLEKULOVÉ HMOTNOSTI	57
4.2	VÝSLEDKY MĚŘENÍ	59
4.3	STANOVENÍ RYCHLOSTI ODPAŘOVÁNÍ ROZTOKŮ MNC A DNC ROZPUŠTĚNÝCH V ACETONU A ETYLALKOHOLU	73
4.4	UV - VIS SPEKTROSKOPIE	78
4.5	INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE S FOURIEROVOU TRANSFORMACÍ (FT-IR)	84
	VÝSLEDKY A DISKUZE	94
	ZÁVĚR	98
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	99
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	101
	SEZNAM OBRÁZKŮ	103
	SEZNAM TABULEK	106

ÚVOD

Celulóza je nejrozšířenější polymerní látkou v přírodě, tvoří přibližně třetinu celého rostlinného světa. Tento polysacharid je důležitou konstrukční jednotkou buněčných stěn její základní stavební jednotkou je β – D glukopyranóza s nejstabilnější $C_1^4 (C - 1)$ konfigurací propojenou navzájem lineárně v polohám 1 – 4.

Studiu struktury celulózy byla věnována velká pozornost již od roku 1810, které je spojeno se jmény H. Bracannota, E. Flehzig, E. Willstattera, G. Williamse, K. Freudenberg, a dále.

Mezi nejdůležitější deriváty celulózy patří její estery s kyselinou dusičnou - nitráty (CN). Nitrocelulóza je známá především jako výbušnina, dále jako součást lakových kompozicí a ve směsi s kafrem jako celuloid. Největším spotřebitelem CN je průmysl lakařský s užitím pro nátěry aut a nábytku. Ve světě vyrábí nitrát celulózy 51 firem s celkovým objemem produkce 150 000 tun za rok. Produkce v ČR podle statistické ročenky dosahuje 20 000 tun za rok.

Vzhledem na enormní roční přírůstek dřevní hmoty – 1,2 miliónu tun – a jeho neúplné využití (65 %) předpokládá se na navýšení výroby celulózy o 20 %. Dovoz čisté buničiny do ČR činí v absolutním objemu ročně 200 000 tun. Vzhledem na orientaci části chemického průmyslu ČR na využití derivátů celulózy je prohloubení základního výzkumu struktury a vlastnosti CN racionální. Výroba CN je založena na heterofázové reakci především na hydroxylových skupinách, přičemž stupeň substituce a rovnoměrnost rozdělení substituentů podél řetězce determinují jeho roztokové vlastnosti.

Z hlediska Flory Hugginsovy teorie polymerních roztoků uspořádanost na molekulární a nad molekulární úrovni má z hlediska aplikačního dominantní význam. Znalost základních roztokových charakteristik má proto jistou výpovědní hodnotu i pro přípravu kompozitu s jinými polymery, stejně tak jako pro přípravu polymerních slitin. Schopnost vytvářet vyšší symetrické útvary těsně souvisí s pravidelností geometrické stavby polymerních řetězců. Orientace řetězců účinkem vnější síly vede ke vzniku anizotropních útvarů s orientací v jednou či dvou směrech vyúsťujících do zlepšení směrových vlastností.

V roztocích a směsích CN je možno shledat i následující typy interakcí :

- kompletace,
- absorpce,
- koacervace,

Aplikace CN na přípravu semipermeabilních membrán pro reverzní osmózu a pro přípravu planárních filmů (laminovací folie, náhledové fólie) mají delší časové využití.

Stupeň substituce a molekulová hmotnost CN determinují taktéž další významnou vlastnost permeabilita vody, kyslíku a CO₂. Vzhledem na rostoucí důraz na ekologické aspekty výroby polymerních materiálů vzrůstají také požadavky na omezení „ mokrých“ výrobních prospěchů tzv. „suchých“.

Spoluúčast části kolektivu UFMI TF UTB na řešení grantu MPO ČR spadá do této kategorie. Výsledkem je vývoj ekologického nitrocelulóзовého laku pro povrchovou úpravu nábytkářských materiálů a stavebních prvků.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 STRUKTURA A VLASTNOSTI CELULÓZY

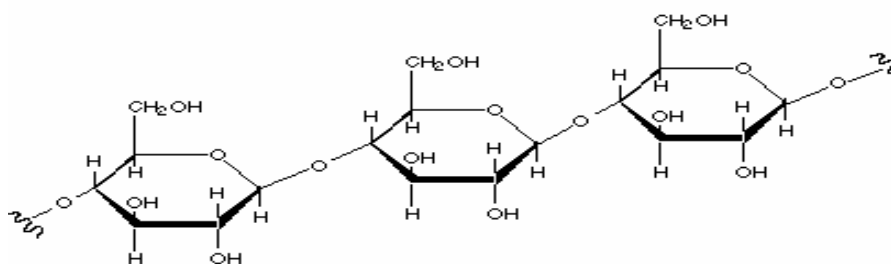
Celulóza a kaučuk patří mezi nejrozšířenější vysokomolekulární látky v přírodě. Celulóza je zároveň jediná vysokomolekulární látka, vyskytující se prakticky v neomezeném množství, protože tvoří asi čtvrtinu a třetinu celého rostlinného světa. Dřevo, papír a bavlna obsahují celulózu. Každoročně vzniká na světě okolo 10^{11} tun celulózy. Celulóza tvoří vynikající vlákno, skládající se z opakujících se jednotek monomerů glukózy. To je ta samá glukóza, kterou potřebuje naše tělo pro život. Nelze ji však strávit ve formě celulózy, protože ta je složena z polysacharidů. Býložravá zvířata jako koně, ovce, krávy a další mají enzymy potřebné k jejímu zpracování. Lidé ovšem těchto enzymů dostatek nemají. [1,2]

1.1 Molekulová struktura řetězců celulózy

Celulóza je polysacharid $(C_6H_{10}O_5)_n$, založený na D- glukóze, je to dokázáno její hydrolýzou, kterou se získá 97% glukózy z teoretického množství.

Glukózový článek má cyklickou stavbu, která je potvrzena tím, že každý glukózový článek má tři OH-skupiny, naopak otevřená forma řetězce by musela mít čtyři volné OH-skupiny.

Glukózový článek je tvořen pyranovou stavbou (glukopyran) představovanou 6 –ti členným kruhem, jehož jeden člen je kyslíkový můstek. Základní glukózové články jsou spojeny kyslíkovým můstkem a to mezi uhlíky $C_1 - C_4$ a vytvářejí tak disacharid celobiózu, která je předposledním produktem hydrolýzy celulózy. Glukózové kruhy jsou navzájem otočeny o 180° . Strukturní vzorec celulózy je znázorněn zde [3] :

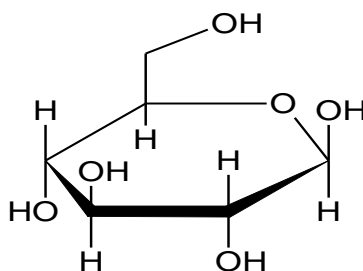


Obr. 1 Strukturní vzorec celulózy [2]

Makromolekulový řetězec celulózy, který má polymerační stupeň „n“, obsahuje $n - 2$ glukózových zbytků (tj. $(n - 2) / 2$ zbytků celobiózových), z nichž má každý tři volné OH – skupiny (dvě sekundární na druhém a třetím uhlíku a jednu m OH – skupinu primární na C₆ uhlíku). [3]

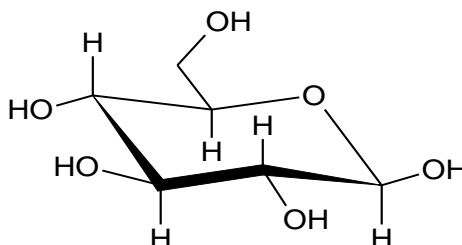
Rovinné uspořádání šestičlenného pyranového kruhu má pro D- glukózu dvě formy:

- Vaničková (lůžková) forma, která odpovídá škrobu:



Obr. 2 Vaničková konformace α -D-glukopyranosy[22]

- Židličková, která patří celulóze a udržuje řetězce celulózy v napjatém stavu a dává celulóze vláknitý charakter :



Obr. 3 Židličková konformace α -D-glukopyranosy[22]

Celulóza je tvořená z β – D – glukózových článků spojených β - glykosidickou vazbou. Bylo ale prokázáno, že mimo hlavní jednotky může celulóza obsahovat i jiné články jako :

- Zbytky uronových kyselin,
- Zbytky jiných monosacharidů
- D – glukózové zbytky s otevřenou formou řetězce

Celulóзовые materiály mohou obsahovat také různé množství karboxylových skupin, které mohou vzniknout během izolace oxidací celulózy dřeva (tzv. sekundárně) a

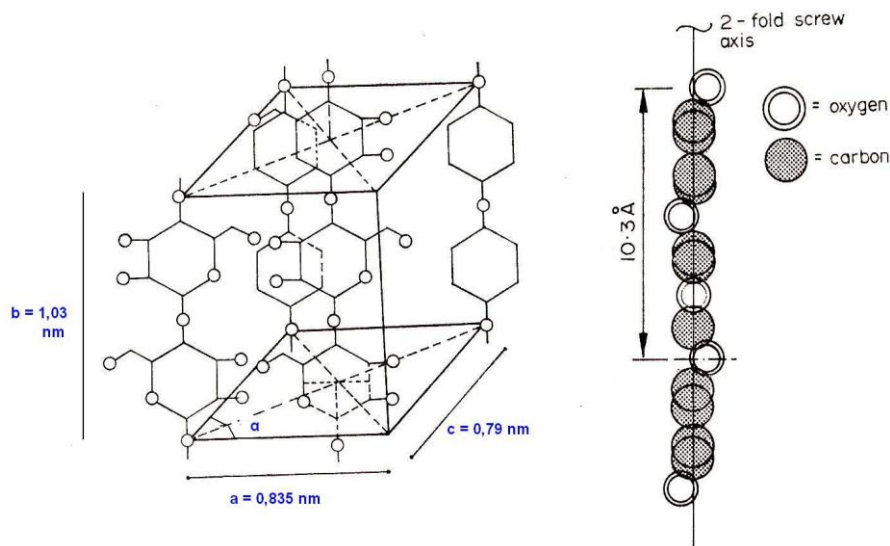
jednak byly dokázány karboxylové skupiny v přírodně čisté celulóze (v bavlně). U celulózy dřevního původu byly dokázány i zbytky jiných monosacharidů – pentóz (arabinóza a xylóza) a dále přítomnost metoxylových skupin. [3]

1.2 Nadmolekulové uspořádání celulózy

Jestliže jsou v glukopyranózovém řetězci přítomny i cizí jednotky jakéhokoli druhu vede to k oslabení pevnosti řetězce a je to příčinou tzv. slabých míst řetězce. Většina autorů se domnívá, že celulóзовý řetězec je tvořen glukopyranózou spojenou acetalovou vazbou mezi C_1 a C_4 , ale zároveň že tento typ článku a vazby není jediným typem v řetězci celulózy. Stálost glukozidické (acetalové) vazby se mění podle charakteru a umístění různých funkčních skupin v makromolekule celulózy nebo jejich derivátech. Esterifikace hydroxylových skupin zvyšuje stálost této vazby a naopak přítomnost aldehydických či karboxylových skupin na C_2 , C_3 nebo C_6 pevnost vazby ovšem snižuje. [3]

Celulóza má složitou strukturu a hlavně se změnil dřívější pojem „micela“, o které je dnes zcela jiná představa. Micela nemá přesně ohraničený povrch, ale je to jen místní prostorové uspořádání makromolekulárních řetězců a toto místní uspořádání vykazuje krystalovou mřížku, kde vzdálenost mezi řetězci je minimální a zato jsou maximálně vyvinuty mezimolekulární vazby. Celulóza se samozřejmě neskládá jen z micel, tedy krystalických oblastí, ale i z oblastí amorfních, kde mezimolekulární vazby nejsou plně vyvinuty a celulóza je schopna určitých reakcí. Jeden dlouhý řetězec makromolekuly celulózy může procházet různými oblastmi jak krystalickými tak amorfními. Konce řetězce na sebe navazují vždy v krystalické oblasti, celulóza se tedy chová jako jeden nepřetržitý řetězec. Krystalická oblast je nositelem pevnosti a nízké chemické reaktivity a amorfní oblast je nositelem ohebnosti, elasticity, měklosti a chemické aktivity. [3]

Rozměry krystalických oblastí byly určeny podle rentgenografického zjištění a to průměrně 3 – 5 nm, délka 5 - 15 nm.



Obr. 4 Základní krystalická jednotka celulózy,

$$a=0,835 \text{ nm}, b=1,03 \text{ nm}, c=0,79 \text{ nm}, \alpha=84^\circ [4]$$

Řetězce makromolekul celulózy procházejí čtyřmi svislými hranami hranolu (elementárního útvaru) a pátá makromolekula prochází středem hranolu. Články tvořící řetězec jsou otočeny o 180° , řetězce makromolekul jsou vůči sobě otočeny o 90° .

Celulóza představuje dvoufázový systém, jelikož obsahuje krystalické a amorfní oblasti. Že má celulóza krystalickou stavbu svědčí o tom její vlastnosti:

- RTG - paprsky můžeme zjistit polohu a tvar elementárního krystalického útvaru celulózy a tedy krystalickou strukturu některých oblastí celulózy.
- Celulóza jeví optickou anizotropii charakteristickou pro krystalické látky
- Některé preparáty celulózy (např. acetylcelulóza, trimetylcelulóza a jiné) mají krystalickou formu

Obecně se už ví, že přírodní celulóza (tedy neregenerovaná) má převládající krystalickou stavbu a že micela má i amorfní část tvořenou stejnými makromolekulami, tvořících část krystalickou. [3]

1.3 Vazby mezi makromolekulami celulózy

Mezi řetězci celulózy lze předpokládat celou řadu interakcí navzájem. Tyto můžeme rozdělit následovně:

- Mechanické,
- Chemické,
- Sekundární chemické (vodíkové můstky, indukční, dipólové interakce, atd.)

Mechanické vazby vznikají propletením makromolekul, vzhledem k převládajícímu množství jiných vazeb zde ale nehrají významnou roli. [3]

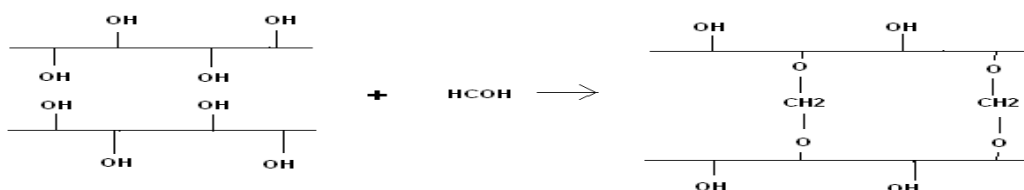
Chemické vazby mezi makromolekulami se tvoří buď při biochemické syntéze nebo při chemickém zpracování celulózy polyfunkčními sloučeninami. [3]

Při biochemické syntéze mohou vznikat:

- Esterové vazby vytvářející se mezi karboxylovými a hydroxylovými skupinami dvou sousedních molekul
- Na aldehydických (otevřených) formách řetězce vznikají glykosidické vazby

Chemické vazby je možno vytvořit uměle použitím bifunkčních sloučenin (formaldehyd, dichlorid kyseliny ftalové a dichlorhydrin glycerinu), které jsou schopné reagovat s reaktivními OH – skupinami celulózy. [3]

- reakce s formaldehydem probíhá:



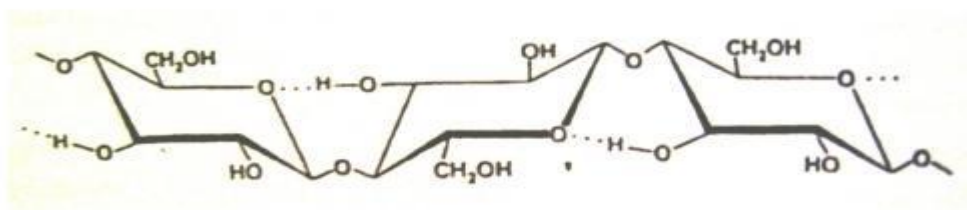
Rovnice 1 Reakce celulózy s formaldehydem

Chemické vazby vytvořené mezi molekulami podstatně mění vlastnosti celulózy:

- zmenší se bobtnání celulózy

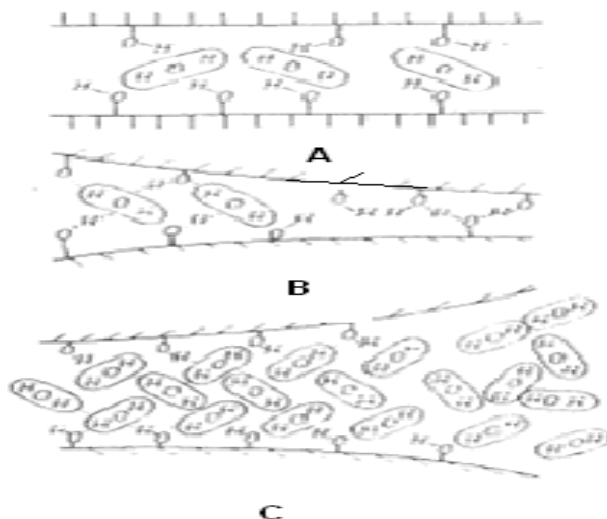
- zmenší se rozpustnost celulózy a jejich derivátů
- omezí se vzájemný posun makromolekul a tak se změní elastické vlastnosti celulózy

Vodíkové můstky jsou nejdůležitější vazbou mezi molekulami celulózy. Jejich pevnost je tedy asi jen 1/10 pevnosti chemické vazby, ale může se jich vytvořit velmi mnoho a jejich vznik je snadný. K vytvoření vodíkových můstků stačí, aby se atomy kyslíku a vodíku přiblížily na vzdálenost menší než 0,3 nm.[3]



Obr. 5. Vodíkové můstky mezi makromolekulami celulózy [3]

Hydroxylové skupiny ve vodíkových můstcích nejsou schopné za určitých podmínek jako je například nízká teplota hydratovat vodu, na rozdíl od OH- skupin, které se hydratují snadno. Mírnou esterifikací (např. acetylace) získává celulóza vyšší schopnost hydratovat se vodou tedy bobtnat.[3]



Obr. 6 Bobtnání celulózy ve vodě [3]

Sorpce vody celulózu je způsobena pronikáním molekul vody do amorfních oblastí celulózy až k povrchu micel přitom nastává solvatace volných hydroxylových skupin celulózy molekulami vody (obr. 4 A). Solvatací volných hydroxylových skupin se oddálí sousední řetězce makromolekul a uvolní se další OH – skupiny celulózy čímž se zvětší objem a mluvíme o bobtnání. Oddělení makromolekul nastane pouze ve směru kolmém na makromolekulu a jen málo se projeví ve směru podélném k makromolekule (obr.4 B). Solvatace se mohou zúčastnit i další molekuly vody a tím se zvětší hydratační obal a další bobtnání (obr.4 C). [3]

Pokud bobtnání nastane v celé oblasti celulózy tedy i v krystalických částech celulózy za uvolnění všech makromolekul nastává rozpouštění celulózy.

1.4 Strukturní modifikace celulózy

Celulóza má čtyři modifikace, které se značí římskými číslicemi I až IV. Nejdůležitější je celulóza I, která patří přírodní (nativní) celulóze, celulóza značená II patří regenerované celulóze. Známe ještě modifikace III a IV. [3]

1.4.1 Přírodní celulóza (celulóza I)

Její OH – skupiny jsou téměř všechny vázány vodíkovými můstky, vyznačuje se tedy velkým počtem vodíkových můstků. Dále má vysoký obsah krystalického podílu. Naopak má ale sníženou chemickou reaktivitu, sníženou sorpci, bobtnání, horší barvitelnost a rozpustnost, naproti tomu vysoká pevnost a vysoká specifická hmotnost.[3]

1.4.2 Regenerovaná celulóza (celulóza II)

Liší se od přírodní celulózy volnějším uspořádáním makromolekul. Molekuly mají menší stupeň asymetrie a jsou spojeny menším počtem vodíkových můstků. Celulóza II je reaktivnější, rozpustnější, má větší bobtnání a sorpci, snadněji se barví. Má méně zřetelnou krystalickou strukturu. Její vlastnosti závisí na podmínkách přípravy a dále na tom jak moc byla rozrušena její přírodní struktura.

Způsob přípravy regenerované celulózy:

- Vysrážení roztoků
- Rozložení derivátů celulózy (alkaliceleulóza, esterů nebo éterů celulózy)

- Mechanické rozdrcení přírodní celulózy (mletí)
- Hydrolýza silnými kyselinami [3]

1.4.3 Celulóza III, IV

Vzniká bobtnáním celulózy v kapalném amoniaku, v bezvodém monomethyl- nebo monoethylaminu. Z této celulózy III vzniká působením vyšší teploty a tlaku celulóza IV. Obě tyto modifikace vykazují odlišnou velikost a úhel krystalického elementárního útvaru. Chemická reaktivita celulózy jeví závislost na nad molekulové struktuře celulózy. Amorfni oblasti celulózy představované neuspořádaným systémem makromolekul a jsou snadno přístupné pro chemická činidla a pro vodu. Krystalické oblasti mají uspořádanou strukturu makromolekul, je to tedy oblast kde jsou maximálně vyvinuty mezimolekulární vazby, je málo reaktivní a je těžko přístupná pro chemická činidla. Jen velice silná činidla jako např. kyseliny, koncentrované alkálie, a jiné rozruší krystalické oblasti.

Čistá nativní celulóza obsahuje asi 70 % krystalického podílu, regenerovaná celulóza představuje asi 40 % krystalického podílu. [3]

2 DERIVÁTY CELULÓZY

Deriváty celulózy rozlišujeme podle typu reakce na hydroxylové skupině:

1. Substituční deriváty na OH – skupinách
 - estery,
 - étery,
2. Deriváty vznikající substitucí OH skupin
3. Deriváty vznikající řízenou oxidací hydroxidů
4. Blokované a roubované kopolymery celulózy
5. Deriváty vznikající elektrofilními substitucemi
6. Deriváty celulózy připravené reakcí s organickými sloučeninami
7. Deriváty , které vznikají radikálovými adicemi [10]

Estery a étery jsou nejznámějšími deriváty celulózy, ty dělíme na:

- monotopické,
- ditopické,
- tritopické
- směšné

Vlastnosti derivátů celulózy závisí na:

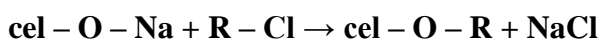
- povaze substituentů,
- střední molární hmotnosti a distribuci podle molární hmotnosti
- rozsahu substituce na hydroxylových skupinách
- agregaci řetězců navzájem,
- přítomnosti poruch ve struktuře řetězců,
- na rozdělení substituentů na základních výstavbových jednotkách, [10]

2.1 Eterifikace řetězců celulózy

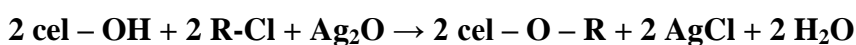
Nejdůležitější étery jsou: methylcelulóza (**MC**), ethylcelulóza (**EC**), karboxymethylcelulóza (**KMC**, **anglicky CMC**), karboxyethylcelulóza (**KEC**), hydroxypropylcelulóza (**HPC**), hydroxyethylcelulóza (**HEC**)

Étery celulózy se mohou získat těmito reakcemi:

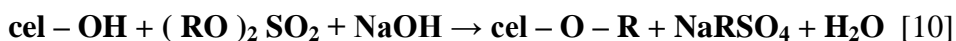
Působení halogenderivátů na alkoholáty:



Působení halogenderivátů v přítomnosti Ag_2O :



Působením dialkylsulfátů v přítomnosti louhu:



Étery se vyznačují velkou chemickou stálostí, nezmýdelňují se a jsou odolné i kyselinám. Většina éterů je také celulózy je rozpustná ve vodě. [10]

2.1.1 Methylcelulóza $\text{cel} - \text{O} - \text{CH}_3$

Methylcelulóza je methyleter celulózy. V čisté formě je to hydrofilní bílý prášek. Rozpouští se ve studené (ale nikoli v horké) vodě a tvoří čirý viskózní roztok nebo gel. Prodává se pod řadou různých obchodních značek a používá se jako zahušťovadlo a emulgátor v různých výrobcích potravinářského a kosmetického průmyslu. Stejně jako celulóza je nestravitelná, netoxická a nealergenní. [5]

Methylcelulóza je tedy chemicky methylether celulózy, kdy je jsou atomy vodíku některých hydroxylových skupin (-OH) celulózy substituovány methylovými skupinami CH_3 a tvoří skupiny $-\text{OCH}_3$.

Methylcelulóza se nevyskytuje v přírodě, nýbrž se vyrábí synteticky zahříváním celulózy se zásaditým roztokem (např. hydroxidu sodného) a působením methylchloridu.

Methylcelulóza se rozpouští ve studené vodě. Vyšší hodnoty stupně substituce (**DS**) znamenají menší rozpustnost, protože jsou potlačeny polární hydroxylové skupiny. Látka se nerozpouští v horké vodě, což má paradoxní efekt - zahřívání nasyceného

roztoku methycelulózy ho převede na pevnou látku, protože se methylcelulóza vysráží. Teplota, při které k tomu dojde, závisí na hodnotě DS, nižší hodnoty DS znamenají nižší teplotu vysrážení.[5]

2.1.2 Ethylcelulóza cel – O – CH₂ – CH₃

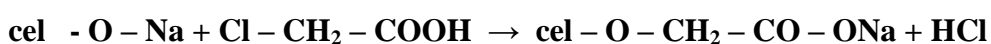
Ethylcelulóza je derivát celulózy, kde je některá z hydroxylových skupin na opakujících se glukózových jednotkách nahrazena ethyletherovou skupinou (jinak řečeno, atom vodíku je nahrazen ethylovou skupinou). Počet nahrazených skupin se může lišit v závislosti na výrobě. Není rozpustná ve vodě.

Ethylcelulóza se používá především jako tvorba tenkých vrstev (filmů) na materiálech a dále také jako emulgátor. [6]

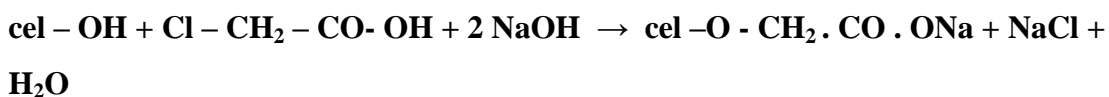
2.1.3 Karboxymethylcelulóza (KMC)

Karboxymethylcelulóza se vyrábí chemicky z celulózy. Jejich vlastností pro zahušťování potravin se používá při výrobě sirupů, zmrzlin, cukrovinek a pekařských výrobků, pudinků, polévek apod. Rovněž je tato látka používána k ošetření povrchu ovoce a zeleniny. Nežádoucí účinky při konzumaci běžného množství potravin nejsou známy. Při vyšším množství může látka způsobit zažívací potíže. V ČR je používání karboxymethylcelulózy povoleno v nezbytném množství ve všech potravinách s výjimkou dětské výživy. [7]

Připravuje se reakcí kyseliny chloroctové s alkaliceulózou: [3]



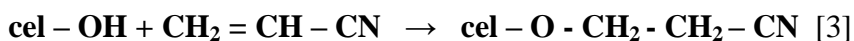
nebo celulózou za přítomnosti louhu: [3]



2.1.4 Karboxyethylcelulóza (KEC)

Karboxyethylcelulóza je ve svých vlastnostech i použití podobná KMC.

Připravuje se působením akrylonitrilu na celulózu nebo alkaliceulózu :



2.2 Esterifikace řetězců celulózy

Přítomnost tří hydroxylových skupin (dvou sekundárních a jedné primární) v základním článku makromolekuly celulózy umožňuje jak esterifikační tak éterifikační reakce a dává tak vznik esterům a éterům celulózy. Záměnou vodíku v hydroxylové skupině zbytkem kyseliny (při esterifikaci) nebo zbytkem alkoholu (při éterifikaci) se podstatně mění vlastnosti celulózy.

Esterifikační a éterifikační reakce mohou být rozděleny podle prostředí do dvou skupin :

1. Reakce v prostředí homogenním
2. Reakce v prostředí heterogenním [3]

Reakce v prostředí homogenním, počet reakcí v homogenním prostředí je pro nerozpustnost celulózy značně omezen. Takovou reakcí by byla např. acetylace celulózy rozpouštěné v kyselině fosforečné. Některé reakce mohou začínat v heterogenním prostředí a končit v homogenním prostředí, to znamená že reakční produkt se postupem reakce stává rozpustný v reakční směsi. [3]

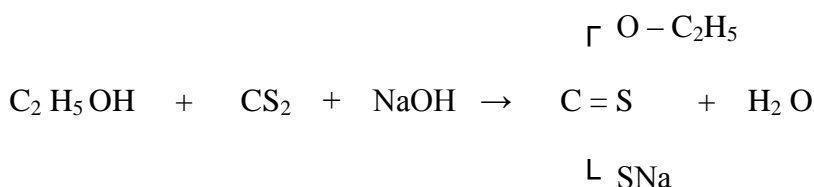
Reakce v prostředí heterogenním, nejčastější typ reakcí na celulóze, kdy celulóзовý materiál si zachovává vláknitou strukturu po celou dobu reakce a i v konečném produktu. Důležitý činitel při těchto reakcích je poměr mezi rychlostí reakce a rychlostí difúze reakčního činidla. Čím je tento podíl vyšší, tím je větší stejnoměrnost ve stupni esterifika (popřípadě éterifikace) získaného produktu. Zvýšení rychlosti difúze bez zvýšení rychlosti reakce se dosáhne zbobtnáním celulózy. Zbobtnáním se zvětší vzdálenosti mezi makromolekulami a uvolní se mezimolekulární vazby, a tudíž může činidlo pronikat rychleji mezi makromolekuly. [3]

2.2.1 Nitrát celulózy

Nitrocelulóza (NC), přesnějším označením nitrát celulózy, je vysoce hořlavá látka vzniklá esterifikací celulózy působením kyseliny dusičné nebo silné nitrační směsi.

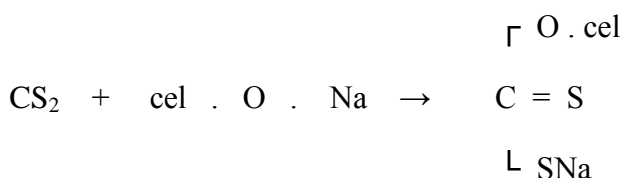
2.2.2 Xantogenát celulózy

Xantogenát celulózy je sodná sůl xantogenové kyseliny celulózy. Reakcí alkoholu se sirouhlíkem v přítomnosti louhu vzniká ethylxantogenan sodný:



Rovnice 2. Reakcí alkoholu se sirouhíkem [3]

Xantogenát se připravuje působením sirouhíku na alkaliceleulózu:



Rovnice 3. Reakce sirouhíku na alkaliceleulózu [3]

Tato reakce je velice složitá, jednak jde o heterogenní reakci mezi plynnou (CS₂) a pevnou fází (alkaliceleulóza) a jednak celulóza (alkaliceleulóza) má složitou morfoloickou a nadmolekulární strukturu. Reakce je provázána tvorbou vedlejších produktů. Nejprve vzniká přechodná sloučenina hyarogenthiol- thionuhličitán sodný, který je nestálý a dává s celulózou xantogenát celulózy a rozkládá se a je zdrojem vedlejších produktů.

Xantogenáty celulózy jsou málo stálé (kyselina xantogenát celulózy se rozkládá při 0°C), stálější jsou soli Na, K nebo NH₄, případně soli vícemocných kovů např. Zn.

Xantogenát celulózy (jeho sodná sůl) je základním meziproduktem při výrobě viskózních vláken. [3]

2.2.3 Acetát celulózy

Příprava acetátu celulózy má jednu zvláštnost, podmínkami reakce nelze zastavit esterifikaci na určitém stupni, ale je nutno připravit acetát s nižším stupněm acetylace. Jako acetylační činidlo se užívá acetanhydrid, metylchlorid nebo methylketen.

Vzniklá kyselina octová působí současně jako ředidlo a jako rozpouštědlo triacetátu.

Triacetát celulózy, je plně esterifikovaný produkt, je výchozí látkou pro méně acetylované produkty a je špatně rozpustný v běžných rozpouštědlech. Není vůbec hydrokopický, je křehký a jeho technické upotřebení je malé (v elektrotechnice).

Diacetát celulózy, je částečně acetylovaný produkt. Je rozpustný ve větším počtu běžných rozpouštědel (aceton, ethylacetát a jiné) , dále je méně křehký, má větší hygroskopičnost, měkne a taje kolem teploty 250 °C a má rozsáhlé technické upotřebení (filmy, vlákna, plastické hmoty). [3]

2.3 Destrukční modifikace celulózy

Destrukci celulózy se rozumí rozpad celulóзовé makromolekuly na makromolekuly o nižším n , dále rozpad až na základní stavební jednotku, popřípadě i na jiné nízkomolekulární součiny. Destrukce celulózy vzniká pochody:

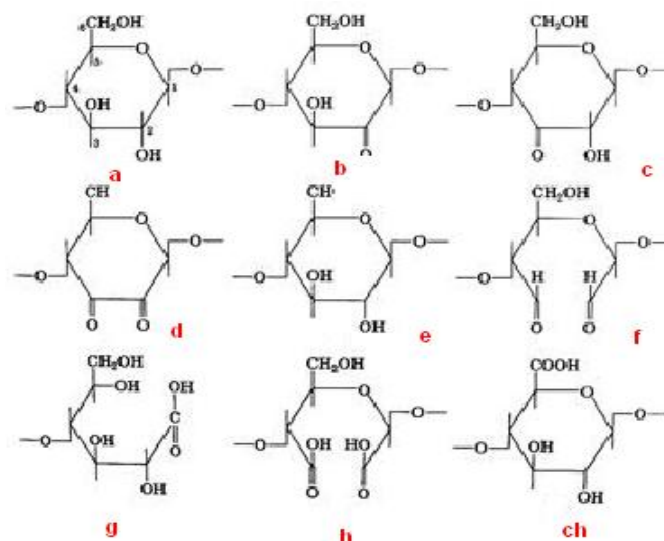
1. Oxidací,
2. Enzymatické destrukce,
3. Fotolýza a fotooxidace ,
4. Hydrolytické destrukce
5. Destrukce radioaktivním zářením
6. Tavení celulózy s alkáliemi
7. Termické destrukce [3]

2.3.1 Oxidační modifikace celulózy

Oxidace může probíhat na všech třech hydroxylových skupinách tedy na C_2 , C_3 a C_6 . Produkty oxidace se liší zda oxidace probíhá na primární alkoholické skupině (C_6) nebo na sekundárních alkoholických skupinách (C_2 a C_3). Dále pak záleží, zda je prostředí oxidace kyselé nebo zásadité.

Primární i sekundární hydroxylové skupiny glukopyranózy mohou být oxidovány za vzniku ketonových, aldehydových a karboxylových skupin, nejreaktivnější je hydroxylová skupina na C_6 , méně pak na C_1 a C_4 , nejméně na C_2 a C_3 . Ketonové skupiny mohou vznikat oxidací sekundárních hydroxylových skupin na C_2 nebo C_3 (b, c, d). Aldehydové skupiny vznikají oxidací primárních hydroxylových skupin na C_6 (e)

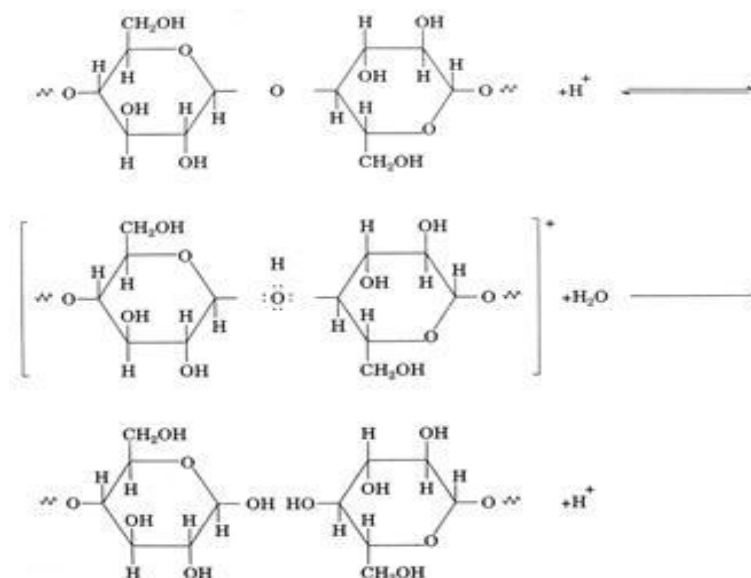
nebo C₂ a C₃ (f), dochází ke štěpení kovalentní vazby mezi atomy glukopyranózy. Hydroxylové skupiny na C₁, C₂, C₃ a C₆ mohou být oxidovány až na karboxylové skupiny (g, h, ch). [9]



Obr. 7 Oxidační modifikace celulózy [9]

2.3.2 Hydrolytická destrukce celulózy

Hydrolýza je rozklad chemických vazeb působením vody. Glykosidická vazba v celulóze a v hemicelulózách je stabilní v neutrálním nebo mírně alkalickém prostředí, naopak v kyselém prostředí podléhá tato vazba hydrolýze a dochází k postupnému zkracování polymerního řetězce (snižování polymeračního stupně) a ztrátě mechanických vlastností. Je-li kyselou hydrolýzou rozrušeno pouze 0,5-1 % glykosidických vazeb, je celulóza už prakticky nepoužitelná. Hydrolytický rozpad glykosidické vazby celulózy je katalyzován vodíkovým kationem a probíhá v několika fázích [9] :



Obr. 8 Hydrolyza za glykosidické vazby [9]

V první fázi vodíkový kationt reaguje s kyslíkovým atomem glykosidické vazby, jeho volným elektronovým párem. Vzniká tak konjugovaná kyselina.

Dochází ke štěpení vazby C_1-O-C_4 za přítomnosti molekuly vody a současně se zkracuje polymerní řetězec. Tato fáze je velmi pomalá.

V poslední fázi se uvolňuje vodíkový kationt. Kyselá hydrolyza probíhá přednostně v amorfní oblasti. [9]

2.3.3 Destrukce celulózy enzymy a mikroorganismy

Celulóza, která je obsažená v částech rostlinných těl podléhá v přírodě rozkladu působením mikroorganismů a jejich enzymů. Rozklad celulózy v přírodě má velký význam, protože se tak mrtvé rostliny mění na humus. Organismy rozkládající celulózu jsou bakterie a vyšší organismy jako houby a plísně a jejich enzymy. Celulóza se při těchto procesech nejprve odbourá na celobiózu enzymem celulázy. Celobiózu pak na glukózu převádí enzym celobiáza. Enzymy, které rozkládají celulózu jsou tedy celuláza a celobiáza. [3]

Některé enzymy rozkládající polysacharidy, jsou velmi citlivé na charakter vazby mezi jádry. Enzymy rozkládají jen regenerovanou celulózu a deriváty celulózy, které jsou rozpustné ve vodě, ale přírodní celulózová vlákna jsou jimi poškozována jen

nepatrně. Enzymatickým rozkladem celulózy vzniká kyselina octová, etylalkohol, kyselina máselná a další kyseliny + CO₂.

Vyšší organismy jako jsou například houby způsobují hnilobu dřeva. Některé houby napadají jen rostoucí živé dřevo a jiné jen mrtvé dřevo. Existují houby, které napadají ve dřevě jen celulózu a lignin nechají nedotčený naproti tomu jsou houby napadající lignin a celulózu zanechávají. [3]

2.3.4 Fotolýza a fotooxidace celulózy

Fotodestrukci celulózy můžeme rozdělit na dva typy reakcí:

- přímou fotolýzu chemických vazeb
- fotooxidaci (kombinovaný účinek vysokoenergetické části světla a kyslíku)

K přímé fotolýze vazeb celulózy (-C-C- a -C-O-) je zapotřebí disociační energie 335 až 377 kJ.mol⁻¹, což odpovídá energiím fotonů o vlnových délkách okolo 300 nm a menším. Absorbovaná energie však nemusí být spotřebována na přetržení kovalentní vazby, ale může být uvolněna ve formě fluorescenčního záření nebo jako tepelná energie. Fotony těchto energií se ovšem nenacházejí v denním světle, proto přímou fotolýzu lze považovat za nevýznamnou v procesu přirozeného stárnutí papíru.[9]

Z hlediska degradace papíru jsou významnější reakce světelných fotonů s celulózu, která obsahuje tzv. fotosenzibilátory. Čistá celulóza světelné záření neabsorbuje, ale jestliže jsou přítomné fotosenzibilátory (acetalové, karbonylové nebo karboxylové funkční skupiny, dvojná vazba, benzenové jádro, stopové množství kovů, barviva plniva, pigmenty i nečistoty), dochází tak k fotodestrukci celulózy při vlnových délkách 300 - 400 nm. [9]

Fotooxidace celulózy je radikálovou reakcí a bývá zahájena fotolýzou primární hydroxylové skupiny na uhlíku C₆, která je preferována před fotolýzou sekundárních hydroxylových skupin na uhlíkových atomech C₂ a C₃. Vznikají velmi reaktivní volné radikály (R-). Po počáteční fázi reakce - *iniciaci* následuje druhá fáze - *propagace*, při níž reagují volné radikály se vzdušným kyslíkem (O₂) a následně s uhlovodíkovým zbytkem s aktivním vodíkem (RH) za vzniku hydroperoxidů (ROOH). Poslední fází celého fotooxidačního procesu je *terminace*, při které vznikají produkty neradikálové povahy. [9]

Zásadní vliv na průběh fotooxidace mají ionty přechodných kovů jako jsou: olova, železa, mědi, manganu, které i ve stopovém množství (ppm) působí jako katalyzátory reakce. Jejich účinek se vysvětluje tím, že rozkládají vzniklé hydroperoxydy na radikály, přičemž se snižuje oxidační stupeň kovu. Kov ve sníženém oxidačním stupni může znovu reagovat s dalším hydroperoxidem tím, že dojde k jeho rozkladu a zpětnému zvýšení oxidačního stupně.

Produkty neradikálové povahy již nejsou aktivní a obsahují hydroxylové, karbonylové i karboxylové funkční skupiny. Rozpad primárních i sekundárních hydroperoxidů vzniklých v celulóze makromolekule může probíhat při zachování uhlovodíkového skeletu, nebo se současně může štěpit vazba C—C. [9]

2.3.5 Vliv radioaktivního záření na celulózu

Radioaktivní záření podle obsahu energie může způsobit zesílení makromolekul až na úplný rozklad polymeru. Jako záření se užívá nejčastěji gama záření, kdy je zdrojem kobalt 60 nebo cesium 134. Radioaktivní záření způsobuje snížení polymeračního stupně celulózy a odbourávání celulózy působí i v krystalických oblastech celulózy a po celé délce makromolekuly. [3]

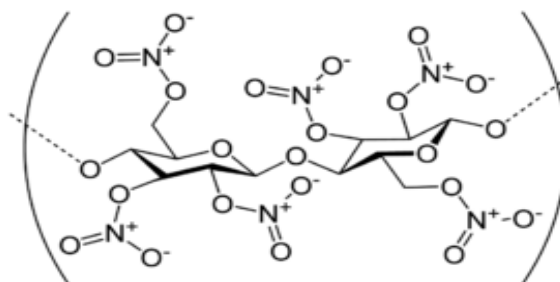
2.3.6 Termický rozklad celulózy

Vlivem působení teploty na celulózu dochází ke žloutnutí celulózy, ztrátě pevnosti, zvýšení křehkosti a snížení viskozity a to i za nepřístupu vzduchu. Celulóza je poměrně odolná teplotě do teploty 100 °C, při teplotě 120 °C se začíná tvořit pyrocelulóza a při teplotě 240 °C vznikají plynné zplodiny za současného z uhelnatění. Viditelná destrukce celulózy tedy žloutnutí začíná u teploty 160 °C. Na krátkou dobu snese celulóza bez viditelného z uhelnatění teplotu až na 300 °C. Při dlouhodobém zahřívání celulózy nad teplotu 100 °C se mění u celulózy její fyzikální a chemické vlastnosti.

Proces rozkladu celulózy bez přístupu vzduchu začíná při teplotě 275 °C. Při této teplotě se vylučují základní produkty „suché destilace“ jako je : uhlík, CO₂, CO, metan, etan, voda, kyselina octová, aceton, metanol a dehet. Množství těchto produktů závisí na způsobu destilace, na použité teplotě a tlaku.

3. NITRÁT CELULÓZY (NC)

Nitrocelulóza (NC), přesnějším označením nitrát celulózy, je vysoce hořlavá látka vzniklá esterifikací celulózy působením kyseliny dusičné nebo silné nitrační směsi.



Obr. 9 Vzorec nitrocelulózy

Nitrát celulózy byl poprvé připraven roku 1832 působením kyseliny dusičné na bavlněnou celulózu a později v roce 1846 byla připravena působením nitrační směsi ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$). Jelikož celulóza má tři OH – skupiny, lze předpokládat, že nitrace proběhne to tři stupňů a vznikne tak **mono -**, **di -** a **tri - derivát celulózy**. Ve skutečnosti je ale průběh reakce složitější, neboť nitrace neprobíhá stejně v celé hmotě, ale vzhledem k morfologické struktuře i k submikroskopické struktuře celulózy vznikají současně mono - , di - a tri - deriváty. Zatímco část celulózy špatně přístupná nitračnímu činidlu může zůstat substituována jen částečně nebo vůbec. Jiné části lépe přístupné mohou vykazovat plnou substituci. Nitrace celulózy je provázena i vedlejšími reakcemi jako je oxidace a hydrolýza. [3]

Stupeň esterifikace celulózy závisí na poměru komponent, které tvoří nitrační směs. To je tedy $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Větší množství vody urychluje hydrolýzu a vede ke snížení n a ke zvětšení oxidačního odbourávání celulózy. Množství vody v nitrační směsi je okolo 10 až 20 %, čemuž odpovídá tvorba nízko nebo vysoce nitrované celulózy.

Celulózy, které jsou vysoce nitrované a obsahují 12,75 až 13,5 % dusíku se používají výhradně k výbušinářským účelům. Rozpustnost celulózy je omezena.

Celulózy středně nitrované s obsahem dusíku 11 až 12 % jsou dobře rozpustné v celé řadě rozpouštědel jako je např. aceton, amylacetát, alkohol – éter, alkohol – kafr a

jiné). Jejich hlavní použití je v oblasti klasických umělých hmot jako je celuloid, trhací želatina, nitrolaky, kolodium, atd. [3]

Celulóza nízkonitrovaná s obsahem dusíku pod 11 % nemá technický význam a její rozpustnost ubývá s ubývajícím obsahem dusíku.

Složení nitrační směsi se mění během nitrace, protože se směs zředí vzniklou reakční vodou a klesá obsah HNO_3 , pracuje se tedy s velkým přebytkem nitrační směsi. Pracuje se v přítomnosti kyseliny sírové, aby se odstranila vznikající voda a reakce se posunula směrem k tvorbě esteru. Kyselina sírová jinak odnímá reakcí vzniklou vodu a dále ředí nitrační činidlo. [3]

Jako vedlejší produkt nitrace vzniká sulfát celulózy, který je příčinou špatné stability nitrátu celulózy a je nutno jej z nitrátu odstranit. Sulfát celulózy je nestálý a časem hydrolyzuje zpět na celulózu a kyselinu sírovou. Uvolněná kyselina sírová rozrušuje ester za vzniku oxidu dusíku působící oxidačně na nitrát celulózy. Reakce je exotermická a místně omezená, tak vzniká místní přehřátí a vzniklým teplem se oxidace samovolně rozšiřuje a celý proces může skončit vzplanutím nitrátu celulózy nebo i výbuchem. Stabilizace nitrátu celulózy byla dlouho velkým problémem a až později se stabilizace prováděla dlouhodobým vařením a dnes se vaření kombinuje se současným mletím. [3]

3.2 Vlastnosti nitrátu celulózy

Nitrát celulózy je silná trhavina náchylná k deflagračně-detonačnímu přechodu. Hoří velmi jasným žlutým světlem bez zápachu a bez nespalitelných zbytků. Při reakci se uvolňuje velké množství tepla, deflagrační tepelná vlna jednoho gramu látky je cítit ve vzdálenosti dvou metrů od vzorku.

NC o obsahu 10–12% dusíku se je označována jako kolodiová bavlna, NC o obsahu 12–14% dusíku jako střelná bavlna. Hlavním využitím kolodiové bavlny je výroba celuloidu, střelná bavlna se užívá jako střelivina a třaskavina. [8]

Mikroskopicky a vzhledově se nitrát neliší od celulózy. Pokud je nitrát suchý je to bílá vláknitá hmota, ale pokud je mokrá nebo alkoholizovaný je nitrát celulózy nažloutlý. Na omak je ovšem drsnější, křehčí a méně ohebný než celulóza. Specifická

hmotnost nitrátu celulózy je vyšší, než u výchozí suroviny. Je bez chuti a bez zápachu, nerozpustný ve vodě a není jedovatý. [8]

Vlastnosti nitrocelulózy jsou tedy:

- Vysoká výbušnost
- Nízký bod vzplanutí
- Může vykazovat samozápalnost vlivem zbytků kyseliny
- Teplota výbuchu 2 200 - 2 700 °C
- Dobrá rozpustnost v organických rozpouštědlech jako je etanol, aceton, benzen
- Je nerozpustná ve vodě
- Detonační rychlost 7 300 m/s při maximální hustotě 1,2 g/cm³
- Energie výbuchu 800 - 1 040 kcal/kg
- Objem výbušných plynů 860 - 970 l/kg
- Vlivem tepla se pomalu rozkládá
- Nízká citlivost na otřesy
- Vzplanutí vlivem jiskry, sálavého tepla a plamene
- Vnější vzhled závisí na vzhledu před esterifikací – během reakce se nemění [8]

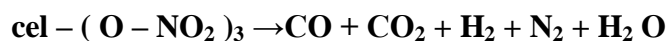
3.3 Rozpouštědla nitrátu celulózy

Rozpouštědel nitrátu celulózy je celá řada. Jsou rozpouštědla, která rozpouští celulózu středně nitrovanou za studena a za normálního tlaku jako je např. aceton, etylacetát, amylacetát. Jiná rozpouštědla např. beta – naftol, trifenylofosfát rozpouští nitrát celulózy za vyšší teploty a tlaku. Teplota vznícení nitrátu celulózy se pohybuje kolem 180 – 205 °C a při pomalém ohřevu je ještě nižší. Jak už bylo psáno hoří rychle žlutým plamenem bez zápachu a výbuchu. K výbuchu dochází jen při přehřátí (jen při větším množství).

Obsah vody v nitrátu celulózy hoření zpomaluje a zvyšuje odolnost proti nárazu. Jestliže nitrát obsahuje větší množství vody je naprosto bezpečný a lze s ním bez nějakého nebezpečí manipulovat. [3]

Alkoholový nitrát celulózy je snadno zápalný, hoří ale pomalu. Pro manipulaci s nitrátem celulózy platí zvláštní bezpečnostní předpisy.

Suchý nitrát celulózy lze přimět k výbuchu nárazem a nastane její rozklad :



3.4 Výroba nitrátu celulózy

Nitrocelulóza vzniká působením kyseliny dusičné na celulózu za přítomnosti kyseliny sírové:



Poměr kyselin ve směsi má vliv na výsledek esterifikace (1:1 – didusičnan nebo monodusičnan; 3:5 (3 části kyseliny dusičné a 5 dílů kyseliny sírové) – tridusičnan). Nejlepší výsledky reakce jsou dosahovány po přidání oxidu fosforečného do nitrační směsi. Reakce je silně exotermická.

Nitrace může probíhat do různé míry, pro technické účely se užívá do 2. stupně, nitrocelulóza užívaná jako třaskavina až do 2,8. stupně. [8]

3.5 Rozdělení nitrátu celulózy podle obsahu dusíku

Celulóza + nitrační směs ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) \rightarrow nitráty celulózy

Podle obsahu dusíku se dělí nitráty celulózy na :

- Střelná bavlna (12-14 % N_2)
- kolodiová bavlna (10-12 % N_2)

3.5.1 Střelná bavlna (12-14 % N_2)

Poprvé byla střelná bavlna připravena již r. 1832 ve Francii a r. 1846 v Německu. Střelná bavlna neboli nitrocelulosa, jejíž vojenské značení je CP-1 je velmi účinnou výbušninou, která se dříve používala jako vojenská trhavina.

Vzhledem k její vysoké citlivosti na plamen a tření se od tohoto použití upustilo.

V současnosti se používá na přípravu bezdýmných prachů. Pro tento účel se nitrocelulosa želatínuje, čímž ztrácí svůj brisantní účinek. [11]

Síla a účinnost závisí na počtu NO_2 – skupin (%N), tedy stupni nitrace.

Podle toho se rozděluje do několika skupin :

STŘELNÁ BAVLNA (CP-1)	14,14 až 12,76 %
KOLÓDIOVÁ BAVLNA (CP-2)	11,97 až 11,18 %
DROBIVÁ NITROCELULÓZA	10,12 až 1,0 % [11]

Střelná bavlna s obsahem 14-12,7 % N je tzv. Trinitrát celulosy (CP-1).

Vzhledově je to bílá až medově zbarvená vláknitá látka. Dotykem je drsnější než vata na vlhkém vzduchu přijímá okolo 8-10% vody.

Je bez chuti a zápachu, ve vodě nerozpustná, znečištěná uvolňuje oxidy dusíku a samovolně se zahřívá (samovznícení, výbuch).

Dobře vypraná a zneutralizovaná je stabilní, ale stále nebezpečná kvůli vysoké citlivosti ke tření a nárazu.

Proto se používá zvlhčená 20 procenty vody, nebo 50%ním alkoholem, v tomto stavu se používala k trhacím pracím. [11]

Postup přípravy střelné bavlny:

Do kádinky ponořené do větší nádoby se studenou vodou se nalije :

- 25 ml koncentrované kyseliny dusičné (65%)
- 45 ml koncentrované kyseliny sírové (91-96%)

Když se nitrační směs ochladí na 20°C vkládá se po částech tolik obvazové vaty, aby se všechna nasákla kyselinou (asi 4-6 g).

Vatou se může lehce pohybovat skleněnou nebo plastovou tyčinkou, aby lépe nasákla.

Musí se postupovat opatrně, při nitraci se nesmí tyčinkou celulóza třít ani do ní tlučkat, protože by se mohla vznítit.

Dále je zapotřebí neustále sledovat teplotu, nesmí přestoupit 25°C .

Nasyčená vata se nechá v kádince 20-30 minut, pak se vyjme, nebo se celý obsah vyklopí do nádoby se studenou vodou.

V nádobě se zneutralizuje uhličitánem sodným a asi 10 minut se promývá proudem vody z vodovodu.

Nakonec dobře promytá nitrocelulóza se rozprostře v tenké vrstvě na papír a nechá se na vzduchu uschnout. [11]

3.5.2 Kolodiová bavlna (10-12 % N₂)

Kolodiová bavlna pro výrobu trhací želatiny a dynamitu, tzv. dynamitová nitrocelulóza, se vyznačuje velkou viskozitou roztoků v organických rozpouštědlech. Dosahuje se toho těmito způsoby:

1. výběrem vhodné celulózové suroviny,
2. použitím nízké nitrační teploty,
3. co nejkratším stabilizačním vařením v pokud možno neutrálním prostředí.

Nejdůležitější je výběr vhodné celulózové suroviny. [12]

Celulózová surovina - k výrobě dynamitové nitrocelulózy je nejvhodnější nebělená nebo slabě bělená bavlna s dlouhými vlákny. Nejčastěji se pro tento účel používá bavlněného odpadu z přádelen.

Je nutné vyhnout se příliš násilným čistícím metodám, poněvadž by mohly zmenšovat viskozitu roztoku produktu. Zejména není doporučováno bavlnu bělit.

Nitrace – nitruje se při pokud možno nízké teplotě (10-12 °C), aby se udržela velká viskozita produktu. Protože reakční rychlost za této teploty je malá, musí být nitrační směs bohatá na kyselinu dusičnou např. má mít toto složení [12] :

HNO ₃	22-24 %
H ₂ SO ₄	61-62 %
H ₂ O	15-16 %

Nitruje se v nitrátorech s mechanickým mícháním nebo v hrncích a poměr bavlny ke kyselině se udržuje v rozmezí od 1 : 45 do 1 : 50. Vzniká tak nitrocelulóza s 12,1 - 12,3 % N.

Stabilizace - dynamitová nitrocelulóza se po odstředění mísí se studenou vodou, promývá se a stabilizuje se ve vařácích. Stabilizovat se musí za takových podmínek, aby se příliš nezmenšila její viskozita. Poněvadž vařením nitrocelulózy v kyselé vodě se viskozita zmenšuje více než vařením v čisté vodě, musí se z počátku vařit několikrát jen krátce a po každém vaření se musí voda vyměnit. [12]

Dynamitová nitrocelulóza se mele jen po velmi krátkou dobu (např. 2 hodiny), jelikož přílišné rozmělnění zmenšuje její viskozitu. Po mletí se buď vypírá, nebo krátce vaří ve vařácích. Poté se zjišťuje stabilita podle Abela. Po skončení stabilizace se nitrocelulóza čistí, aby se zbavila písku.

3.5.2.1. Kolodiová bavlna k výrobě laků (KB)

Laková kolodiová bavlna má mít tyto vlastnosti:

1. Musí být úplně rozpustná v organických rozpouštědlech, takže roztoky musí být zcela čiré.
2. Musí mít určitou viskozitu, jejíž hodnota se řídí podle toho, pro jaký účel je určena. Rozlišujeme velmi malou, malou a střední viskozitu roztoků.

Obsah dusíku se udržuje v mezích 11,0 - 12,3 %, tedy v oblasti, která zaručuje úplné rozpuštění produktu v organických rozpouštědlech. Pro levnější laky, ve kterých se jako rozpouštědla používá alkoholu, se volí nitrocelulóza s menším obsahem dusíku (10 - 10,5 %). Při tomto obsahu dusíku se nitrocelulóza v etanolu úplně rozpouští. [12]

3.5.2.2. Kolodiová bavlna k výrobě celuloidu

Kolodiová bavlna pro výrobu celuloidu S (11,8 - 12,3 % N) se připravuje podobným způsobem jako laková nitrocelulóza, jen s tím rozdílem, že viskozita produktu nemá rozhodující význam. Protože malá viskozita může způsobit křehkost celuloidového gelu, je nutné udržet střední viskozitu. Lze proto základní stabilizaci provést ve vařácích, bez autoklávů, nebo použít autoklávů a vařit jen krátkou dobu (několik minut), aby se zkrátila celková doba stabilizace. [12]

3.6 Použití nitrátu celulózy

- Nitrát celulózy tvoří hlavní součást bezdýmného střelného prachu
- Ve formě celuloиду byl používán jako nosič světlo citlivých vrstev pro záznam optické informace.
- V USA se z celuloidu vyráběly lahve na nápoje, které bylo možné po použití spálit. Je to dobrá náhrada PET Lahví.
- Nitrocelulózová membrána nebo nitrocelulózový papír je lepkavá membrána užívaná pro imobilizaci DNA a proteinů vzhledem ke své nespecifické afinitě k aminokyselinám. NC je často užívána při diagnostických testech, kde dochází k vazbě antigenů, například těhotenské testu nebo U-albuminový test.
- Při rozpuštění v etheru nebo jiném organickém rozpouštědle vzniká roztok nazývaný kolodium. V době občanské války v USA byl nitrát celulózy používáno pro krytí ran a aplikaci léků.
- Kolodium bylo rovněž užíváno jako nosič pro soli stříbra v raných fotografických emulzích, často nanesené v tenkých vrstvách na skleněných deskách.
- Kouzelnický „bleskový papír“, archy papíru nebo tkaniny vyrobené z nitrocelulózy, které shoří téměř okamžitě prudkým světlem bez popela.
- Lak na nehty (na rozdíl od celulózy dobře rozpustná)
- Záznam trajektorie částic α při radonovém testu. [8]

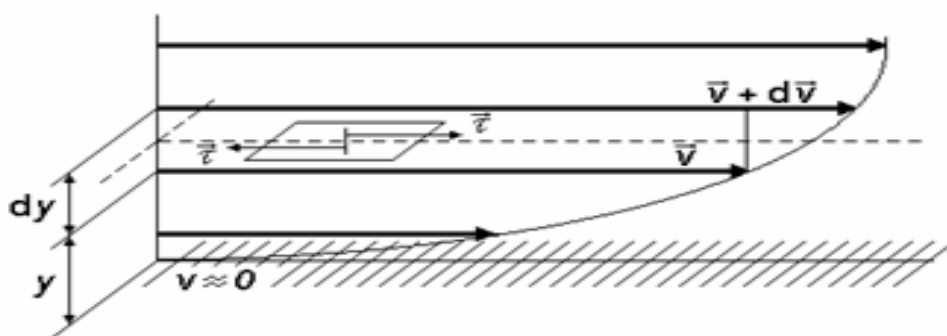
4. VISKOZITA A JEJÍ MĚŘENÍ

Viskozita tekutiny je charakteristickou vlastností reálných kapalin, oproti ideálním, u kterých se předpokládá nulové vnitřní tření při pohybu jednotlivých vrstev kapaliny. To znamená, proudí-li reálná kapalina, jsou její části v relativním pohybu, z čehož plyne, že dvě po sobě se posunující vrstvy mají různou rychlost a dochází tudíž mezi nimi k vnitřnímu tření.

Viskozita popisuje vnitřní tření v reálné tekutině, tj. udává jak se tekutina brání tření (deformaci v toku). [15]

Vnitřní tření (viskozita) v proudící kapalině je analogická smykovému tření mezi pevnými tělesy, z toho plyne, že se při viskózním proudění se kinetická energie přeměňuje na teplo podobně jako při vzájemném pohybu těles za působení tření.

Jak již bylo zmiňováno viskozita je důsledkem smykového tečného napětí – τ , které vzniká mezi jednotlivými vrstvami kapaliny při jejich toku v důsledku třecí síly. U laminárního proudění u newtonských kapalin roste tečné napětí spolu s rostoucí rychlostí kapaliny od vrstvy k vrstvě. Změnu rychlosti můžeme charakterizovat pomocí gradientu rychlosti dv/dy , který je kolmý na směr toku. [15]



Obr. 10 Rychlostní profil v proudící kapalině

Závislost tečného napětí na rychlosti smykové deformace (gradientu rychlosti ve směru osy y) udává vztah, který vyslovil Newton, řídí se jím kapaliny nazývané newtonské:

$$\tau = \eta \frac{dv}{dy}$$

kde τ , je smykové napětí vznikající při proudění kapaliny, dv/dy je gradient rychlosti určený ve směru kolmém ke směru proudění a η je konstanta úměrnosti nazývaná dynamickou viskozitou, jednotkou dynamické viskozity je $N \cdot m^{-2} \cdot s = Pa \cdot s$ (pascal-sekunda).

Podíl dynamické viskozity a hustoty kapaliny se nazývá kinematická viskozita ν , která se často používá při stanovení viskozity z experimentálních měření na kapilárních viskozimetrech, jednotkou kinematické viskozity je $m^2 \cdot s^{-1}$ a vypočítá se dle vztahu:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}$$

Viskozita kapalin závisí na teplotě a tlaku. S rostoucí teplotou viskozita klesá a s rostoucím tlakem viskozita stoupá. Vliv tlaku je ovšem zanedbatelný, projevuje se až při velmi vysokých tlacích.

Rozhodujícím faktorem který určuje velikost viskozity je teplota. Závislost viskozity na teplotě při stálém tlaku lze vyjádřit vztahem :

$$\eta = \exp (A + B/T)$$

kde T je termodynamická teplota a A a B jsou empirické konstanty. [15]

4.1 Newtonské a nnewtonské kapaliny

4.1.1 Newtonské kapaliny

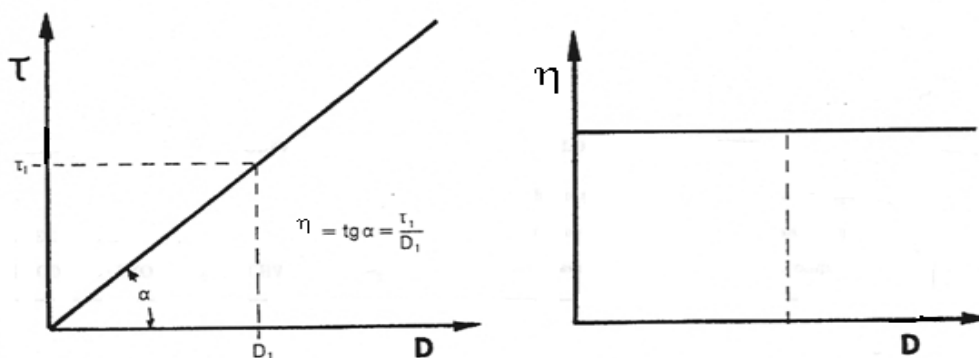
V případě ideálně viskózního materiálu platí pro tečné napětí klasický Newtonův zákon:

$$\tau = \eta \cdot \frac{du}{dx} = \eta \cdot \mathbf{D}$$

kde součinitel η je **dynamická viskozita** charakterizující vnitřní tření newtonské kapaliny, du je vzájemná rychlost pohybu smykových rovin vzdálených o dx a \mathbf{D} je

tzv. **gradient rychlosti** (rychlost deformace, rychlost smyku), který charakterizuje tvarové změny v proudící tekutině. [19]

Reologická rovnice newtonské látky je tedy charakterizována přímou úměrností rychlosti deformace a napětí.



Obr. 11 Toková a viskozitní křivka newtonské kapaliny [19]

4.1.2 Neneutonské kapaliny

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

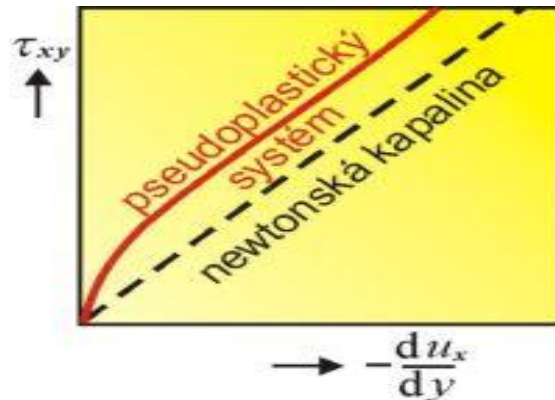
$$\tau = \eta \cdot D$$

kde η je ovšem tzv. **zdánlivá viskozita**, která není látkovou konstantou, ale závisí na rychlosti deformace nebo tečném napětí. [19]

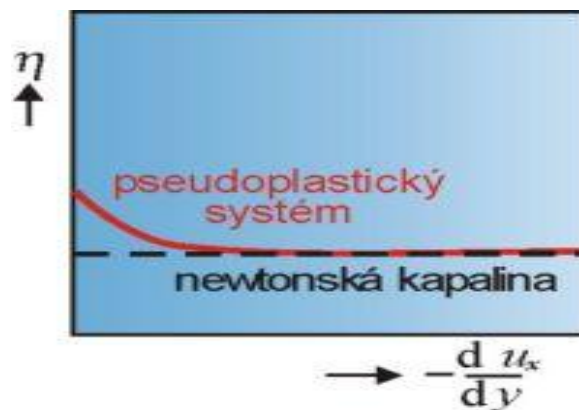
Základní typy neneutonských kapalin jsou:

1. **Pseudoplastické kapaliny**, jejichž zdánlivá viskozita se s rostoucím gradientem rychlosti zmenšuje. Podle průběhu tokové křivky se rozlišují dvě podskupiny: **pravé pseudoplastické kapaliny** a **strukturně viskozni kapaliny** u nichž lze stanovit dvě limitní hodnoty zdánlivé viskozity. Jsou to např. roztoky a taveniny polymerů, roztoky mýdel a detergentů, některé suspenze apod.. Z technického hlediska je pseudoplasticita zpravidla vítanou vlastností poně-

vadž snižuje energetickou náročnost při míchání, toku kapalin potrubím apod. [20]



Obr. 12 Tokové křivky pseudoplastické
a newtonské kapaliny



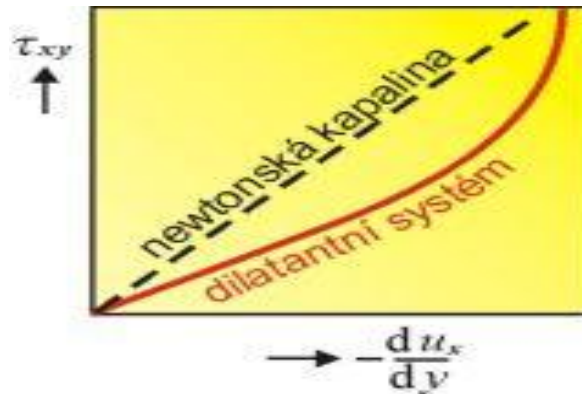
Obr. 13 Průběh viskozity pseudoplastické
a newtonské kapaliny [20]

2. **Dilatantní kapaliny**, jsou kapaliny jejichž zdánlivá viskozita roste s rostoucím gradientem rychlosti. S tímto chováním se setkáváme jen zřídka 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 [21]

$$\mathbf{D} = \mathbf{K} \cdot \tau^n \quad \mathbf{n} > 1 \quad \text{pro pseudoplasticitu}$$

$$\mathbf{n} < 1 \quad \text{pro dilataci}$$

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



Obr. 14 Tokové křivky dilatantní
a newtonské kapaliny



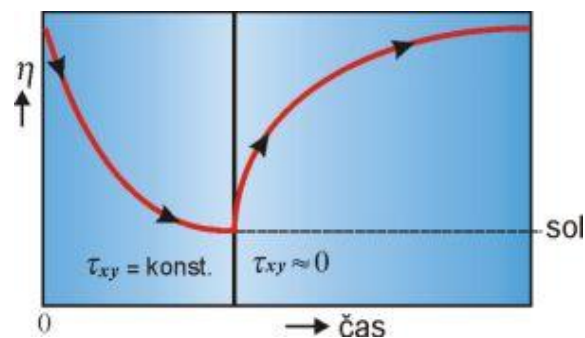
Obr. 15 Průběh viskozity dilatantní
a newtonské kapaliny [21]

3. **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** . Pro tyto plastické kapaliny platí:

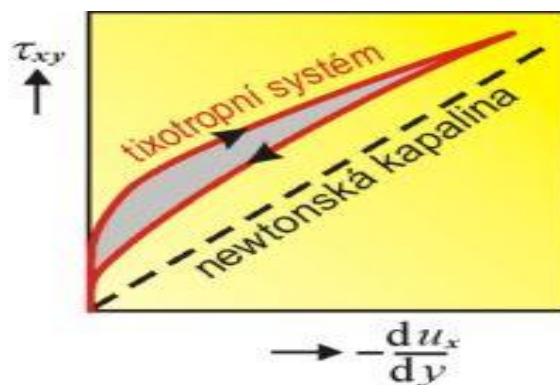
$$\tau - \tau_k = \eta_0 \cdot \mathbf{D}$$

Patří sem např. koncentrované průmyslové a odpadní (splaškové) kaly, kašovitá suspenze, křídý a vápna aj.

4. **Tixotropní kapaliny**, jsou kapaliny kdy s dobou působení napětí viskozita klesá (nátěrové hmoty, laky se po delším působení štětce snáze roztírají a po skončení roztírání nestékají). Zřetelné tixotropní vlastnosti jsou pozorovány u některých gelů reverzibilních i ireverzibilních s fyzikálními spoji. Jsou-li síly poutající původní disperzní částice do síťovité struktury velmi slabé, je možno gel více nebo méně prudkým protřepáním převést opět na sol - mechanickými účinky se ruší slabé vazby mezi částicemi. [18]



Obr. 16 Časová závislost zdánlivé viskozity tixotropního systému

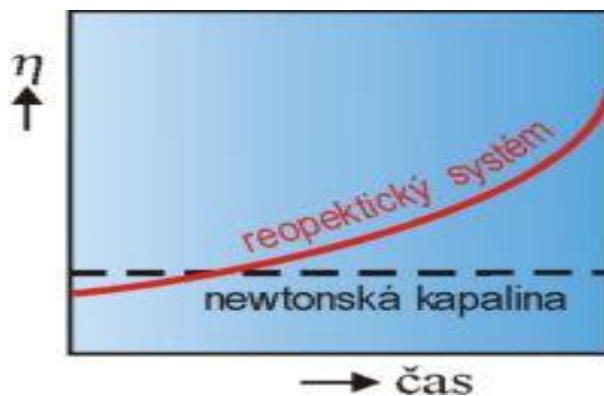


Obr. 17 Průběh tokové křivky pro tixotropní a newtonskou kapalinu [18]

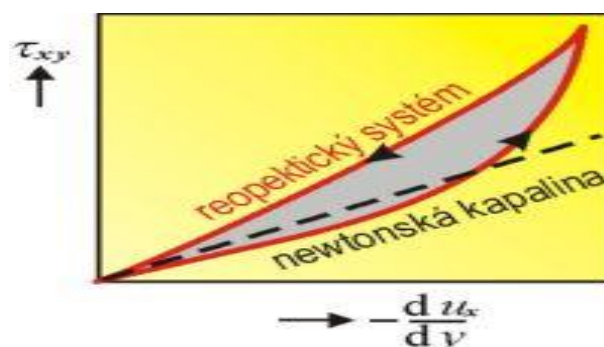
5. **Reopexní tekutiny** – s dobou působení napětí viskozita roste. Zpočátku je zdánlivá viskozita malá, roste s dobou působení smykového napětí. Je-li sys-

tém ponechán v klidu, viskozita se postupně vrátí na původní, nízkou hodnotu.

Na tokové křivce těchto systémů se objevuje hysterezní smyčka – průběh tokové křivky naměřené při pravidelném zvyšování napětí se neshoduje s průběhem naměřeným při jeho snižování [17]



Obr. 18 Porovnání závislosti viskozity na čase pro reopectickou a newtonskou kapalinu



Obr. 19 Průběh tokové křivky pro reopectickou a newtonskou kapalinu [17]

4.2 Viskozita roztoků makromolekulárních látek

Roztoky makromolekulárních látek jsou soustavy tvořené rozpouštědlem (disperzním prostředím – spojitá fáze) a makromolekulami (disperzním podílem – rozptýlená fáze). Soustavy, které obsahují alespoň dvě fáze nebo složky, se označují jako dis-

perzní soustava. Podle velikosti částic je možné roztoky makromolekulárních látek zařadit mezi koloidní disperzní systémy (10^{-9} - 10^{-6} m).

Z hlediska jejich chování při toku patří roztoky makromolekulárních látek mezi ne-newtonské kapaliny. Pro vystižení odlišností od newtonského chování se při popisování viskozity disperzních soustav užívají tyto veličiny:

a) relativní viskozita η_r – v případě koloidních disperzí je $\eta_r > 1$:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$$

kde je, η viskozita disperzní soustavy [Pa.s], η_0 viskozita disperzního prostředí [Pa.s],

b) specifická viskozita η_{sp} – udává poměrný přírůstek viskozity:

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

c) redukovaná viskozita η_{red} :

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c}$$

kde c je koncentrace (hmotnostní, molární, objemový zlomek)

d) limitní viskozitní číslo $[\eta]$ [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$$

Viskozita disperzních soustav se liší od viskozity čistého disperzního prostředí, je to způsobeno přítomností disperzního podílu (částic), rozměry jehož molekuly jsou větší než rozměry molekul disperzního prostředí. Přítomnost částic tak mění dráhy jednotlivých molekul proudící kapaliny a napomáhá tak promíchávání vrstev. V dů-

sledku toho se v disperzních soustavách často pozoruje turbulence při nižších hodnotách Reynoldsova čísla než v kapalinách bez disperzních částic. [16, 14]

Viskozita disperzních soustav roste s rostoucí molekulovou hmotností disperzního podílu. Závislost viskozity, tedy limitního viskozitního čísla, na molekulové hmotnosti popisuje např. tzv. **Mark-Houwinkova rovnice**:

$$[\eta] = K \cdot M_r^a$$

kde jsou **K** a **a** konstanty Mark-Houwinkovy rovnice; $K = [\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$,

M_r je relativní molekulová hmotnost.

Konstanty **K** a **a** platí pouze pro danou soustavu rozpouštědlo-polymer při určité teplotě. Tyto konstanty se stanovují pomocí jiných absolutních měření veličiny molární hmotnosti, například osmometricky. Podle Mark-Houwinkovy rovnice by měla být závislost $\log[\eta]$ na $\log M_r$ lineární v celém rozsahu molárních hmotností. Experimentálně nalezené závislosti však vždy vykazují zlom při určité molární hmotnosti. Hodnota molární hmotnosti, při které ke zlomu dochází je charakteristická hodnota pro daný systém polymer rozpouštědlo. [16, 14]

Přístrojové a experimentální přístupy pro měření viskozity lze rozdělit do tří hlavních skupin:

1. tělískové viskozimetry
2. kapilární (průtokové) viskozimetry
3. rotační viskozimetry

4.2.1 Tělískový viskozimetr

Měření těmito přístroji je založeno na měření rychlosti pádu známého tělíska (obvykle koule) v kapalině, jejíž viskozitu určujeme. Podle Stokesova zákona pro rychlost pádu platí rovnice

$$v = F / 6\pi \cdot \eta \cdot r \qquad F = 3/4\pi \cdot r^3 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g$$

kde ρ_0 , ρ jsou hustoty kapaliny a tělíska, r – poloměr tělíska.

Pro stanovení viskozity se používá vztah:

$$\eta = 2g \cdot r^2 (\rho - \rho_0) / 9v$$

Nejjednodušším tělískovým viskozimetrem je viskozimetr Stokesův. D přístrojem této skupiny je technický viskozimetr Höpplerův v němž padá kulička skleněnou trubicí skloněnou od vertikály o 10° o průměru málo větším než je průměr koule (obr. 20). V obou případech je měření viskozity převedeno na měření doby pádu kuličky. Výměna kuliček umožňuje kvalitativní zjištění závisí-li viskozita na gradientu rychlosti či nikoliv, tj. zda se zkoumaná kapalina chová newtonovsky nebo nikoliv. [14, 15]

4.2.2 Kapilární (průtokový) viskozimetr

Měření na těchto přístrojích je založeno na Poisseuilově rovnici pro laminární výtok kapaliny z kolmé trubice kruhového průřezu vlastní hmotností:

$$\eta = \pi \cdot r \cdot h \cdot \rho \cdot g \cdot t / 8V \cdot l$$

kde je r poloměr trubice, l – délka trubice, h – výška sloupce kapaliny, ρ - hustota kapaliny, g – tíhové zrychlení, t – doba toku, V – objem vyteklé kapaliny.

Aby proudění bylo laminární je nutno užívat kapilární trubice při nízkých viskozitách. V praxi se měření neprovádí absolutně, ale relativně na základě srovnání s referentní kapalinou mající známou viskozitu v_0 např. podle vztahu:

$$v = (t / t_0) \cdot v_0$$

t , t_0 jsou doby výtoku zkoumané a referentní kapaliny. Nejznámějšími typy jsou viskozimetr Englerův, Ostwaldův, Kohlův a Ubbelohdeův (obr.8)

Pro měření tokových křivek neneutonských kapalin je nutno používat průtokové kapilární viskozimetry s nastavitelným tlakovým spádem (obr. 8). Přímě měřitelné veličiny

jsou pak objemový průtok V a tlakový spád Δp na měrné kapiláře s poloměrem R a délkou l . Z těchto hodnot lze vypočítat konzistenční proměnné τ_s , D_s a zdánlivou viskozitu podle rovnic:

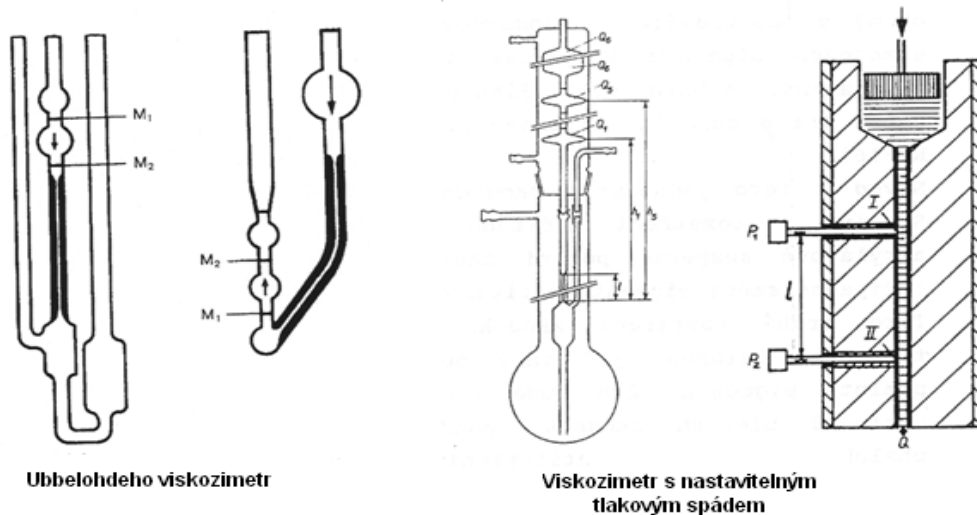
$$\tau_s = \Delta p \cdot R / 2l \quad D_s = 4V / \pi \cdot R^3 \quad \eta = \frac{\tau_s}{D_s} = \frac{2\Delta p \cdot V}{\pi \cdot l \cdot R^2}$$

Potřebný tlakový spád vytvoříme různou výškou sloupce měrné kapaliny, tlakem interního plynu nebo zatěžovaným pístem. Měří se buď objemový průtok (běžnější, méně náročný způsob) nebo tlakový spád. Přesnost měření závisí především na výběru správné kapiláry s dobře definovanými parametry a na měření tlakového rozdílu. [14, 15]

Přímým výsledkem měření na kapilárním reometru je soustava údajů tlakového spádu a k němu příslušného objemového průtoku. Jako první zpracování se provádí výpočet konzistenčních proměnných τ_s a D_s (případně i zdánlivé viskozity) a nakreslení tokové křivky (reogramu). Podle jejího tvaru pak je možno zvolit způsob interpolace reogramu některou rovnicí toku. V případě pseudoplastických a dilatantních kapalin lze použít rovnici s jednoduchou mocninou rovnicí po jejíž integraci pro trubici kruhového průřezu lze odvodit rovnici

$$\tau_s = K \cdot (3n + 1) / 4n)^n \cdot D_s$$

kteřá v logaritmických souřadnicích dá lineární závislost mezi τ_s a D_s jejíž směrnice přímo poskytne index toku n . Z úseku na ose pořadnic pak můžeme zjistit i hodnotu K . [14, 15]



Obr. 20 Ubbelohdeho viskozimetr a viskozimetr s nastavitelným tlakovým spádem

4.2.3 Rotační viskozimetr

V případě rotačních viskozimetrů je vzorek podrobován smyku mezi dvěma definovanými plochami, z nichž jedna plocha vykonává otáčivý pohyb a vyhodnocuje se brzský účinek vzorku při různých rychlostech otáčení. Nejběžnější typ rotačního viskozimetru s dvěma sousými válci V_1 a V_2 , mezi kterými je měrná kapalina K, je schematicky znázorněn na obr. 25. Jeden z válců (v tomto případě vnější) se při měření uvede do rotačního pohybu stálou úhlovou rychlostí ω a registruje se moment síly M působící přitom na vnitřní válec V_2 . V uvedeném případě se měří stočení torzního vlákna T, na kterém je zavěšen válec V_1 metodou světelného paprsku odráženého zrcátkem Z. V komerčních přístrojích se otáčivý moment měří elektricky což umožňuje jeho další snadné zpracování. [14, 15]

Jsou-li poloměry válců r_1 , r_2 a výška smýkané vrstvy kapaliny h , lze vypočítat viskozitu podle rovnice:

$$\eta = \frac{M \cdot \left(\frac{1}{r_1^2} - \frac{1}{r_2^2} \right)}{4\pi \cdot h \cdot \omega} = A \frac{M}{\omega}$$

kde A je přístrojová konstanta

Místo dvou sousých válců se zvláště pro viskóznější kapaliny často užívá uspořádání **kužel – deska**. V obou případech se měřená kapalina dává do úzké štěrbině mezi dvě plochy, takže při měření se vystačí s malým množstvím kapaliny. V tomto případě je celý vzorek podroben konstantní rychlosti smykové deformace a jsou potlačeny koncové a krajové efekty.

Vztah mezi smykovým napětím t a momentem síly M je pro uspořádání kužel – deska s poloměrem podstavy kužele R dán rovnic:

$$\tau = 3M / 2\pi R^3$$

a pro gradient rychlosti platí:

$$D = \omega / \alpha$$

kde α je úhel štěrbině v radiánech. Tokovou rovnicí neneutonských kapalin lze tedy tímto viskozimetrem určovat přímo z naměřených závislostí momentu síly na úhlové rychlosti. Platí:

$$\eta = \frac{\tau}{D} = \frac{3M \cdot \alpha}{2\pi \cdot R \cdot \omega^3} = K \frac{M}{\omega} \quad [14, 15]$$

II. PRAKTICKÁ ČÁST

1. STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem předložené diplomové práce je ověření platnosti některých základních zákonitostí termodynamiky a kinetiky roztoků a gelů nitrátů celulózy, na základě stanovení viskozitních charakteristik nitrátů celulózy a dále předmětem diplomové práce je stanovení rychlosti odpařování roztoků nitrocelulózy o daném objemu při teplotě 60 °C.

Studovaný materiál mononitrátu a dinitrátu celulózy je charakterizován metodami Infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FT-IR), dále UV-VIS spektroskopicky.

2. POUŽITÉ CHEMIKÁLIE

Pro měření byly použity následující látky:

- mononitráty celulózy
- dinitráty celulózy
- připravené účelově z vysoce čistých kanadských buničín jehličnatého původu nitrací účinkem směsi kyseliny sírové a kyseliny dusičné, jejich základní charakteristiky jsou uvedeny v tabulce 1 až 4.

Jako rozpouštědla byly použity aceton a ethylalkohol o vysokém stupni čistoty (pro UV spektroskopii). Jejich základní charakteristiky jsou uvedeny v tabulce 1.

	Aceton	Ethylalkohol
Funkční vzorec	CH_3COCH_3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
Sumární vzorec	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
Vzhled	Bezbarvá kapalina	Bezbarvá kapalina
Molární hmotnost	58,08 g/ mol	46,07 g/mol
Teplota tání	-94,9 °C	-114,4 °C
Teplota varu	56,53 °C	78,3 °C
Hustota	0,79 g/cm ³	0,789 g/cm ³
Teplota vznícení	465 °C	366 °C
Jsou použity jednotky SI a STP (standartní teplota a tlak, 25 °C , 100 kPA)		

Tab. 1 Základní charakteristiky acetonu a etylalkoholu

3. POUŽITÉ PŘÍSTROJE A POMŮCKY

- Ubellohdeho viskozimetr U1
- UV-VIS spektrometr
- FT-IR spektrometr
- Odměrné baňky o objemu 25 ml první třídy přesnosti, polyethylenové Petriho misky

4. CHARAKTERIZACE POVRCHOVÝCH A OBJEMOVÝCH VLASTNOSTÍ STUDOVANÝCH NITRÁTŮ CELULÓZY

4.1 Viskozimetrická měření, stanovení molekulové hmotnosti

Viskozimetrická měření se prováděla na Ubellohdeho viskozimetru U1 metodou postupného ředění roztoků mononitrátů a dinitrátů celulózy, kdy se měřily průtokové doby roztoků, které se postupně zředňovaly rozpouštědlem v našem případě acetonem a ethylalkoholem při teplotě $25 \pm 0,1$ °C.

Roztoky byly připraveny navážením 1,2g, 1,0g, 0,8g, 0,6g, a 0,4g mononitrátů celulózy do odměrných baněk o objemu 25ml a doplněné po rysku rozpouštědlem tedy acetonem a stejným způsobem byly připraveny i roztoky mononitrocelulózy v ethylalkoholu.

Roztoky dinitrátů celulózy se připravovaly stejně jako mononitráty celulózy. Viskozimetrická měření byla prováděna s třemi druhy mononitrocelulózy o odlišné molekulové hmotnosti značené A15, A23 a A30 a se čtyřmi druhy dinitrátů celulózy o různé molekulové hmotnosti označené E9, E24, E24* a E34.

Viskozimetrická měření byla tedy prováděna u 15 roztoků mononitrocelulózy, které se lišily jak druhem mononitrocelulózy tak i koncentrací a u 20 roztoků dinitrocelulózy lišící se druhem dinitrocelulózy a jednotlivými koncentracemi.

Koncentrace jednotlivých roztoků jsou znázorněny v na obrázcích 21 až 34 a dále pak v tabulkách 2 až 5.

Viskozimetrické měření na Ubellohdeho viskozimetru bylo prováděno u každého roztoku mononitrocelulózy a dinitrocelulózy 6x a měřila se doba průtoku i samotného rozpouštědla tedy acetonu a ethylalkoholu také 6x. Z těchto 6 ti hodnot se provedl průměr, který se používal ve výpočtech.

- **Viskozitní číslo (relativní viskozita) η_{rel}**

$$\eta_{rel} = \eta / \eta_0 = t / t_0, \quad \text{platí-li} \quad \tau_k^{(1)} \sim \tau_k^{(.)}$$

kde: η – viskozita roztoku, η_0 – viskozita rozpouštědla, t_0 – doba průtoku rozpouštědla (s), t – doba průtoku zředěného polymeru v témže rozpouštědle (s)

- **Měrná viskozita (specifická viskozita) η_{spec}**

$$\eta_{spec} = \eta_{rel} - 1$$

- **Viskozitní číslo (redukováná viskozita) η_{red}**

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c}$$

kde: c – koncentrace polymerního roztoku

- **Logaritmické viskozitní číslo η_{inh}**

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{c}$$

- **Limitní viskozitní číslo (vnitřní viskozita) $[\eta]$**

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{c}$$

Limitní viskozitní číslo se získá z grafu závislosti η_{sp} / c na c nebo $\ln \eta_r / c$ na c extrapolací na nulovou koncentraci. Hodnoty viskozit jsou závislé na rozpouštědle, koncentraci a teplotě při které se viskozita měří.

- **Hugginsova konstanta k_H**

$$\frac{\ln \eta_{spec}}{c} = \left[\eta \right] k_H * \left[\eta \right]^2 * c$$

Hugginsova konstanta k_H – charakteristická konstanta pro daný systém polymer-rozpouštědlo, vypočítá se ze směrnice přímky η_{sp} / c na c .

Pro výpočet molekulové hmotnosti měřeného vzorku byla použita **Mark – Houwin-kova rovnice** závislosti limitního viskozitního čísla na molekulové hmotnosti :

$$[\eta] = K \cdot M^a$$

Hodnoty konstant a a K závisí za dané teploty na použité dvojici polymer – rozpouštědlo.

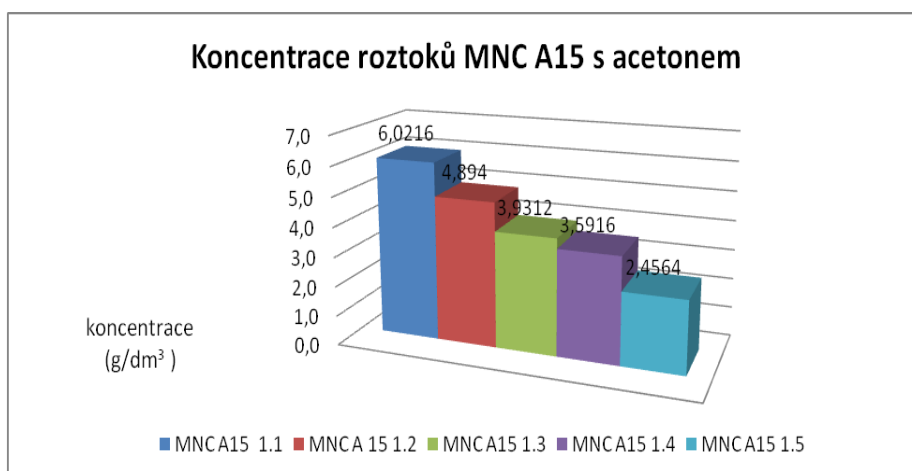
4.2 Výsledky měření

- **Stanovení hodnot koncentrací**

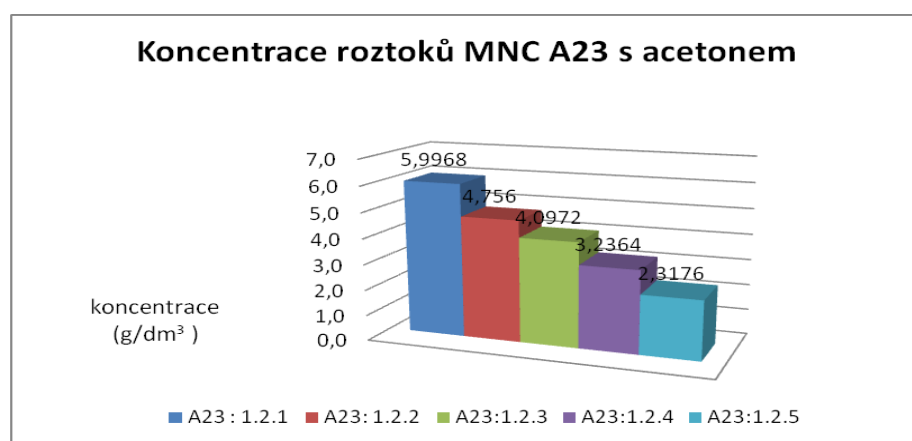
Koncentrace byla vypočtena z navážky MNC nebo DNC a objemu baňky, ve které byl roztok rozpouštěn, tedy 25 ml.

Jednotlivé navážky mononitrátů a dinitrátů byly 1,2g, 1,0g, 0,8g, 0,6g a 0,4g.

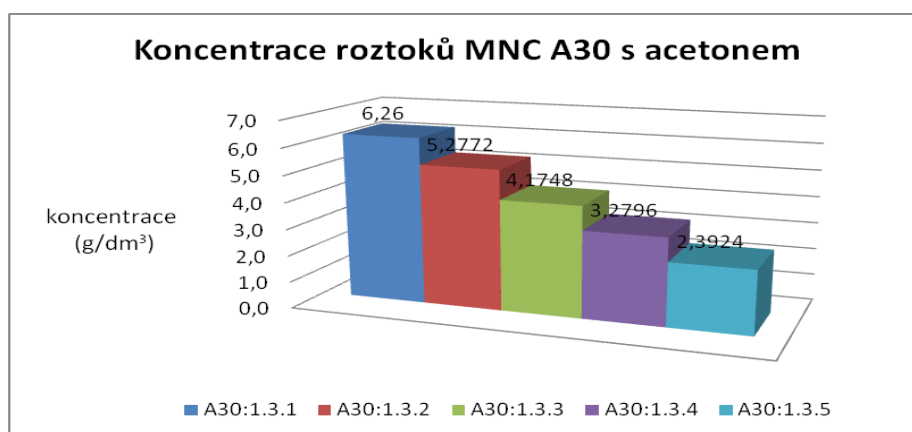
$$c = \frac{1,2g}{0,25} \text{ [g/dm}^3\text{]}$$



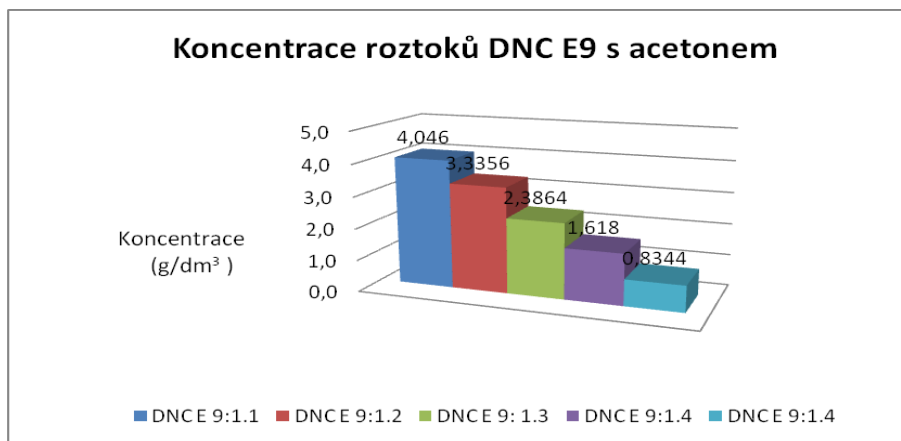
Obr. 21 Grafické znázornění hodnot koncentrací MNC A15 v acetonu



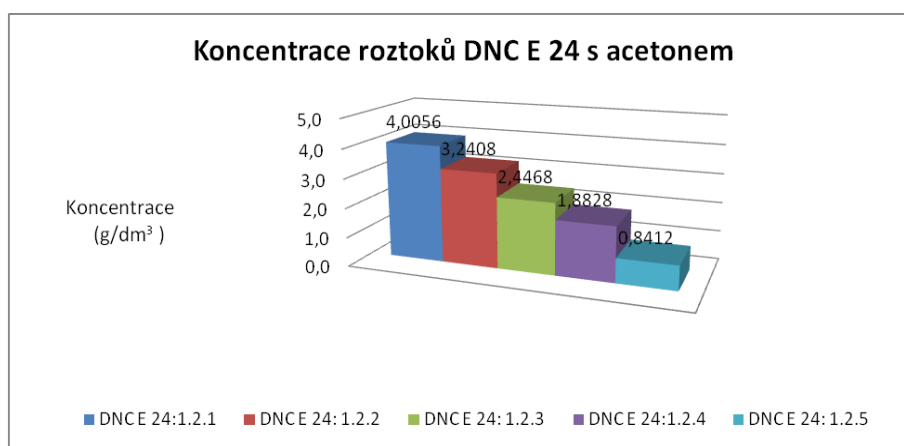
Obr. 22 Grafické znázornění hodnot koncentrací MNC A23 v acetonu



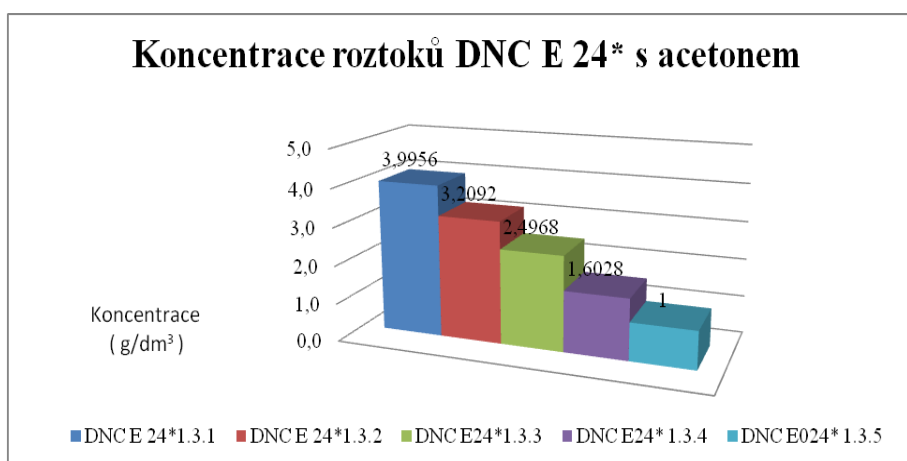
Obr. 23 Grafické znázornění hodnot koncentrací MNC A30 v acetonu



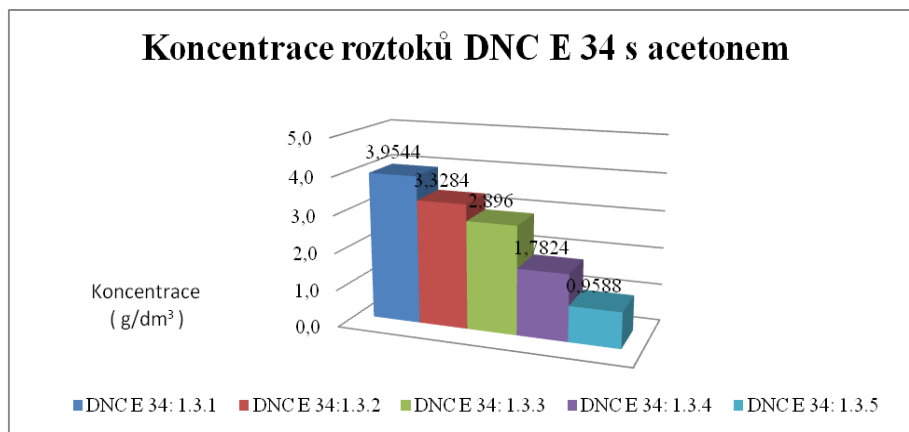
Obr. 24 Grafické znázornění hodnot koncentrací DNC E9 v acetonu



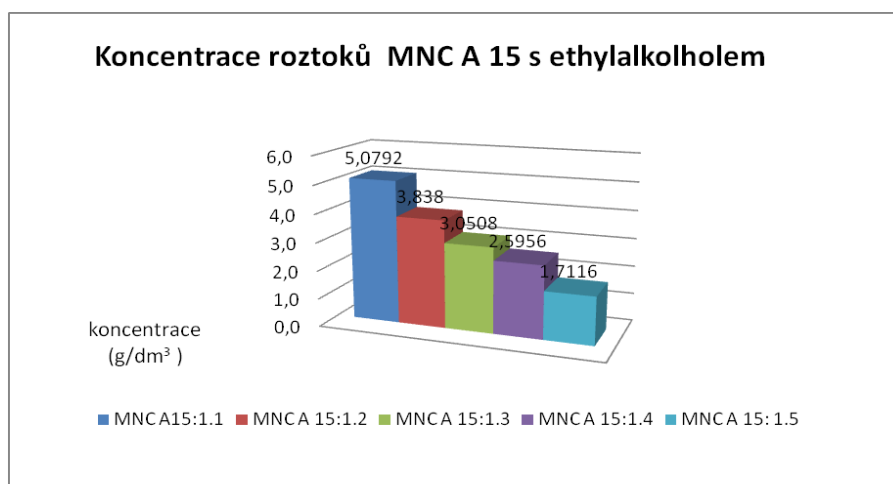
Obr. 25 Grafické znázornění hodnot koncentrací DNC E24 v acetonu



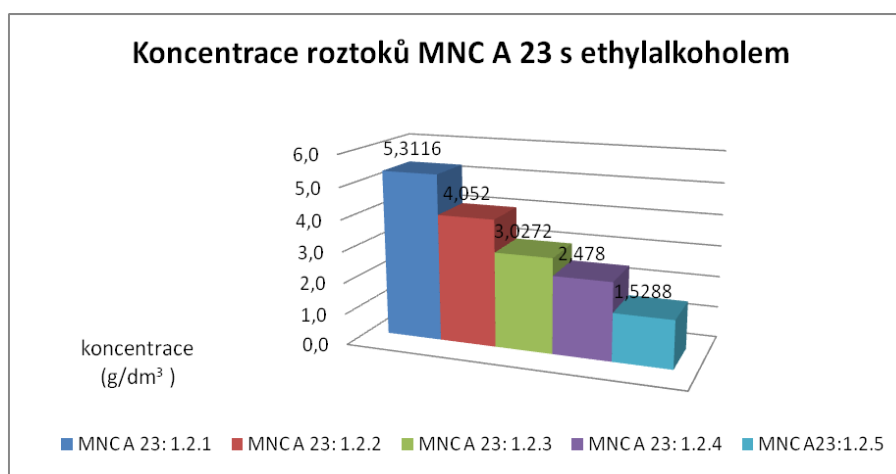
Obr. 26 Grafické znázornění hodnot koncentrací DNC E24* v acetonu



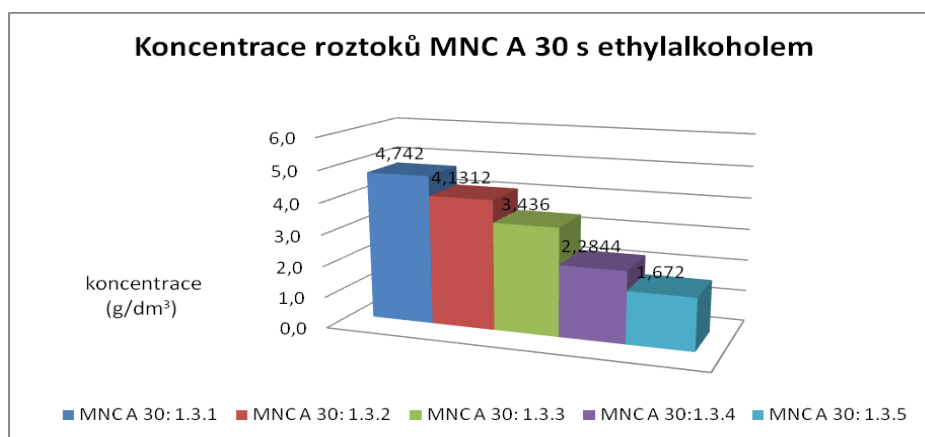
Obr. 27 Grafické znázornění hodnot koncentrací DNC E34 v acetonu



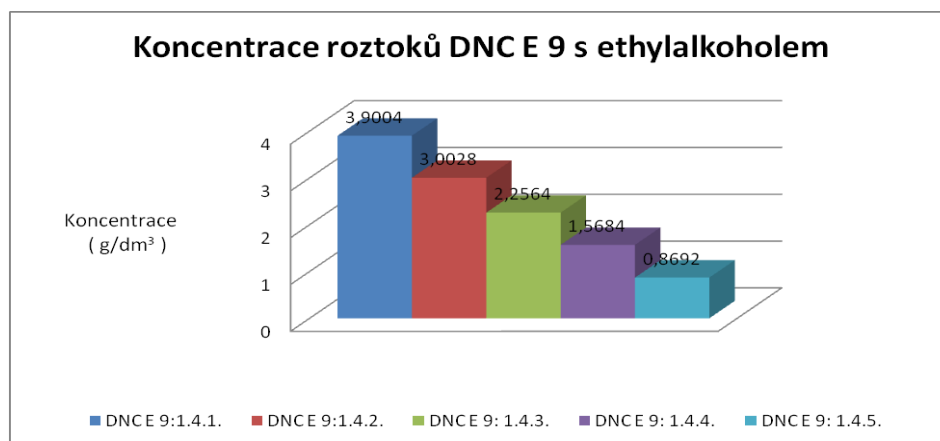
Obr. 28 Grafické znázornění hodnot koncentrací MNC A15 v etylalkoholu



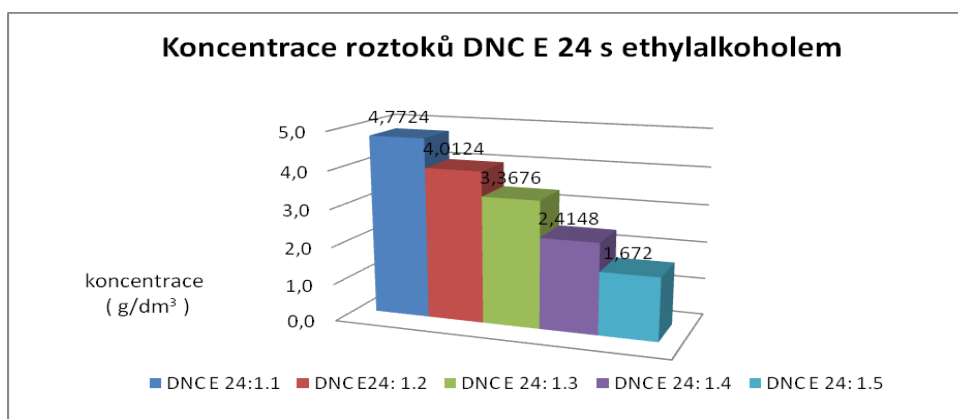
Obr. 29 Grafické znázornění hodnot koncentrací MNC A15 v etylalkoholu



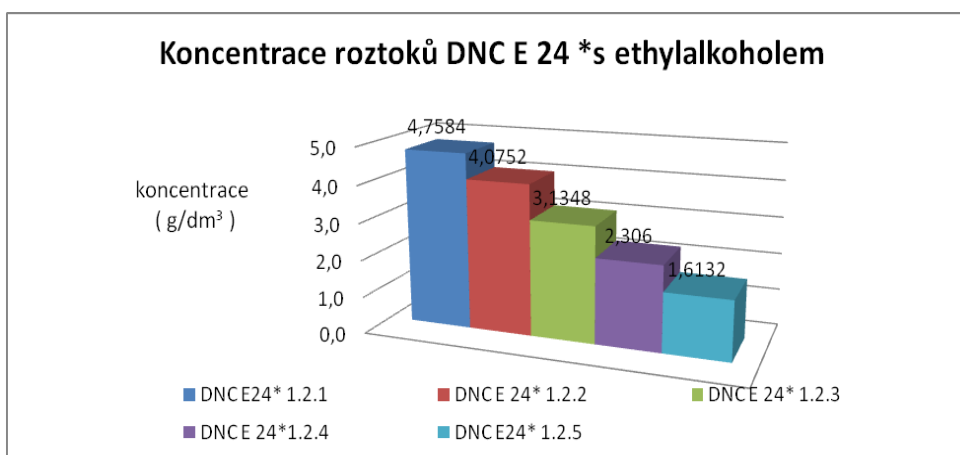
Obr. 30 Grafické znázornění hodnot koncentrací MNC A30 v etylalkoholu



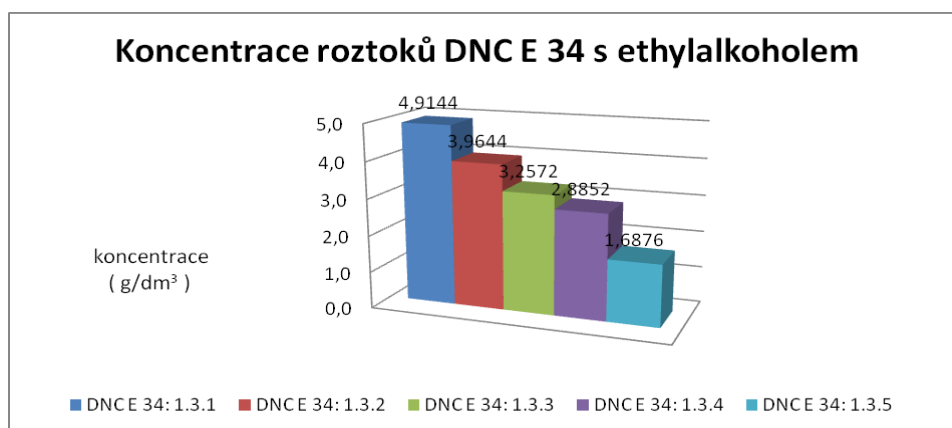
Obr. 31 Grafické znázornění hodnot koncentrací DNC E9 v etylalkoholu



Obr. 32 Grafické znázornění hodnot koncentrací DNC E24 v etylalkoholu



Obr. 33 Grafické znázornění hodnot koncentrací DNC E24* v etylalkoholu



Obr. 34 Grafické znázornění hodnot koncentrací DNC E34 v etylalkoholu

- **Stanovení viskozitního čísla, relativní viskozity a Hugginsovy konstanty mononitrátů a dinitrátů celulózy**

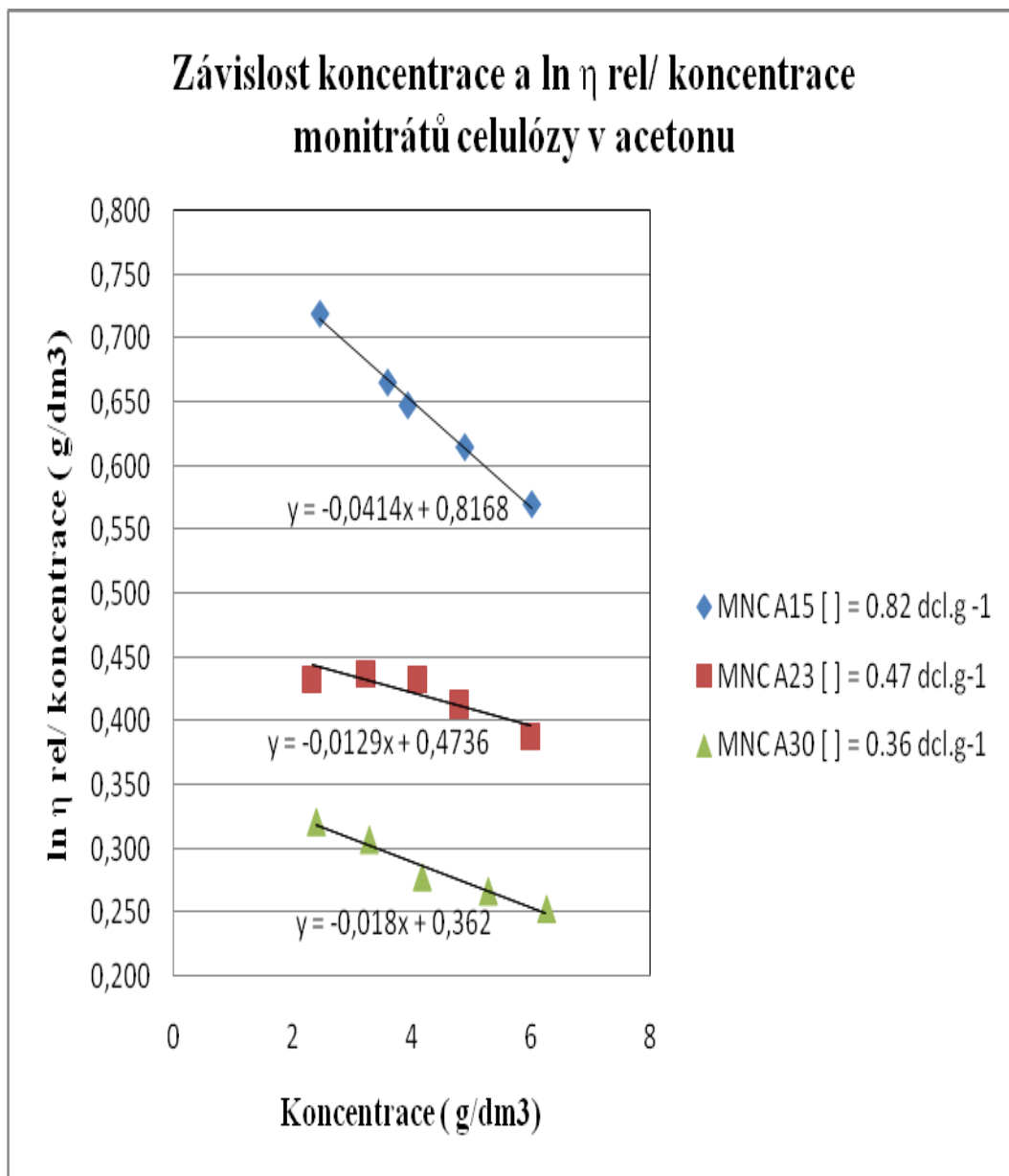
Hodnoty viskozitního čísla, relativní viskozity a Hugginsovy konstanty byly vypočteny podle vzorců uvedených v kapitole 4.1 Viskozimetrická měření, stanovení molekulové hmotnosti

Hodnota limitního viskozitního čísla byla zjištěná z grafů znázorněných na obrázcích 35 až 38.

Všechny vypočtené hodnoty jsou znázorněny v tabulkách 2 až 5.

MNC A 15 v acetonu							
vzorek	Hustota (g/cm ³)	Koncentrace (g/dm ³)	viskozitní číslo (dcl.g -1)	relativní viskozita	ln (rel. viskozita) / koncentrace	limitní viskozitní číslo(dcl.g -1)	Hugginsova konst.
1.1.	0,821	6,02	4,90	30,96	0,570	0,82	0,062
1.2.	0,809	4,89	3,94	20,31	0,615		
1.3.	0,801	3,93	3,00	12,80	0,648		
1.4.	0,805	3,59	2,68	10,45	0,666		
1.5.	0,799	2,45	1,98	5,86	0,720		
MNC A23 v acetonu							
vzorek	Hustota (g/cm ³)	Koncentrace (g/dm ³)	viskozitní číslo (dcl.g -1)	relativní viskozita	ln (rel viskozita) / koncentrace	limitní viskozitní číslo(dcl.g -1)	Hugginsova konst.
1.2.1.	0,811	6,00	1,54	10,25	0,388	0,47	0,058
1.2.2.	0,8073	4,80	1,28	7,12	0,413		
1.2.3.	0,8076	4,10	1,19	5,89	0,433		
1.2.4.	0,8038	3,23	0,96	4,11	0,437		
1.2.5.	0,7958	2,32	0,43	2,73	0,433		
MNC A30 v acetonu							
vzorek	Hustota (g/cm ³)	Koncentrace (g/dm ³)	viskozitní číslo (dcl.g -1)	relativní viskozita	ln (rel viskozita) / koncentrace	limitní viskozitní číslo(dcl.g -1)	Hugginsova konst.
1.3.1.	0,8180	6,26	0,62	4,89	0,253	0,36	0,13
1.3.2.	0,8121	5,28	0,59	4,09	0,267		
1.3.3.	0,8083	4,17	0,52	3,19	0,278		
1.3.4.	0,8071	3,28	0,52	2,74	0,307		
1.3.5.	0,7975	2,39	0,48	2,14	0,321		
průměr	0,81	4,18	1,64	8,50	0,45	0,55	0,83
smodch	0,01	1,29	1,35	7,62	0,15	0,19	0,033

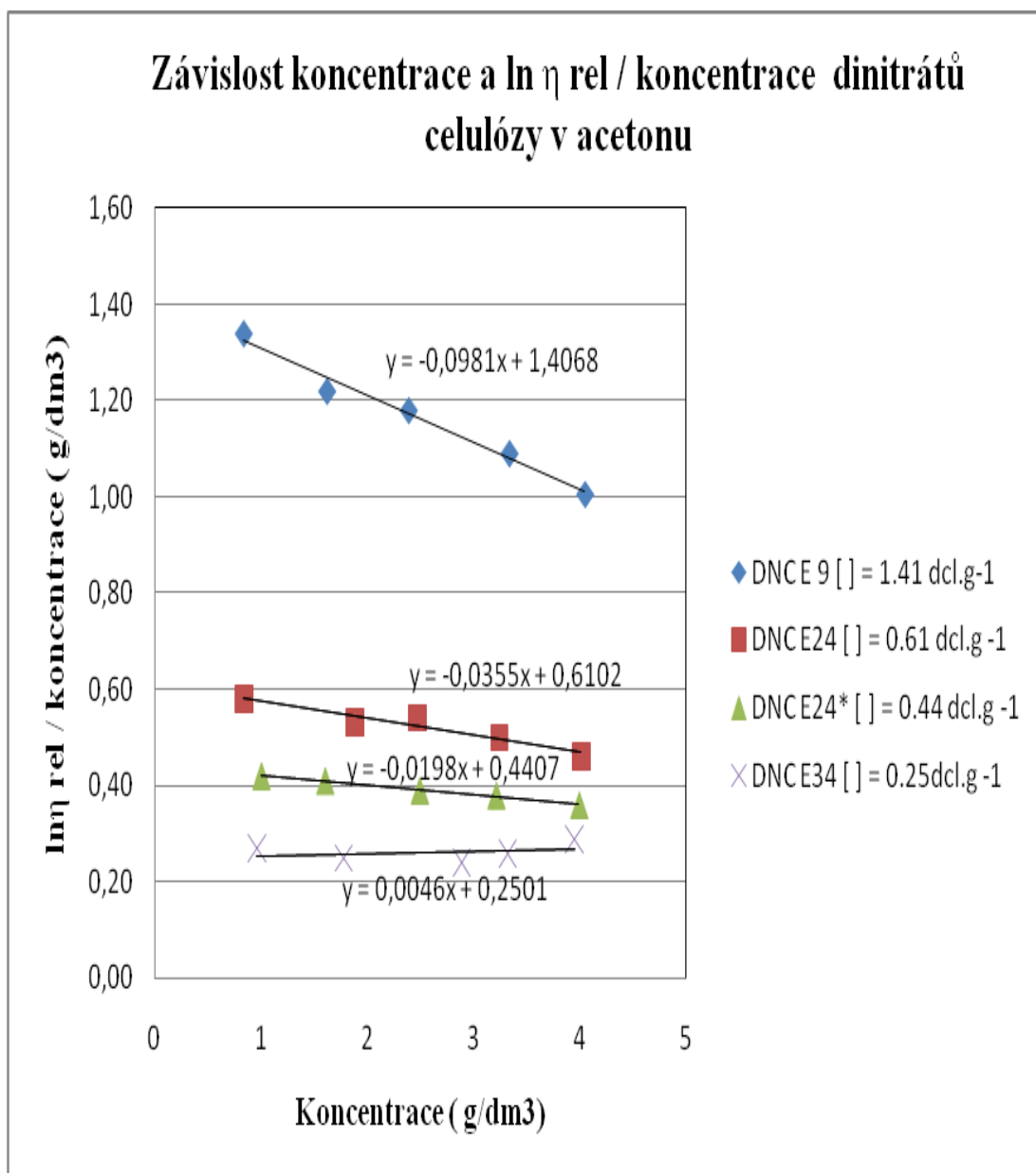
Tab. 2 Vypočtené hodnoty mononitrátů celulózy rozpuštěné v acetonu



Obr. 35 Grafická závislost koncentrace a $\ln \eta_{rel}$ / koncentrace MNC v acetonu

DNC E 9 v acetonu							
vzorek	Hustota (g/cm ³)	Koncentrace (g/dl)	viskozitní číslo (dcl.g ⁻¹)	relativní viskozita	ln (rel viskozita) / koncentrace	limitní viskozitní číslo(dcl.g ⁻¹)	Hugginsova konst.
1.1.	0,794	4,046	14,23	58,5	1,005	1,41	0,049
1.2.	0,788	3,334	10,93	37,4	1,09		
1.3.	0,777	2,386	6,72	17,00	1,18		
1.4.	0,781	1,618	3,8	7,15	1,22		
1.5.	0,774	0,834	2,47	3,06	1,340		
DNC E24 v acetonu							
vzorek	Hustota (g/cm ³)	Koncentrace (g/dl)	viskozitní číslo (dcl.g ⁻¹)	relativní viskozita	ln (rel viskozita) / koncentrace	limitní viskozitní číslo(dcl.g ⁻¹)	Hugginsova konst.
1.2.1.	0,715	4,01	1,36	6,4	0,46	0,61	0,095
1.2.2.	0,756	3,24	1,29	5,18	0,5		
1.2.3.	0,778	2,47	1,15	3,82	0,54		
1.2.4.	0,783	1,88	0,9	2,71	0,53		
1.2.5.	0,784	0,84	0,76	1,6	0,58		
DNC E 24 * v acetonu							
vzorek	Hustota (g/cm ³)	Koncentrace (g/dl)	viskozitní číslo (dcl.g ⁻¹)	relativní viskozita	ln (rel viskozita) / koncentrace	limitní viskozitní číslo(dcl.g ⁻¹)	Hugginsova konst.
1.4.1.	0,7890	3,99	0,81	4,22	0,36	0,44	0,102
1.4.2.	0,793	3,21	0,74	3,38	0,38		
1.4.3.	0,788	2,49	0,68	2,68	0,39		
1.4.4.	0,774	1,6	0,58	1,93	0,41		
1.4.5.	0,784	1	0,51	1,5	0,42		
DNC E 34 v acetonu							
vzorek	Hustota (g/cm ³)	Koncentrace (g/dl)	viskozitní číslo (dcl.g ⁻¹)	relativní viskozita	ln (rel viskozita) / koncentrace	limitní viskozitní číslo(dcl.g ⁻¹)	Hugginsova konst.
1.3.1.	0,7920	3,95	0,55	3,19	0,29	0,25	0,073
1.3.2.	0,802	3,32	0,42	2,39	0,26		
1.3.3.	0,797	2,89	0,36	2,03	0,24		
1.3.4.	0,793	1,78	0,32	1,57	0,25		
1.3.5.	0,789	0,96	0,31	1,29	0,27		
průměr	0,78	2,49	2,44	8,35	0,59	0,69	0,079
smodch	0,02	1,10	3,72	14,03	0,35	0,43	0,021

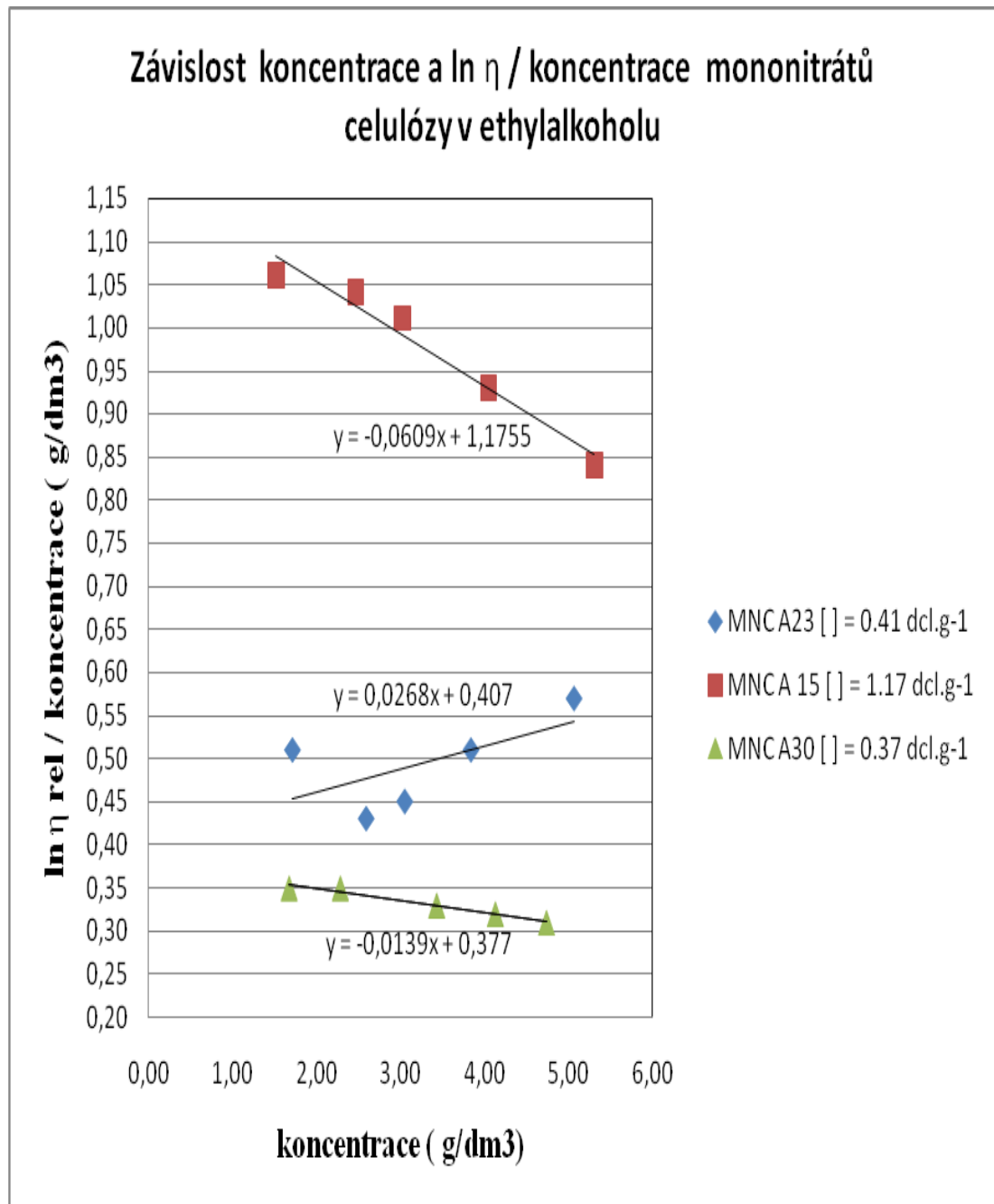
Tab. 3 Vypočtené hodnoty dinitrátů celulózy rozpuštěné v acetonu



Obr. 36 Grafická závislost koncentrace a $\ln \eta_{rel}$ / koncentrace DNC v acetonu

MNC A 23 v ethylalkoholu							
vzorek	Hustota (g/cm ³)	Koncentrace (g/dl)	viskozitní číslo (dcl.g ⁻¹)	relativní viskozita	ln (rel viskozi- ta) / koncentrace	limitní viskozitní číslo(dcl.g ⁻¹)	Hugginsova konst.
1.1.	0,820	5,07	3,62	20,24	0,57	0,41	0,162
1.2.	0,800	3,84	1,70	7,90	0,51		
1.3.	0,800	3,05	0,96	3,91	0,45		
1.4.	0,800	2,59	0,80	2,98	0,43		
1.5.	0,790	1,71	0,78	2,19	0,51		
MNC A15 v ethylalkoholu							
vzorek	Hustota (g/cm ³)	Koncentrace (g/dl)	viskozitní číslo (dcl.g ⁻¹)	Relativní viskozita	ln (rel viskozi- ta) / koncentrace	limitní viskozitní číslo(dcl.g ⁻¹)	Hugginsova konst.
1.2.1.	0,806	5,31	13,58	70,02	0,84	1,17	0,044
1.2.2.	0,802	4,05	9,32	36,80	0,93		
1.2.3.	0,797	3,02	7,01	22,40	1,01		
1.2.4.	0,796	2,47	5,32	14,80	1,04		
1.2.5.	0,790	1,52	2,99	6,12	1,06		
MNC A30 v ethylalkoholu							
vzorek	Hustota (g/cm ³)	Koncentrace (g/dl)	viskozitní číslo (dcl.g ⁻¹)	relativní viskozita	ln (rel viskozi- ta) / koncentrace	limitní viskozitní číslo(dcl.g ⁻¹)	Hugginsova konst.
1.3.1.	0,818	4,74	0,72	4,39	0,31	0,37	0,097
1.3.2.	0,816	4,13	0,68	3,78	0,32		
1.3.3.	0,801	3,43	0,61	3,10	0,33		
1.3.4.	0,800	2,28	0,54	2,23	0,35		
1.3.5.	0,798	1,67	0,47	1,78	0,35		
průměr	0,80	3,26	3,27	13,51	0,60	0,71	0,101
smodch	0,01	1,20	3,80	17,94	0,28	0,35	0,048

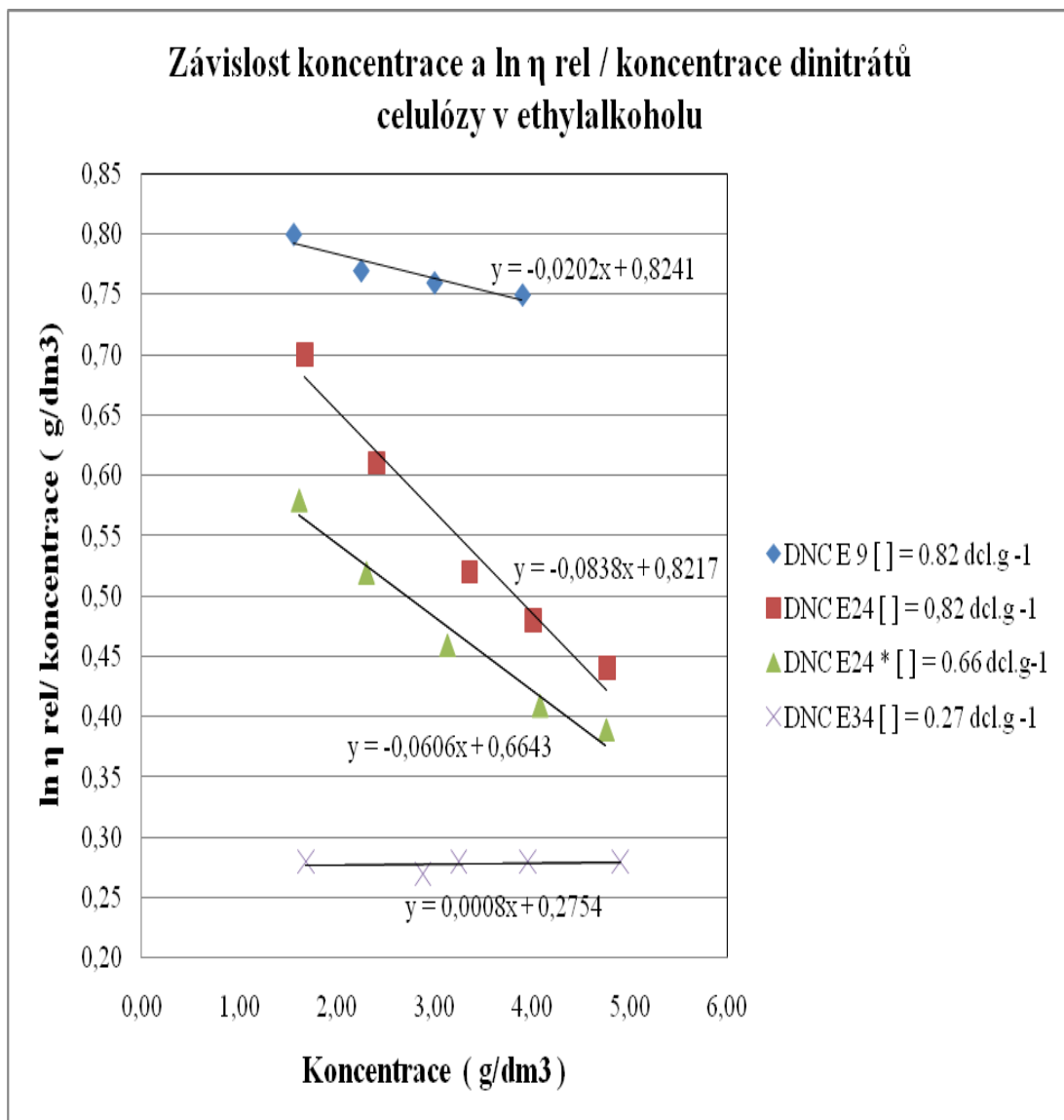
Tab. 4 Vypočtené hodnoty mononitrátů celulózy rozpuštěné v ethylalkoholu



Obr. 37 Grafická závislost koncentrace a $\ln \eta_{rel}$ / koncentrace MNC v etylalkoholu

DNC E 9 v ethylalkoholu							
vzorek	Hustota (g/cm ³)	Koncentrace (g/dl)	viskozitní číslo (dcl.g ⁻¹)	relativní viskozita	ln (rel viskozita) / koncentrace	limitní viskozitní číslo(dcl.g ⁻¹)	Hugginsova konst.
1.1.	0,807	3,90	7,41	36,40	0,75	0,82	0,029
1.2.	0,798	3,00	5,14	21,60	0,76		
1.3.	0,804	2,25	3,46	12,60	0,77		
1.4.	0,814	1,56	2,45	6,90	0,80		
1.5.	0,531	0,86	1,47	3,46	0,74		
DNC E24 v ethylakoholu							
vzorek	Hustota (g/cm ³)	Koncentrace (g/dl)	viskozitní číslo (dcl.g ⁻¹)	relativní viskozita	ln (rel visk) / koncentrace	limitní viskozitní číslo(dcl.g ⁻¹)	Hugginsova konst.
1.2.1.	0,815	4,77	1,52	8,20	0,44	0,82	0,124
1.2.2.	0,796	4,01	1,48	6,90	0,48		
1.2.3.	0,778	3,36	1,43	5,81	0,52		
1.2.4.	0,789	2,41	1,39	4,35	0,61		
1.2.5.	0,797	1,67	1,34	3,23	0,70		
DNC E 24 * v ethylakoholu							
vzorek	Hustota (g/cm ³)	Koncentrace (g/dl)	viskozitní číslo (dcl.g ⁻¹)	relativní viskozita	ln (rel viskozita) / koncentrace	limitní viskozitní číslo(dcl.g ⁻¹)	Hugginsova konst.
1.4.1.	0,810	4,76	1,14	6,42	0,39	0,66	0,137
1.4.2.	0,797	4,08	1,10	5,49	0,41		
1.4.3.	0,805	3,13	1,06	4,32	0,46		
1.4.4.	0,788	2,30	1,01	3,32	0,52		
1.4.5.	0,774	1,61	0,97	2,57	0,58		
DNC E 34 v ethylalkoholu							
vzorek	Hustota (g/cm ³)	Koncentrace (g/dl)	viskozitní číslo (dcl.g ⁻¹)	relativní viskozita	ln (rel viskozita) / koncentrace	limitní viskozitní číslo(dcl.g ⁻¹)	Hugginsova konst.
1.3.1.	0,806	4,91	0,59	3,90	0,28	0,27	0,011
1.3.2.	0,787	3,96	0,52	3,05	0,28		
1.3.3.	0,811	3,25	0,46	2,49	0,28		
1.3.4.	0,815	2,88	0,41	2,17	0,27		
1.3.5.	0,778	1,68	0,36	1,60	0,28		
průměr	0,79	3,02	1,74	7,24	0,52	0,64	0,075
smodch	0,06	1,17	1,71	8,02	0,18	0,21	0,055

Tab. 5 Vypočtené hodnoty dinitrátů celulózy rozpuštěné v ethylalkoholu



Obr. 38 Grafická závislost koncentrace a $\ln \eta_{rel}$ / koncentrace DNC v etylalkoholu

4.3 Stanovení rychlosti odpařování roztoků MNC a DNC rozpuštěných v acetonu a etylalkoholu

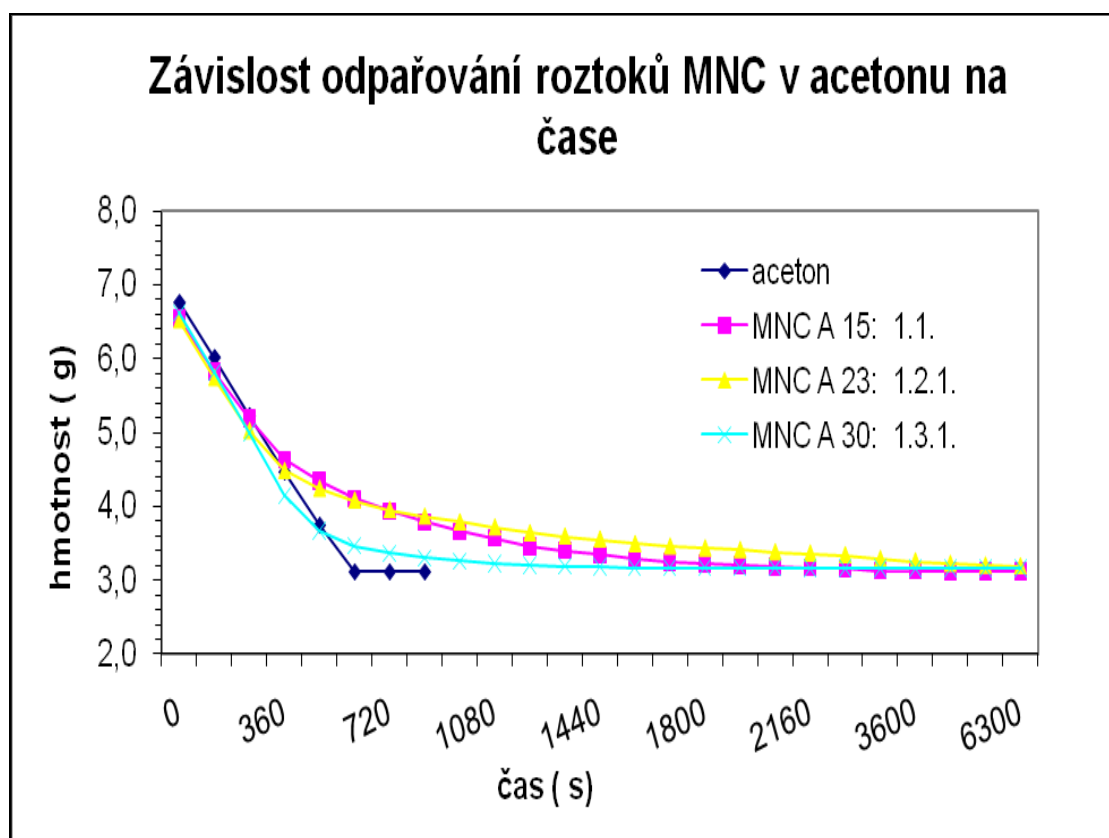
Rychlost odpařování mononitrátů a dinitrátů celulózy byla stanovena u vybraných roztoků MNC a DNC rozpuštěných v acetonu a ethylalkoholu a dále byl odpařován i samotný aceton a etylalkohol ve statickém experimentálním uspořádání. Vzhledem k velkému objemu v prostoru odpařování nebyla nutná korekce na vlastní tenzi par.

Objem 5 ml každého vzorku mimo roztoky DNC rozpuštěných v acetonu kde byl objem z důvodu malého množství roztoku jen 3 ml a samotného rozpouštědla jsme převedli do polyethylenových Petriho misek, zvažili na váhách s přesností na čtyři desetinná místa před sušením, dále během sušení a na konci po 105 minutách kdy už se hmotnost roztoků neměnila tudíž jsme usoudili že je polymerní film dostatečně vysušen. Bylo tedy postupováno metodou přerušovaného experimentu. Výsledky měření jsou znázorněny v následujících tabulkách a grafech.

Odpařování bylo prováděno v sušárně při teplotě 60°C po dobu 105 minut. Z počátku odpařování se roztoky MNC a DNC vážily v kratších intervalech asi po 2 minutách sušení a postupně jsme čas prodlužovali až k již zmíněným 105 minutám.

Vzorek	Koncentrace polymerního vzorku (g/dm ³)	Počáteční hmotnost (g)	Konečná hmotnost (g)
MNC A 15	6,02	7,1231	4,4762
MNC A 23	6,00	6,6322	3,1999
MNC A 30	6,26	7,6190	3,1644

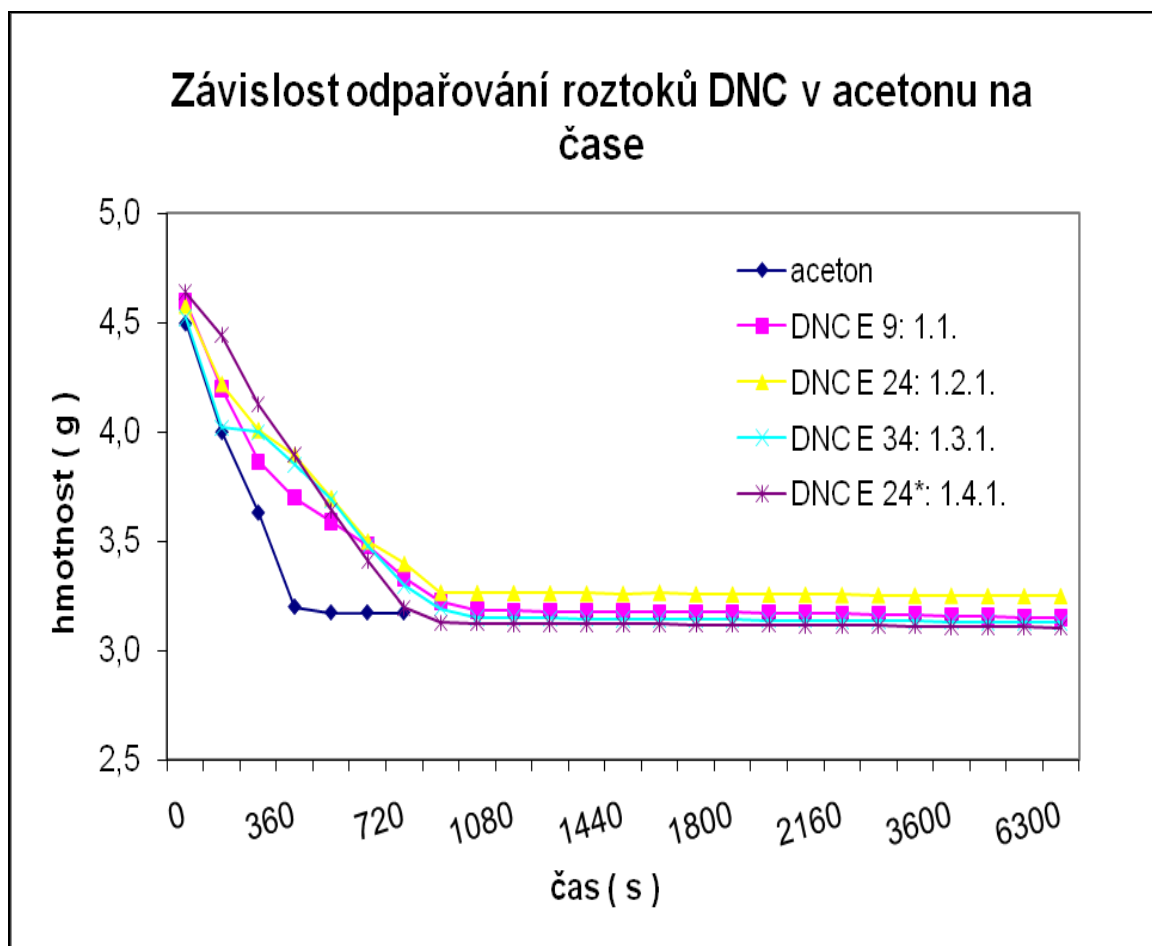
Tab. 6 Naměřené hodnoty roztoků MNC rozpuštěných v acetonu pro zjištění rychlosti odpařování daných roztoků



Obr. 39 Grafická závislost odpařování roztoků MNC rozpuštěných v acetonu

vzorek	Koncentrace polymerního vzorku g/dm ³	Počáteční hmotnost (g)	Konečná hmotnost (g)
DNC E9	4,04	4,5986	3,1512
DNC E24	4,01	4,5800	3,2516
DNC E24*	3,99	4,6395	3,1065
DNC E34	3,95	4,5228	3,1284

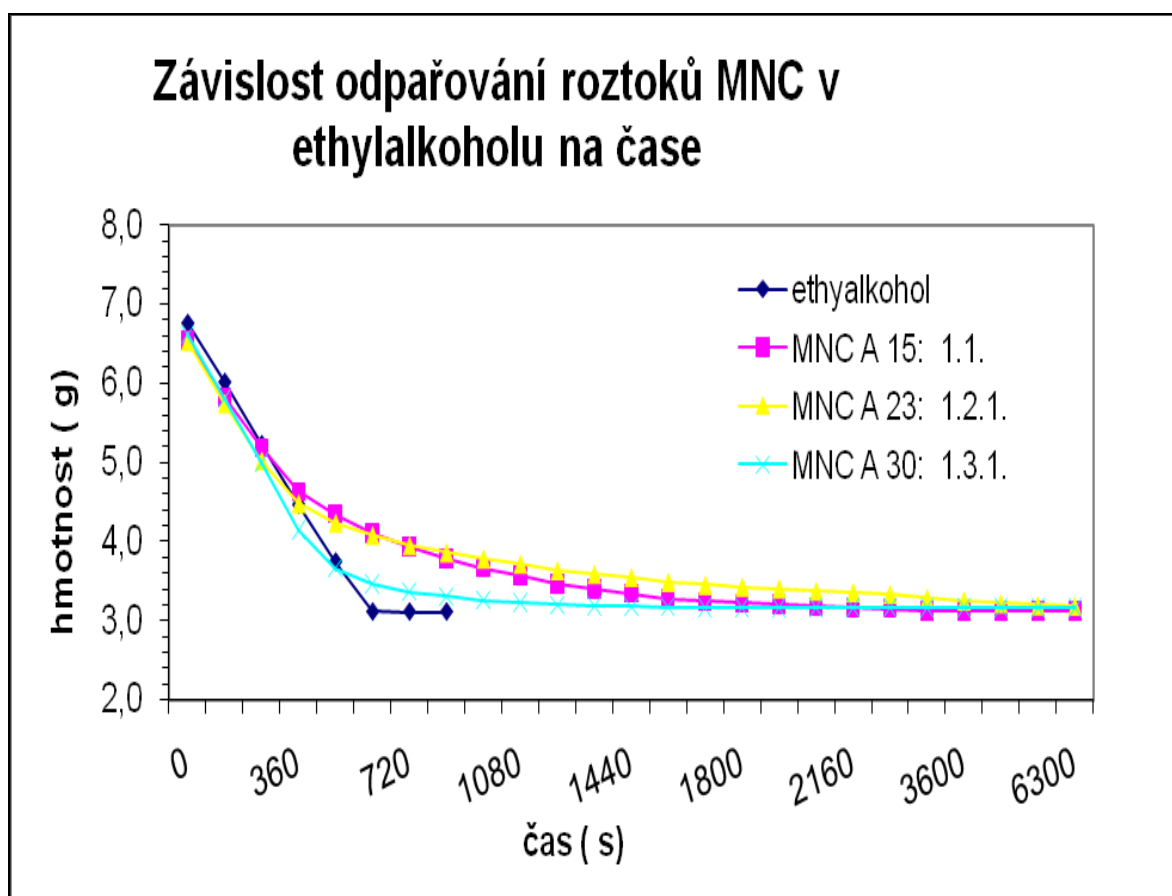
Tab. 7 Naměřené hodnoty roztoků DNC rozpuštěných v acetonu pro zjištění rychlosti odpařování daných roztoků



Obr. 40 Závislost odpařování roztoků DNC rozpuštěných v acetonu

vzorek	Koncentrace polymerního vzorku g/dm ³	Počáteční hmotnost (g)	Konečná hmotnost (g)
MNC A 15	5,31	6,5400	3,1225
MNC A 23	5,07	6,5322	3,1889
MNC A 30	4,74	6,6190	3,1645

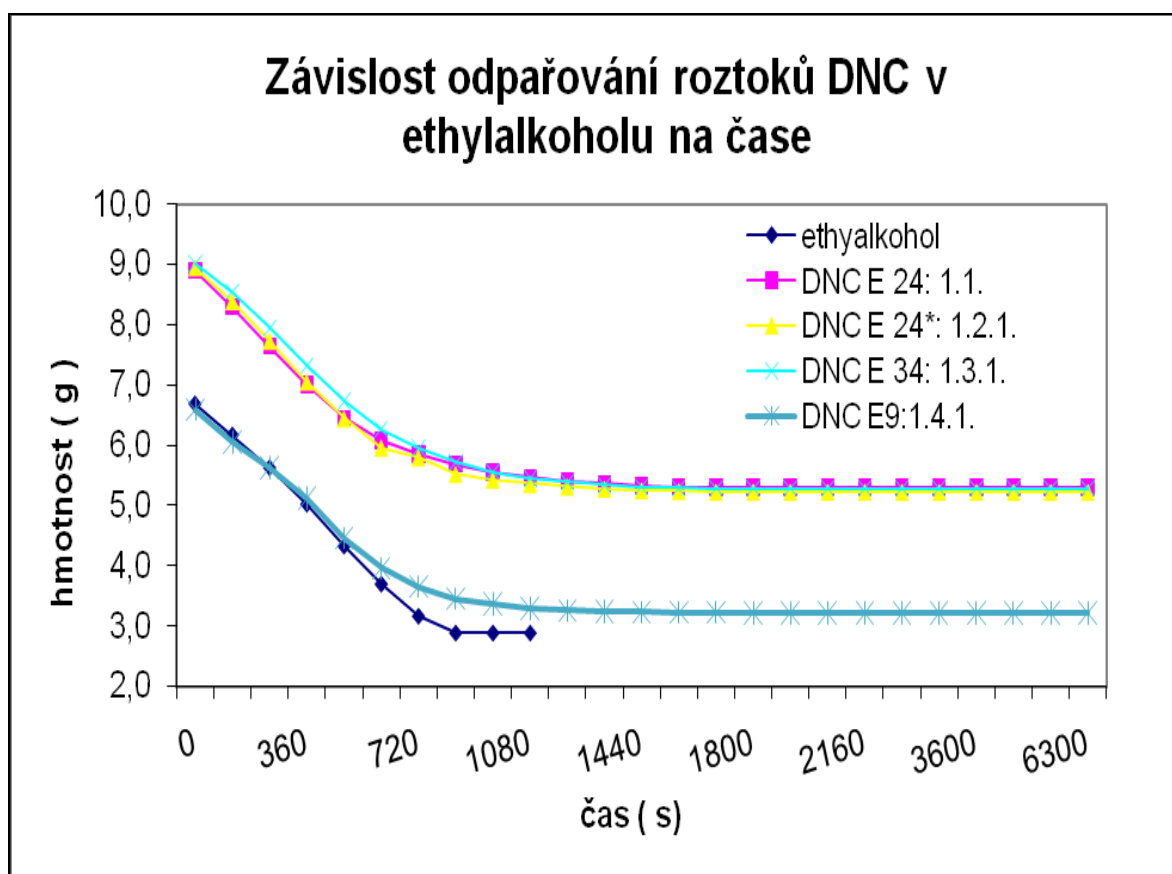
Tab. 8 Naměřené hodnoty roztoků MNC rozpuštěných v ethylalkoholu pro zjištění rychlosti odpařování daných roztoků



Obr. 41 Závislost odpařování roztoků MNC rozpuštěných v ethylalkoholu

vzorek	Koncentrace polymerního vzorku g/dm ³	Počáteční hmotnost (g)	Konečná hmotnost (g)
DNC E9	3,90	6,5913	3,2210
DNC E24	4,77	8,8976	5,2946
DNC E24*	4,76	8,9471	5,2270
DNC E34	4,91	9,0166	5,2799

Tab. 9 Naměřené hodnoty roztoků DNC rozpuštěných v ethylalkoholu pro zjištění rychlosti odpařování daných roztoků



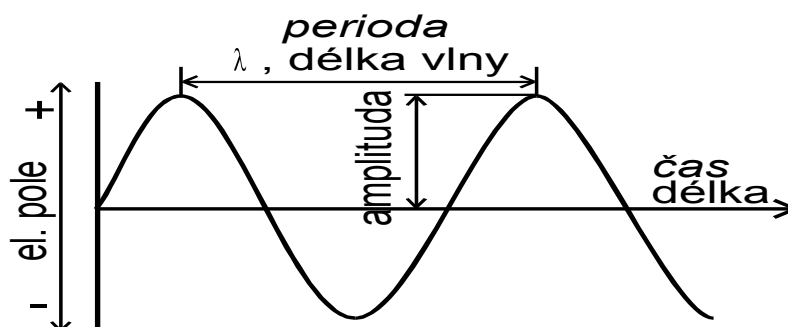
Obr. 42 Grafická závislost odpařování roztoků DNC rozpuštěných v ethylalkoholu

4.4 UV - VIS spektroskopie

Metody absorpční UV – VIS spektroskopie jsou založeny na zkoumání interakcí látky s elektromagnetickým zářením v oboru energií $150 - 650 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Při absorpci elektromagnetického záření se zářivá energie fotonů spotřebuje na excitaci valenčních elektronů atomů vázaných v molekule. Poloha absorpčního signálu je charakterizována vlnovou délkou λ (nm) absorbovaného záření. Mezi vlnovou délkou a energií absorbovaného elektromagnetického záření platí vztah :

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

Kde : ΔE je energie, kterou molekula nebo atom přijme při přechodu ze základního stavu do excitovaného stavu, h je Planckova konstanta ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$), ν je frekvence dopadajícího záření, c je rychlost světla ($3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$), E_1 , E_2 jsou hodnoty energií jednotlivých energetických hladin.



Obr. 43 Základní parametry elektromagnetického záření[23]

Intenzitu absorpce lze charakterizovat propustností tedy transmitancí T , která je stanovena jako poměr zářivého toku Φ , vycházejícího z absorbujícího prostředí k původnímu dopadajícímu toku Φ_0 :

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0}$$

Jinou možností je charakterizace pomocí absorpance, pro kterou je definovaný

vztah :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{\Phi_0}{\Phi} = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

Kde : ε je molární absorpční koeficient ($\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$), c je koncentrace, l je optická tloušťka měřeného vzorku.

Elektrony, které jsou v základním stavu molekuly se mohou v prvním přiblížení rozdělit na tři základní typy :

- Vnitřní elektrony – které se nacházejí na podvalenčních hladinách atomů molekuly, mají malý vliv na chemickou vazbu a mohou se považovat za elektrony na stabilních atomových orbitalech atomů.
- Elektrony valenčních hladin atomů – mohou se nacházet na molekulových orbitalech delokalizovaných přes více atomů molekuly. Tyto elektrony se podílejí na tvorbě chemických vazeb. Nazývají se tzv. π a σ elektrony.
- Elektrony valenčních hladin atomů – které mohou vytvářet v molekule volné elektronové páry (n – elektrony), umístěny na molekulových orbitalech lokalizovaných na jednotlivých heteroatomech molekuly (nevazebné elektrony organických molekul).

Systém σ, π a n molekulových orbitalů organických sloučenin jsou dále doplněny o další nevazebné σ^* , π^* molekulové orbitály, které jsou v základním stavu neobsazené.

Elektronová absorpční spektra organických látek se na základě elektronových přechodů dají klasifikovat :

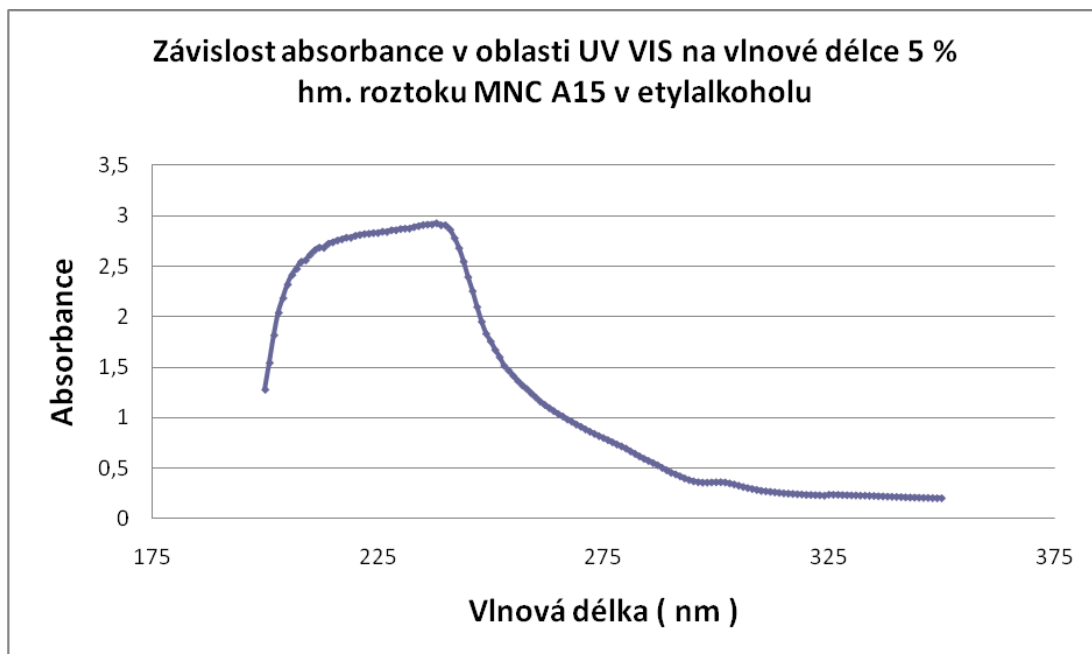
- $\sigma \rightarrow \sigma^*$ **přechody** mezi vazebnými a antivazebnými molekulovými orbitály, tyto přechody jsou poměrně intenzivní a nacházejí se ve vakuové oblasti délek 120 – 200 nm. Jsou to jediné přechody u molekul bez dvojných vazeb a volných elektronových párů

- $\pi \rightarrow \pi^*$ **přechody**, které jsou taktéž poměrně intenzivní a nacházejí se v UV oblasti. Tyto přechody jsou charakteristické vysokou hodnotou molárního absorpčního koeficientu (řádově $1 \cdot 10^2 - 10^4 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$).
- $n \rightarrow \sigma^*$ **přechody** (daleká UV oblast) a $n \rightarrow \pi^*$ **přechody** (blízká UV a viditelná oblast). Intenzita záření při těchto přechodech je nízká, obvykle se ϵ nachází v rozmezí $10 - 100 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. První typ přechodu je pozorován u nasycených sloučenin s volnými elektronovými páry a druhý typ přechodu se objevuje u nenasyčených sloučenin s volnými elektronovými páry.
- Přechody spojené s přechodem elektronu na hladinu s vyšším kvantovým číslem, jsou to tzv. **Rydbergovy přechody**, které se nacházejí v daleké UV oblasti.
- **CT – přechody** (tzv. charge transfer přechody) neboli přechody s přenosem náboje, u kterých je přenos náboje uskutečněn mezi donorní a akceptorní molekulou, leží obvykle v blízké a viditelné UV oblasti.

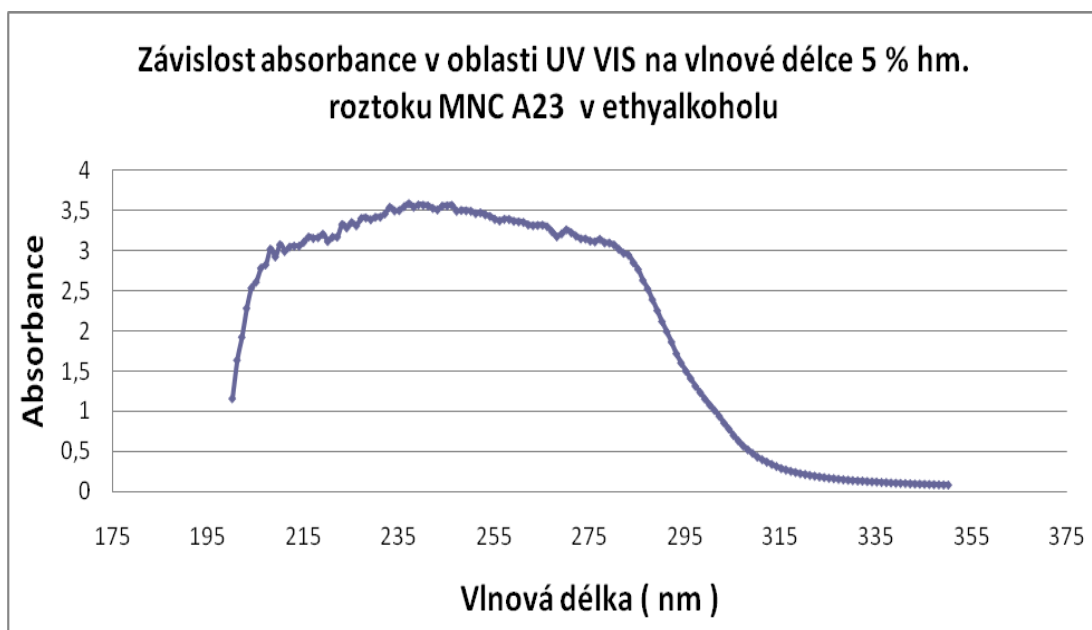


Obr. 44 Schéma UV VIS spektrometru[24]

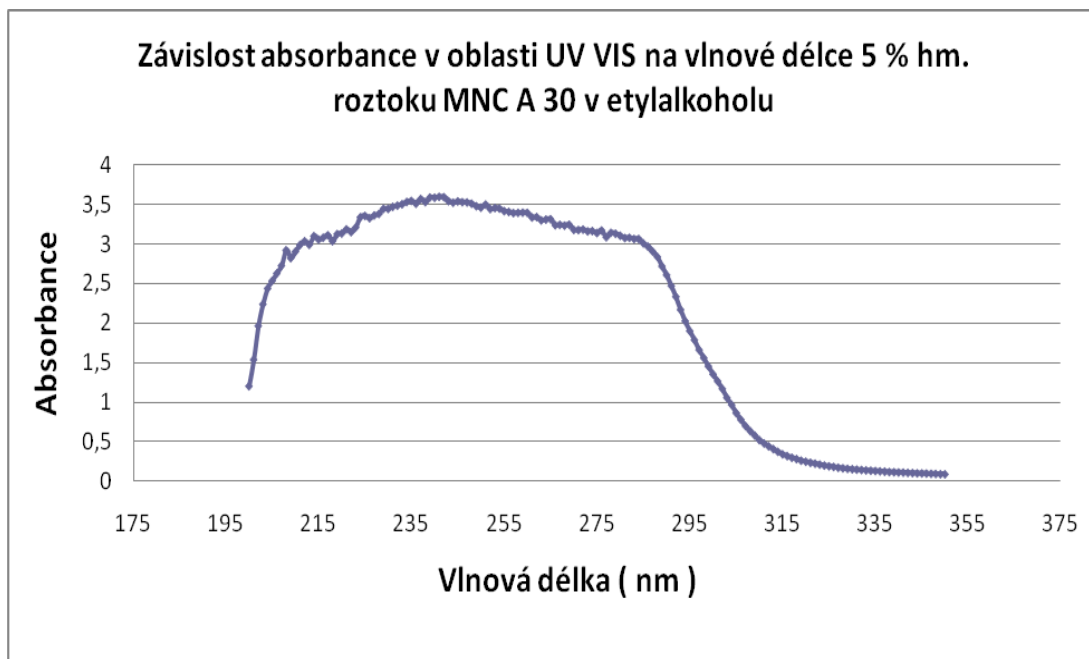
- **Naměřené hodnoty UV – VIS spektroskopie roztoků MNC a DNC rozpuštěných v ethylalkoholu**



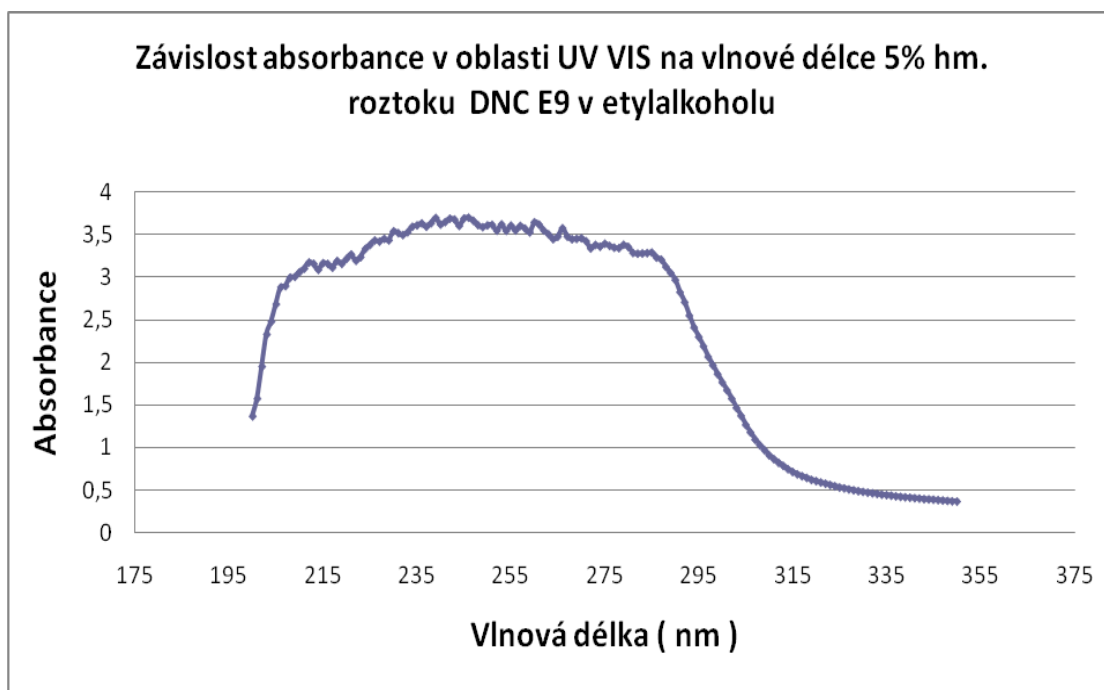
Obr. 45 Měření UV – VIS roztoku MNC A15 rozpuštěného v etylalkoholu



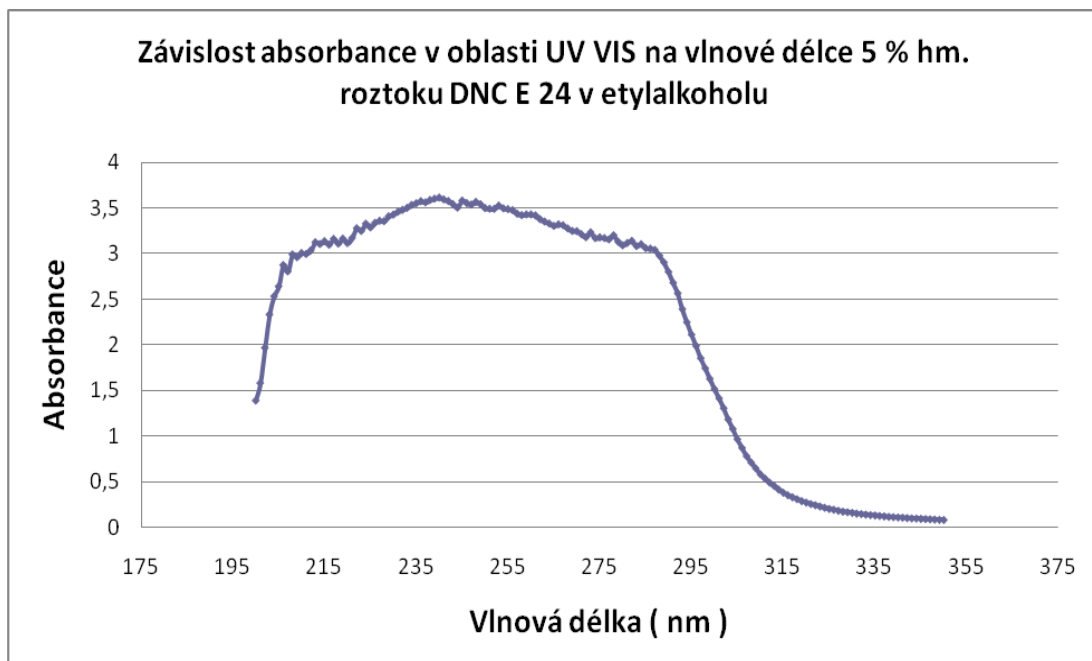
Obr. 46 Měření UV – VIS roztoku MNC A23 rozpuštěného v etylalkoholu



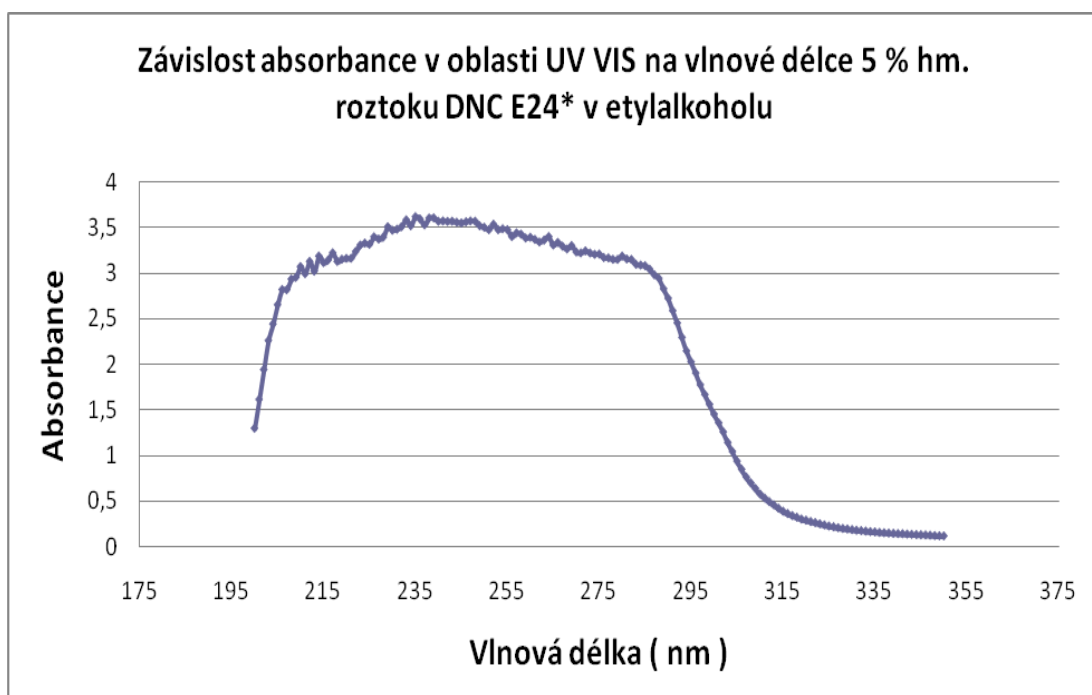
Obr. 47 Měření UV – VIS roztoku MNC A30 rozpuštěného v etylalkoholu



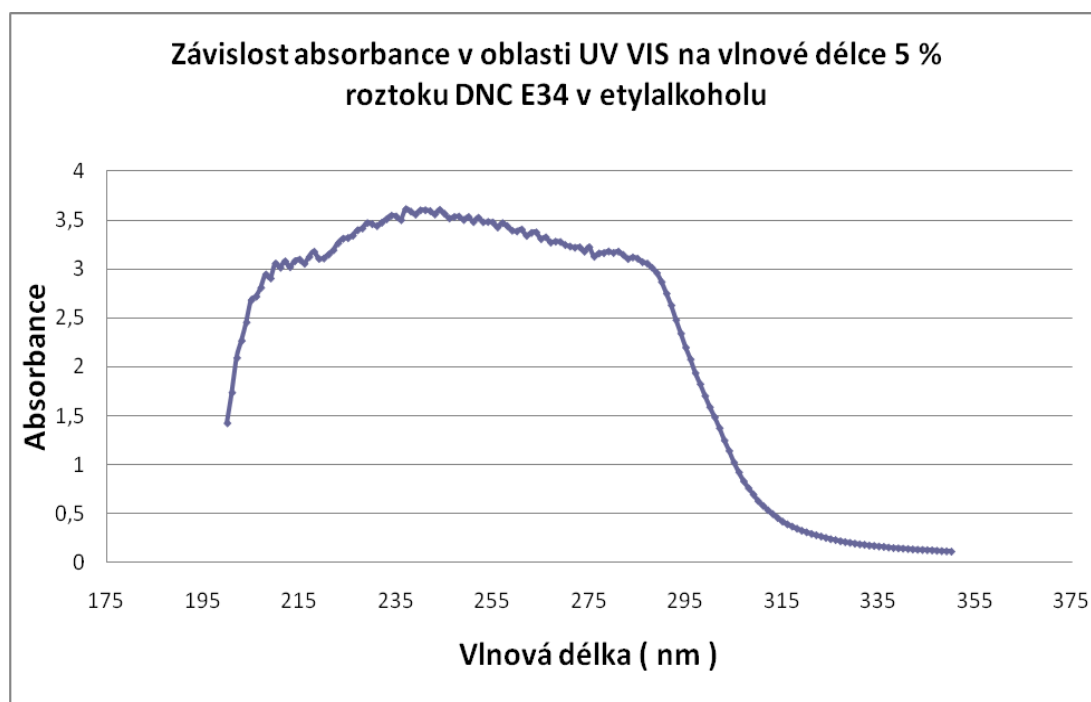
Obr. 48 Měření UV – VIS roztoku DNC E9 rozpuštěného v etylalkoholu



Obr. 49 Měření UV – VIS roztoku DNC E24 rozpuštěného v etylalkoholu



Obr. 50 Měření UV – VIS roztoku DNC E24 rozpuštěného v etylalkoholu*



Obr. 51 Měření UV – VIS roztoku DNC E34 rozpuštěného v etylalkoholu

4.5 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FT-IR)

Infračervená spektroskopie je analytická technika určená pro identifikaci a strukturní charakteristiku organických sloučenin a pro stanovení anorganických látek. Infračervená spektroskopie měří pohlcení infračerveného záření o různé vlnové délce analyzovaným materiálem. Infračerveným zářením je elektromagnetické záření o vlnových délkách 0,78 – 1000 nm, které odpovídá vlnočtu 12800 – 10 cm^{-1} . Celé oblast je rozdělena na blízkou oblast (13000 – 4000 cm^{-1}), střední oblast (4000 – 200 cm^{-1}) a vzdálenou infračervenou oblast (200 – 10 cm^{-1}). Nejpoužívanější oblastí je střední infračervená oblast.

Princip metody spočívá v absorpci infračerveného záření při průchodu vzorkem, kdy dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly.

Analytickým výstupem je infračervené spektrum, které je grafickým zobrazením funkční závislosti energie vyjádřené v procentech transmittance (T), či v jednotkách absorbance (A) na vlnové délce dopadajícího záření.

Transmittance (propustnost) je definována jako poměr intenzity záření, které prošlo vzorkem (I) k intenzitě záření vycházející ze zdroje (I_0). Absorbance je definována jako dekadický logaritmus $1/T$. Závislost energie na vlnové délce je logaritmická, proto se používá vlnočet, který je definován jako převrácená hodnota vlnové délky a tedy uvedená závislost energie na vlnočtu bude funkcí lineární.

Absorpční pásy, které mají vrcholy v intervalu $4000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ jsou vhodné pro identifikaci funkčních skupin (např. $-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{N}-\text{H}$, CH_3 aj.). Pásy v oblasti $1500 - 400 \text{ cm}^{-1}$ jsou nazývané oblastí „**otisku palce**“ (fingerprint region). Pomocí „Search programů“ a digitalizovaných knihoven infračervených spekter můžeme identifikovat neznámou analyzovanou látku. V současné době se objevují softwary, které umožňují simulovat infračervené spektrum organických molekul.

Infračervená spektroskopie se používána k identifikaci chemické struktury látek již od 30. let 20. století, ovšem spektrometry pracující na principu rozkladu světla (disperzní spektrometry) neumožňovaly analýzu silně absorbujících matric. Analýza pevných vzorků byla omezena na práškové materiály, které byly měřeny ve formě směsi s halogenidy alkalických kovů lisované do tenkých tablet, nebo metodou kapilární vrstvy, suspenze prášku v lehkém alifatickém oleji mezi okénky z monokrystalů halogenidů alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin. Kapalné i plynné vzorky bylo možno měřit v zásadě bez omezení. S rozvojem výpočetní techniky v 80. letech 20. století došlo k rozšíření infračervených spektrometrů s Fourierovou transformací (FTIR spektrometry). Jedná se o přístroje pracující na principu interference spektra, které na rozdíl od disperzních přístrojů měří interferogram modulovaného svazku záření po průchodu vzorkem. Tyto přístroje vyžadují matematickou metodu Fourierovy transformace, abychom získali klasický spektrální záznam. FTIR spektrometry vykazují řadu výhod. Při měření dopadá na detektor vždy celý svazek záření. Takové uspořádání umožňuje i experimenty, při nichž dochází k velkým energetickým ztrátám, tj. měření silně absorbujících vzorků nebo měření s nastavci pro analýzu pevných či kapalných vzorků v odraženém světle - reflektanční infračervená spektroskopie. Rozvoj FTIR spektrometrie umožnil i rozvoj infračervené mikroskopie.

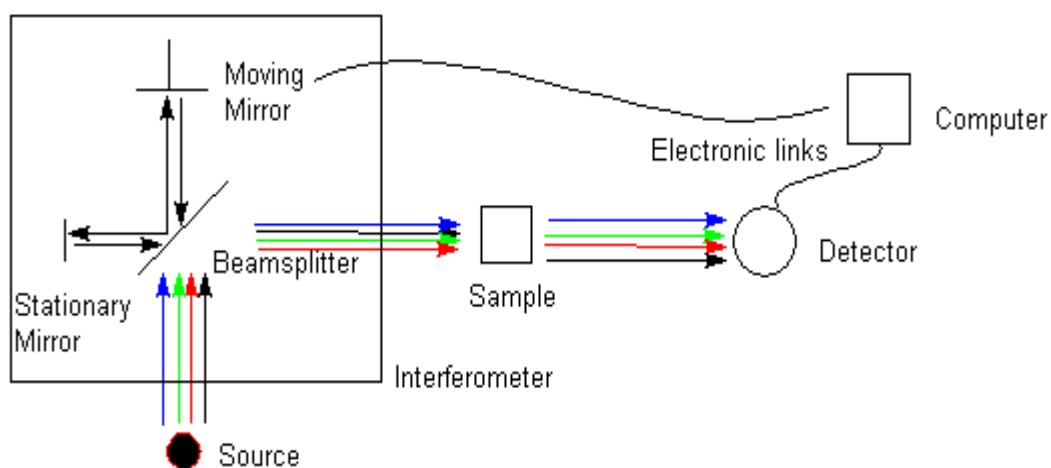
- **Příprava vzorků pro FT – IR**

Pevné vzorky

Vzorky rozpustné v používaných rozpouštědlech (CHCl_3 , CCl_4) jsou měřeny ve formě v běžných kyvetách určených pro kapalně vzorky.

V našem případě jsme si připravili tenký film vzorků, jeho rozpuštěním v určitém rozpouštědle v našem případě acetonu a následně pak i v ethylalkoholu, které jsme nechali odpařit a poté změřili infračervené spektrum vzorku.

Pevné vzorky mohou mít také podobu homogenního prášku, tento prášek je semlet v malém vibračním mlýnku. Homogenní prášek se následně slisuje do tenké tablety, kterou lze pak analyzovat



Obr. 52 Schéma FTIR spektrometru[25]

Stationary Mirror – pevné zrcadlo,

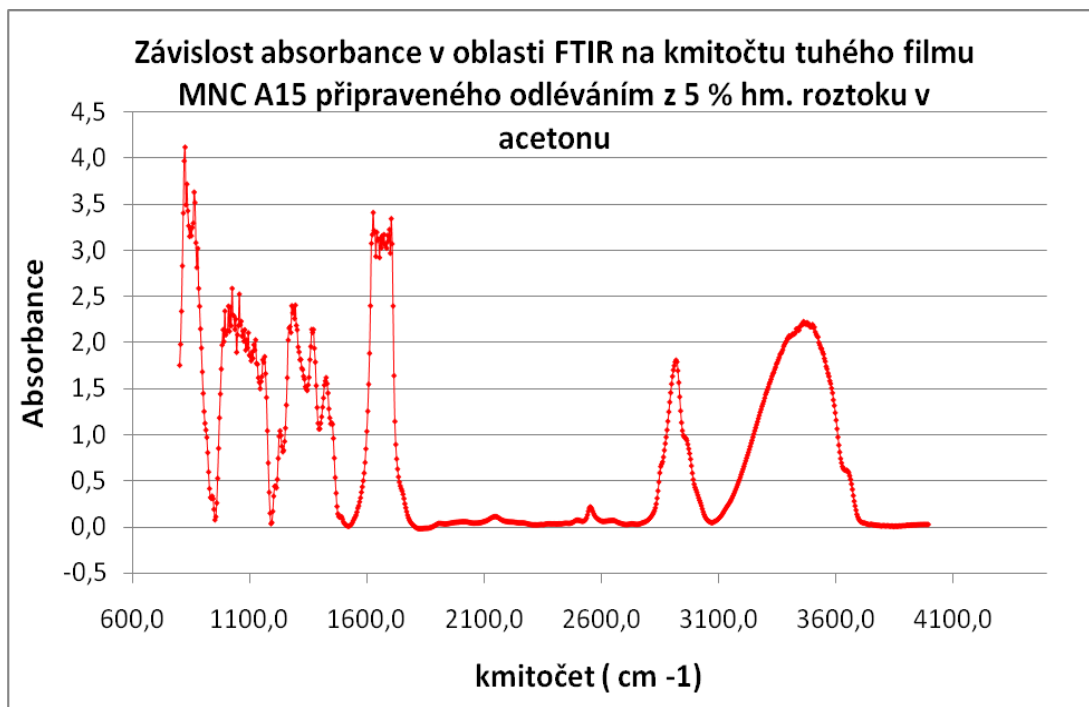
Moving Mirror – pohyblivé zrcadlo,

Beamsplitter – polopropustné zrcadlo (dělič paprsků)

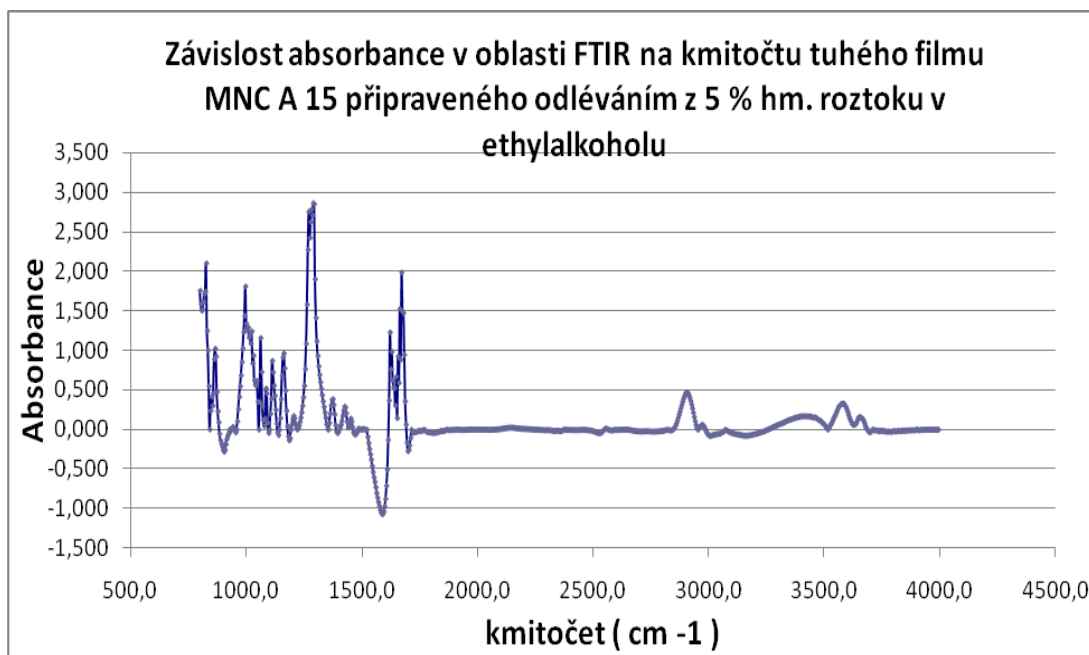
Source – zdroj,

Sample – vzorek.

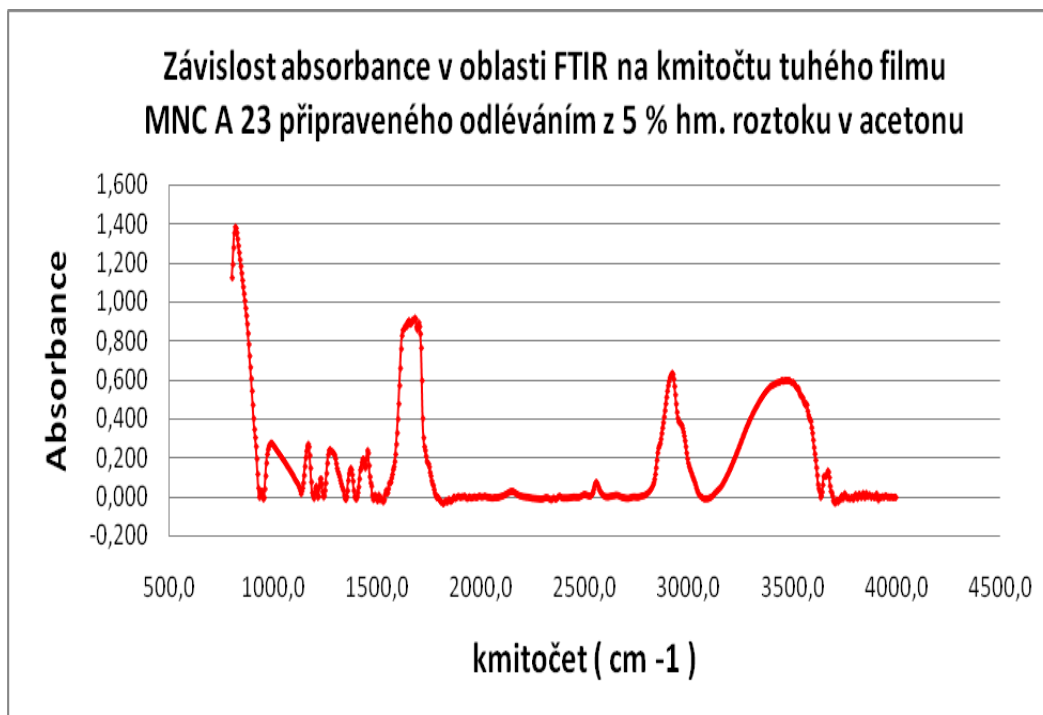
4.5.5 Naměřené hodnoty FT – IR spektroskopie roztoků MNC a DNC rozpuštěných v acetonu a ethylalkoholu



Obr. 53 Měření FT –IR tuhého filmu MNC A15 rozpuštěného v acetonu



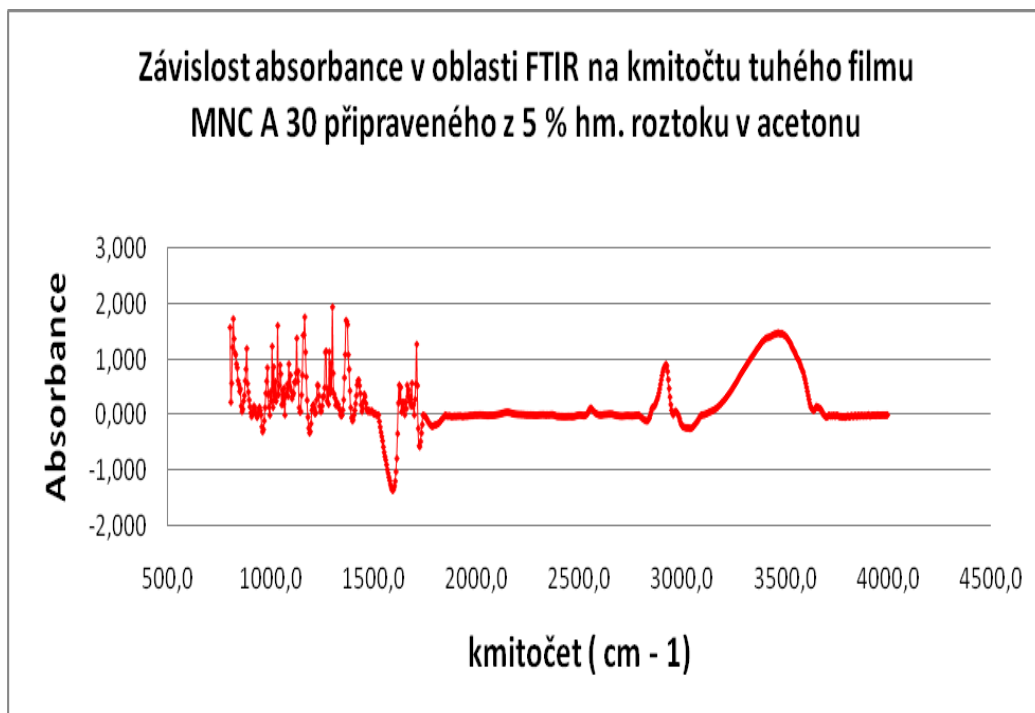
Obr. 54 Měření FT –IR tuhého filmu MNC A15 rozpuštěného v etylalkoholu



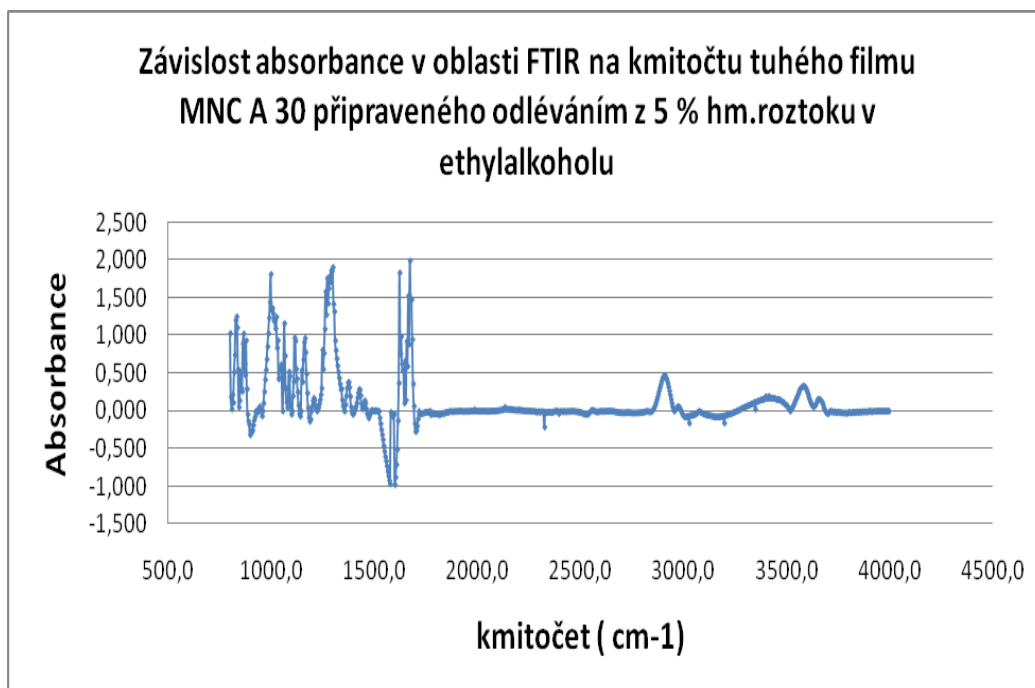
Obr. 55 Měření FT–IR tuhého filmu MNC A23 rozpuštěného v acetonu



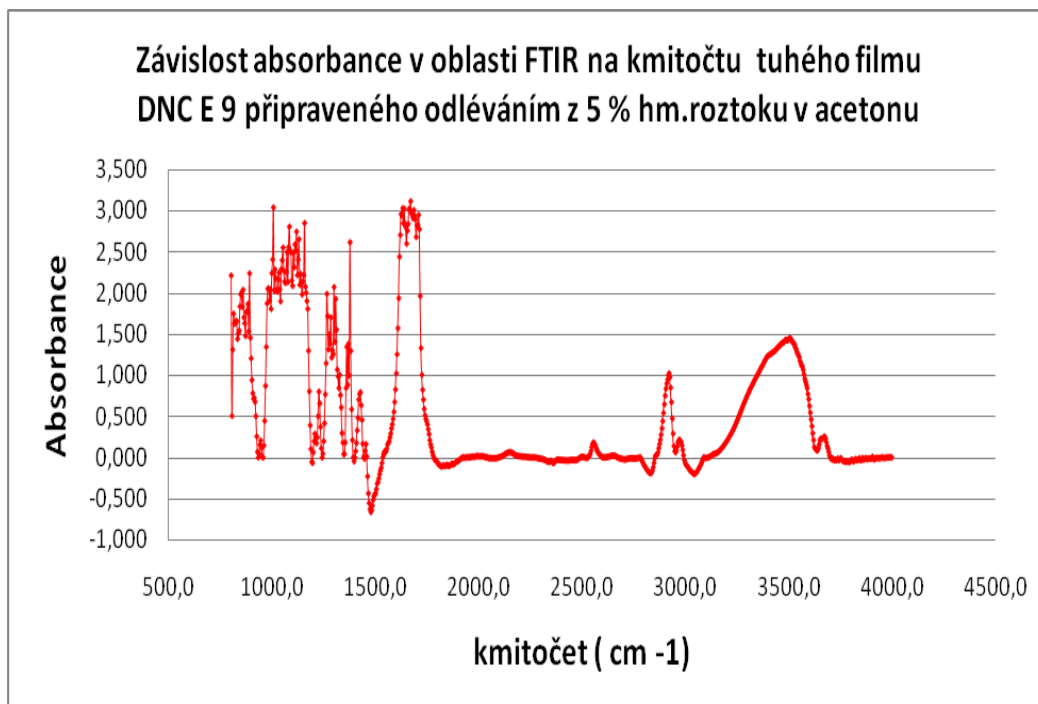
Obr. 56 Měření FT–IR tuhého filmu MNC A23 rozpuštěného v etylalkoholu



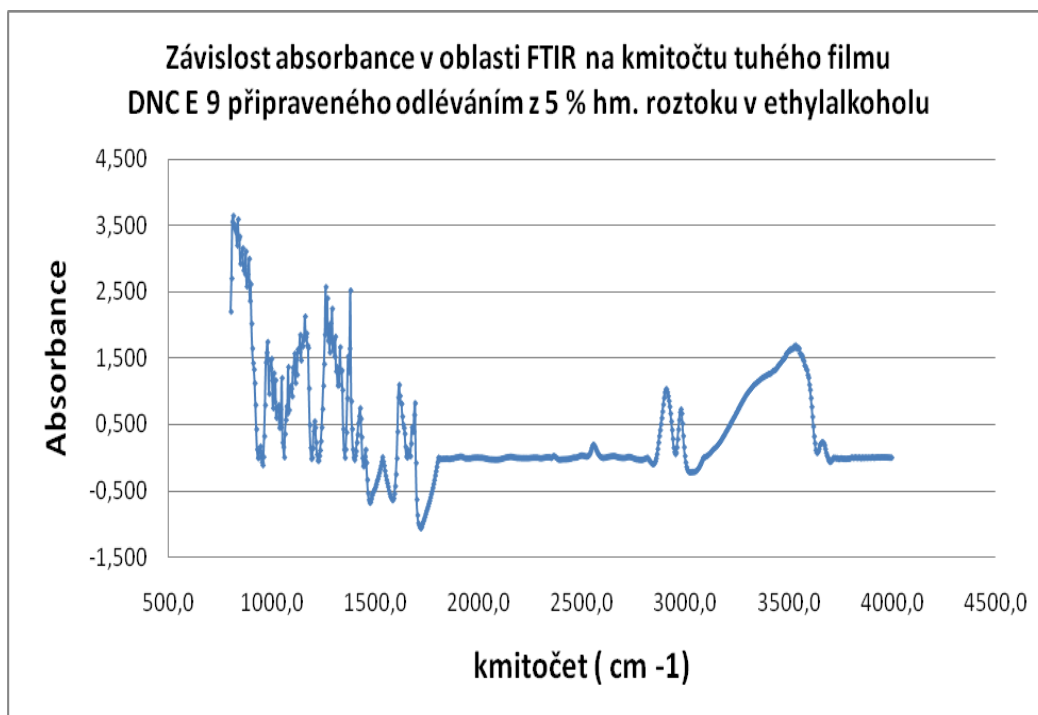
Obr. 57 Měření FT–IR tuhého filmu MNC A30 rozpuštěného v acetonu



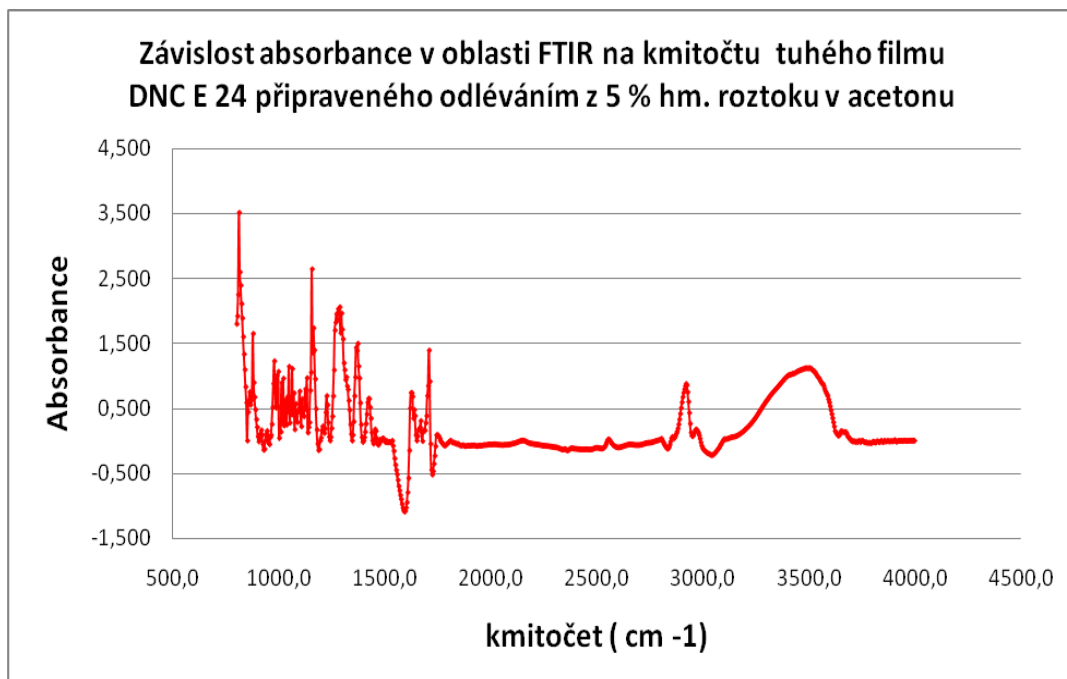
Obr. 58 Měření FT–IR tuhého filmu MNC A30 rozpuštěného v etylalkoholu



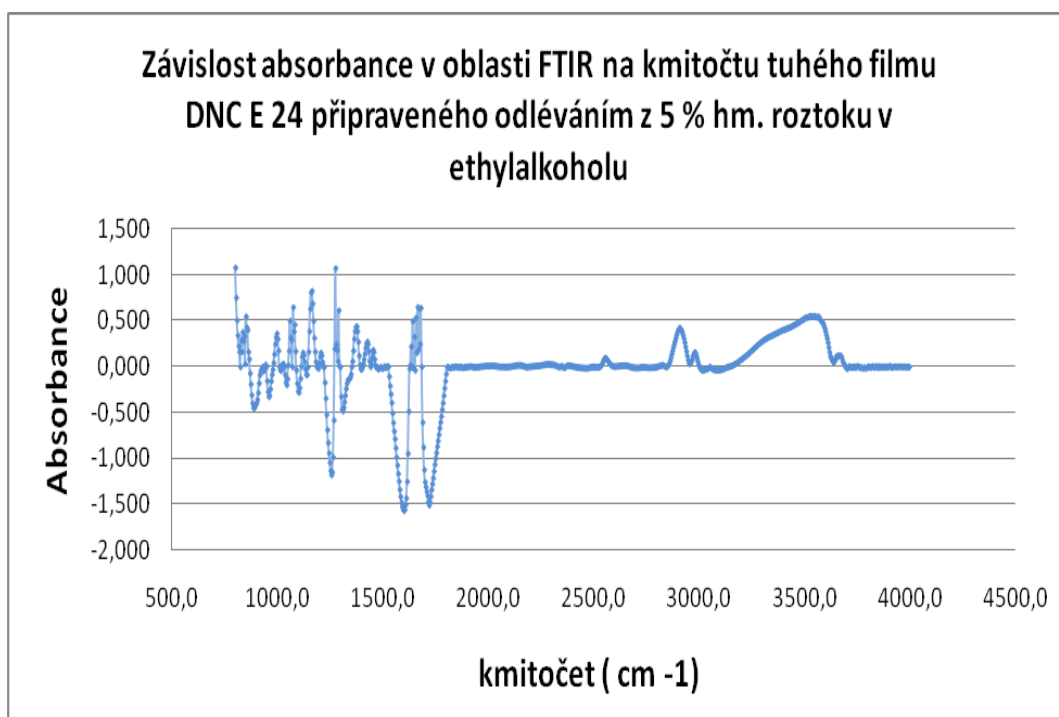
Obr. 59 Měření FT –IR tuhého filmu DNC E9 rozpuštěného v acetonu



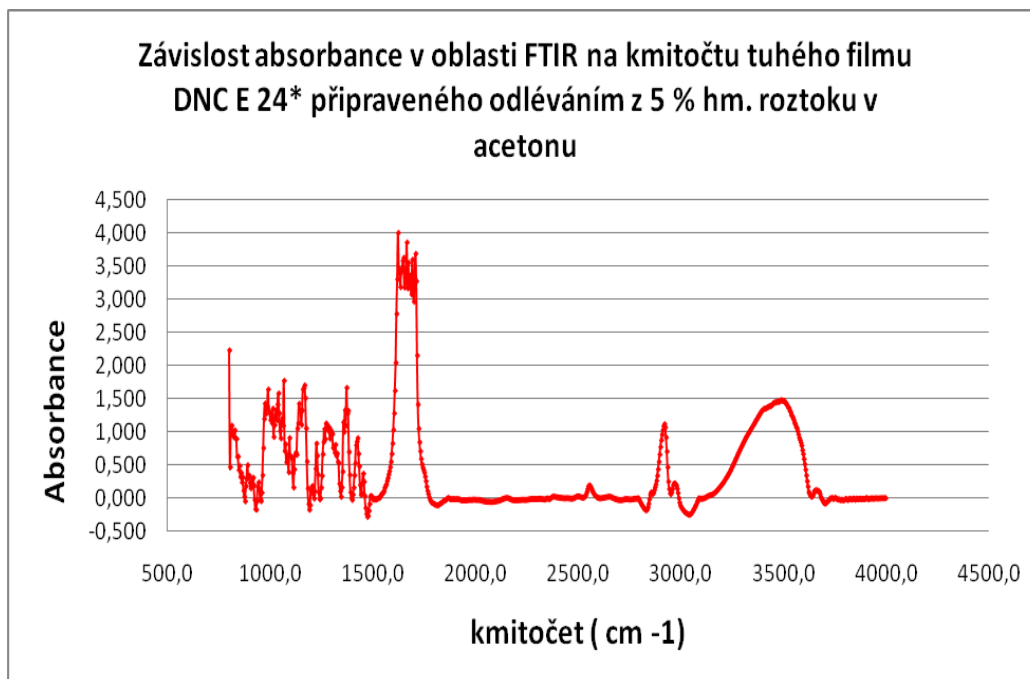
Obr. 60 Měření FT –IR tuhého filmu DNC E9 rozpuštěného v etylalkoholu



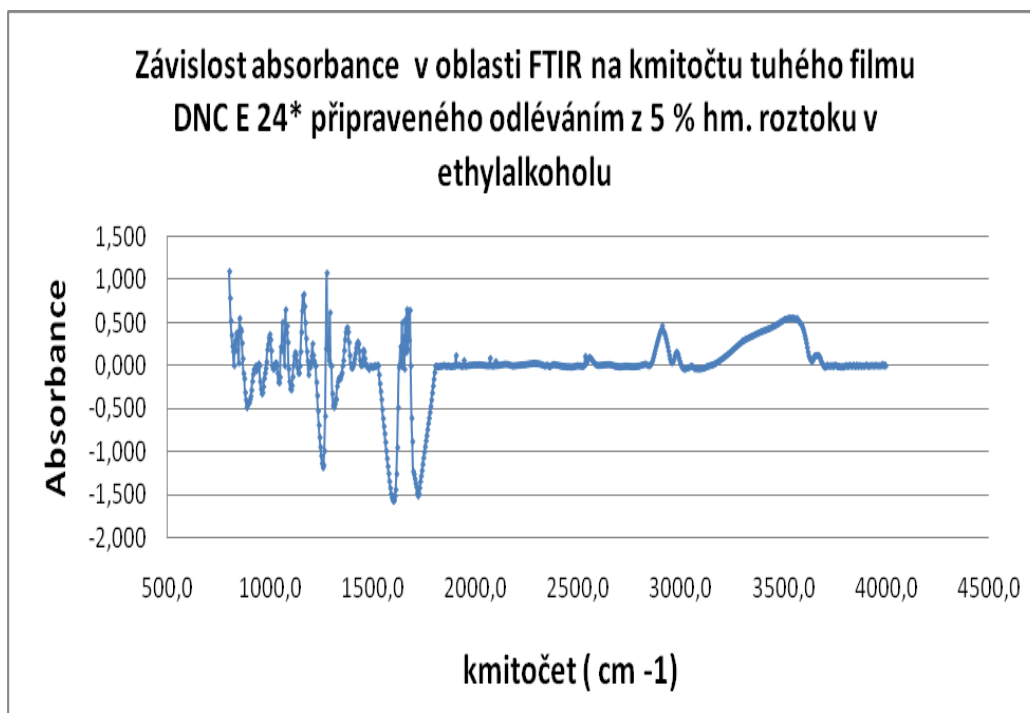
Obr. 61 Měření FT-IR tuhého filmu DNC E24 rozpuštěného v acetonu



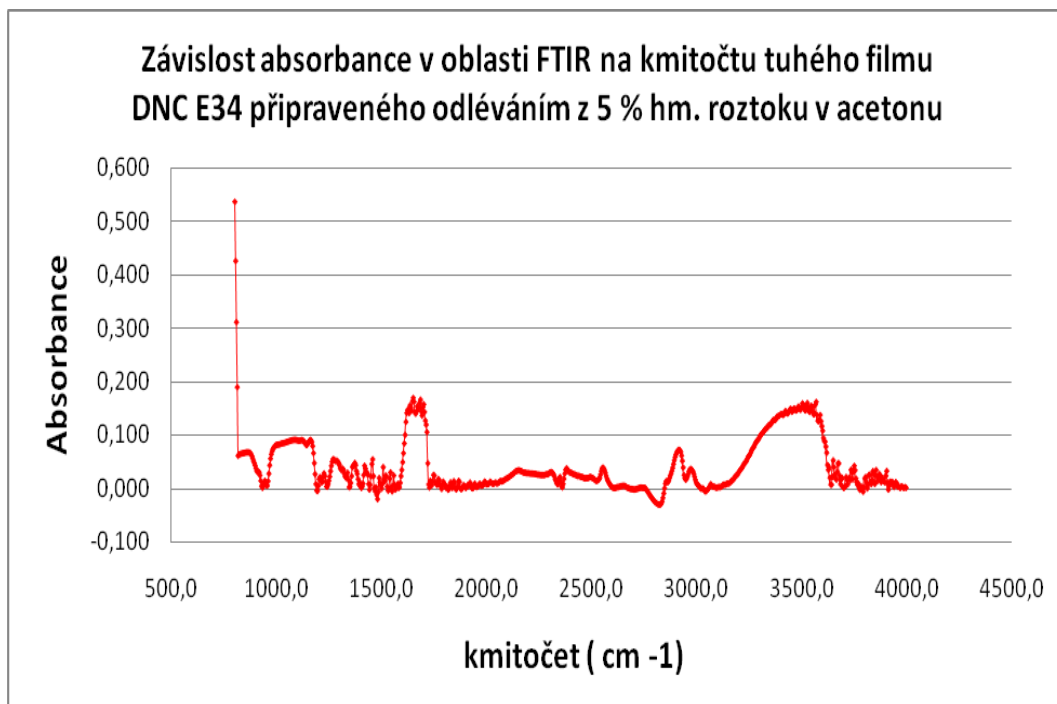
Obr. 62 Měření FT-IR tuhého filmu DNC E24 rozpuštěného v etylalkoholu



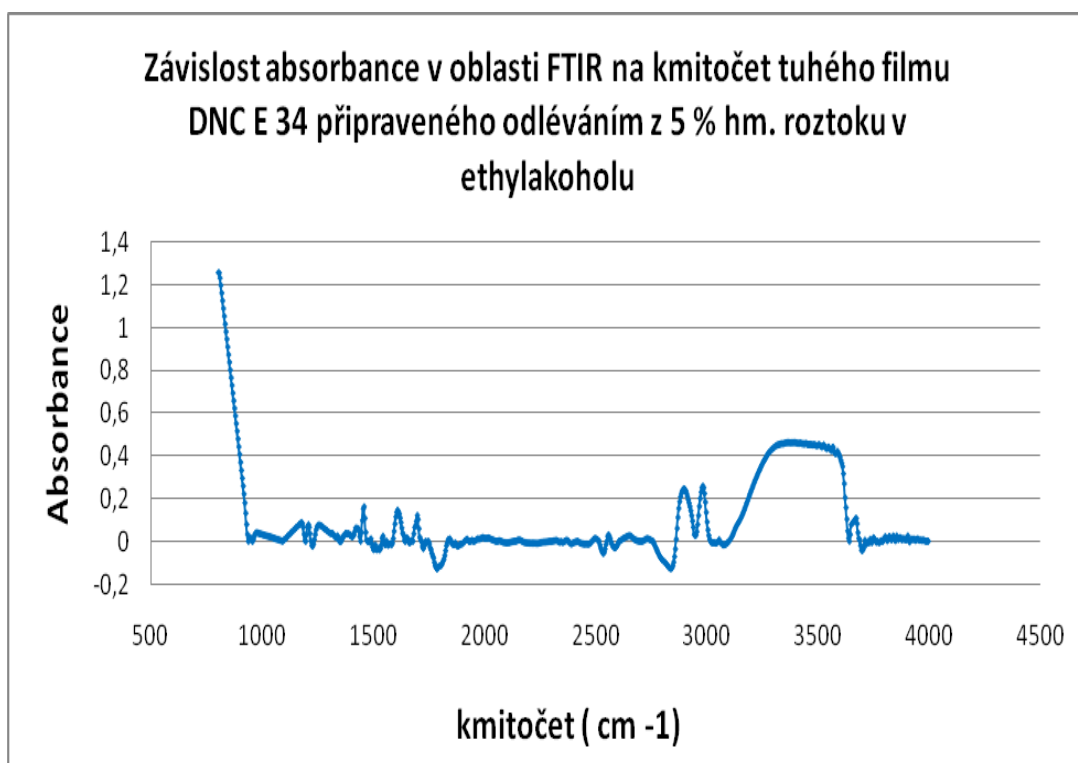
Obr. 63 Měření FT –IR tuhého filmu DNC E24 rozpuštěného v acetonu*



Obr. 64 Měření FT –IR tuhého filmu DNC E24 rozpuštěného v etylalkoholu*



Obr. 65 Měření FT–IR tuhého filmu DNC E34 rozpuštěného v acetonu



Obr. 66 Měření FT–IR tuhého filmu DNC E234 rozpuštěného v etylalkoholu

VÝSLEDKY A DISKUZE

Z výsledků viskozimetrických měření uvedených v experimentální části, obr. 35 až 38 a tabulky 2 až 5 vyplývá platnost lineární formy rovnice vyjadřující závislost $\ln \eta_{\text{spec}}/c$ jako funkce c s dobrou přesností i reprodukovatelností.

Hodnoty limitních viskozitních čísel $[\eta]$ a příslušných Hugginsových konstant pro mononitráty celulózy A15, A23, A30 a stejně tak pro dinitráty celulózy E9, E24, E24*, E34 rozpuštěné v acetonu a ethylalkoholu jsou uvedeny v tabulkách a grafech uvedených výše.

Z těchto údajů je zřejmé, že MNC A 15 má nejvyšší hodnotu molekulové hmotnosti a stejně tak i měrnou hmotnost (hustotu). Pro praktické aplikace v lakových soustavách se jeví však méně užitečným než vzorek A 23.

Pozoruhodné je vysoká hodnota A15 v ethylalkoholu svědčící o vyšší agregaci v roztoku ethylalkoholu než při vzorku A 23, co z hlediska praktického cíle se jeví prospěšným.

Hodnoty Hugginsových konstant v roztocích MNC v ethylalkoholu oproti roztokům v acetonu indikují větší schopnost solidifikace na povrchu stěn lignocelulózových materiálů a tedy větší stabilitu v prostorách volného objemu tj. mezi lúmeny a středními lamelami a mezi středními a vnějšími stěnami sekundárních buněk.

Větší hydrofilita MNC vytváří příznivější podmínky pro vznik vodíkových vazeb mezi lamelami a penetračním roztokem NC.

Hodnoty limitních viskozitních čísel dinitrátů celulózy v acetonu a etylalkoholu se mění v širší diapazóně rozsahu než u mononitrátů celulózy.

Vysoká hodnota pro vzorek E9 v acetonu svědčí o výhodnějších termodynamických podmínkách vzájemné interakce mezi segmenty řetězové molekuly oproti alkoholickým roztokům, ve kterých delší alkylový řetězec $\text{CH}_3 - \text{CH}_2$ vytváří příhodnější „spacer“ pro oddálení glykozidických molekul a snadnější vodíkovou vazbu $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ s polysacharidem.

O této skutečnosti svědčí i strmost závislosti relativní viskozity od koncentrace.

Uvedené výsledky viskozimetrických měření budou doplněny o aplikaci aproximačních vztahů podle Floryho a Foxe, Yamakavi a Funjiho po změření číselných středů molekulových hmotností zkoumaných vzorků osmometrickou metodou. Z těchto údajů se získají také hodnoty neporušených délek řetězců a další termodynamicko-kinetické charakteristiky pohybových stavů segmentů NC.

H.S.Munro a R.D Short na základě studiu vlivu složení nitrační směsi na spektrální charakteristiky připravených nitrátů celulózy přišli k závěru, že mikro – a makroskopická struktura celulózy je příčinou neizotropního rozdělení stupně substituce podél polymerního řetězce. V důsledku toho jsou některé hydroxylové skupiny nedostupné k esterifikační reakci. Tito autoři dále uvádějí, že v důsledku reverzibility procesu nitrace celulózy s postupným časem heterofázové reakce dochází k částečnému snižování obsahu složek s vyšším stupněm substituce a tím i k určitému zrovnoměření obsahu vázaných ONO_2 skupin. Navíc změny obsahu vody v soustavě výrazně ovlivňuje hydrolytické štěpení hlavního řetězce makromolekuly. Mesogenický charakter NC molekul je také na příčině anizotropních vlastností (liotropní kapalně krystalické fáze). Neúplně substituované komerční vzorky NC se vyznačují nižším obsahem krystalických podílů.

Pro přímou aplikaci NC v soustavách povrchových laků je důležitá rychlost odpaření disperzního prostředí, tj. rozpouštědlového systému. Porovnáme – li výsledky uvedené v tabulkách 6 až 9 a obrázcích 39 až 42. Můžeme zjistit exponenciální závislost úbytku hmotnosti odpařovaného roztoku na čase v počátečním časovém rozpětí.

Přirozeně, vzhledem na nižší bod varu acetonu oproti ethylalkoholu bylo možné očekávat také podstatnou rozdílnost v čase solidifikace příslušného nitrátu celulózy na povrchu PE Petriho misky obou disperzních prostředí, tj. delší časový interval stabilizace v případě ethylalkoholu. Toto očekávání se nenaplnilo.

Vysvětlení tohoto efektu třeba hledat v rozdílnosti hodnot druhých virilálních koeficientů a hodnotách difúzních konstant penetrujících molekul rozpouštědla z vnitřního objemu vrstvy do povrchu zakoncentrovaných roztoků polymerů.

Lineární řetězce nitrátů celulózy jsou zřejmě uspořádány do specifických prostorových útvarů, přičemž prostorová disipace molekul není určena pouze geometrickým uspořádáním center z nichž vycházejí jednotlivé kovalentní vazby, tj. konfigurace molekuly.

Řetězce NC jsou lokalizovány tak, aby jejich konfigurační Gibbsova energie byla co možná nejmenší. Při hledání těchto pozicí se mohou uplatnit jak entalpické tak entropické nekovalentní interakce. Důkaz pro toto tvrzení možno najít ve snímaných FT – IR a UV – VIS spektrech, které jsou uvedeny na obrázcích 53 až 66.

V případě analýzy FT – IR spekter je zřejmá přítomnost symetrických valenčních kmitů volných OH – skupin v oblasti 3570 cm^{-1} , a symetrických valenčních kmitů OH spojených vodíkovými můstky v oblasti 3330 cm^{-1} .

Vzhledem na silný oxidační účinek kyseliny dusičné za přítomnosti kyseliny sírové nemůže překvapovat přítomnost deformačních kmitů OH vázaných karboxylových skupin v oblasti $2500\text{ až }3000\text{ cm}^{-1}$ a stejně tak valenční kmity karboxylových skupin při vlnočtu 1740 cm^{-1} .

Charakteristické antisymetrické valenční kmity N = O v nitroesterových skupinách NC jsou zřetelné při 1650 cm^{-1} , stejně jako symetrické valenční kmity N = O ve skupinách ONO_2 při 1280 cm^{-1} . Tento pás bývá nejčastěji používán pro stanovení přírůstku nitrátových esterových skupin v celulóзовých derivátech.

Souhrnně tedy v esterech kyseliny dusičné se pás antisymetrické valenční vibrace skupiny NO_2 vyskytuje v oblasti $1675\text{ až }1624\text{ cm}^{-1}$, pás symetrické valenční vibrace mezi $1301\text{ až }1268\text{ cm}^{-1}$. Oba pásy jsou velmi intenzivní. Tyto frekvence dostatečně charakterizují estery kyseliny dusičné.

Na obrázku 45 až 51 jsou uvedeny absorpční pásy chromoforů odpovídající přechodům $n - \pi^*$ volných elektronových párů na kyslíku a $\pi - \pi^*$ přechodu karboxylových skupin.

V oblasti $200\text{ až }300\text{ nm}$ přičemž s rostoucí koncentrací možno pozorovat batochromní posun pásu k vyšším vlnovým délkám.

Struktuární variabilita mononitrátů vzhledem k dinitrátům projevující se v některých mechanických vlastnostech je příčinou širších posunů.

Molová absorpance odpovídající přechodům $\pi - \pi^*$ bývá řádově vyšší oproti přechodům $n - \pi^*$. Pochopitelně pro toto studium by bylo vhodnější jiné rozpouštědlo než ethylalkohol. Z uvedených výsledků UV – VIS spekter nevyplývá žádná závislost na molekulové hmotnosti polymerů.

ZÁVĚR

Bylo vykonáno studium viskozity mononitrátů celulózy a dinitrátů celulózy v roztocích acetonu a ethylalkoholu při 25 °C na třech vzorcích mononitrátů a čtyřech vzorcích dinitrátů. Ve všech studovaných případech a koncentračních rozmezích, mezi 0,8 až 6,0 g/ dcl, byla zjištěna platnost lineární závislosti $\ln \eta_{\text{spec}} / c$ na koncentraci polymeru c a ze získané hodnoty této závislosti pro $c = 0$ a směrnice byly stanoveny : limitní viskozitní číslo $[\eta]$ a hodnota Hugginsovy konstanty k_H .

Souběžně s těmito výsledky byla vykonána příprava pro výpočet rozměrových charakteristik nitrocelulóзовých molekul.

V další části studia bylo vykonáno měření rychlosti odpařování acetonu a ethylalkoholu z roztoků MNC a DNC. Z těchto číselných údajů a jejich grafického zobrazení se zjistila exponenciální závislost úbytku hmotnosti vrstvy roztoků s časem. Formálně teplotní závislost tohoto efektu odpovídá platnosti Clausius – Clapeyronovy rovnice.

Uvedené systémy vykazují charakteristické znaky vibračně – rotačních stavů obou systémů polymerních řetězců uvedených v literatuře při analýze FT – IR spekter. Zřetelné absorpční pásy při 1650 cm^{-1} a 1280 cm^{-1} možno použít pro stanovení přírůstku nitrátových esterových skupin v celulóзовých derivátech.

Spojité absorpční pásy v oblasti 200 až 300 nm odpovídají $n - \pi^*$ a $\pi - \pi^*$ karbonylových resp. hydroxylových skupin, případně éterickému kyslíku β – glykozidické vazby.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Komárek J., Mrázek J. a Šrámek M. – Deriváty celulózy. STNL Praha 1966
- [2] Polymer science leasing centre – The Macrogalleria a Cyberwonderland of polymer Fun! <http://pslc.ws/mactest/cell.htm>
- [3] Macenková Věra- Diplomová práce, FT UTB Zlín 2005 (vedoucí práce prof. Ing. L.Lapčík, DrSc, Dr.h.c.)
- [4] <http://www.astbury.leeds.ac.uk/history/astbury18.htm>
- [5] <http://www.wikipedia-methylceluloza.cz>
- [6] <http://www.wikipedia-etylceluloza.cz>
- [7] <http://www.emulgatory.cz>
- [8] <http://www.wikipedia-nitroceluloza.cz>
- [9] http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/res_vlastnosti_papiru/teorie.htm
- [10] Lapčí L. a kol. : Celulóza a její deriváty, rukopis, monografie
- [11] http://www.megaserver.sk/vybusniny/text/doc/Nitrocelulosa_-_Pyroxylin_-_Strelna_bavlna_-_CP-1.doc
- [12] http://canov.jergym.cz/urbanski/u2/ch2a_94.htm
- [13] <http://cs.wikipedia.org/wiki/Škrob>
- [14] Hasík Petr : Reologie gelových a solových soustav přírodních polymerů a jejich modifikantů
- [15] Laboratorní cvičení z fyziky, Fakulta technologická, UTB ve Zlíně
- [16] http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/res_stanoveni_viskozity_roztoku/index.htm
- [17] http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/reopexie.html
- [18] http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/tixotropie.html
- [19] <http://kf.upce.cz/Reologie%20a%20reometrie%20kapalin.doc>
- [20] http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/pseudoplasticita.html
- [21] http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/dilatance.html
- [22] <http://www.wikipedia.cz>
- [23] <http://web.natur.cuni.cz/~opekar/analchem/anchem14a.doc>

[24] <http://www.pragolab.cz/clanky/page/5>

[25] http://webak.upce.cz/~machjar/FTIR_pro_PH.doc.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

- Nm** Nanometr je délková jednotka, jedna miliardtina metru
- Å** Ångström je délková jednotka 10^{-10} m
- Ppm** Parts per milion, je výrazem pro jednu miliontinu (celku)
- MNC** mononitrát celulózy
- DNC** dinitrát celulózy
- A15, A23, A30** označení jednotlivých druhů mononitrátů celulózy lišících se molekulovou hmotností
- E9, E24, E24*, E34** označení jednotlivých druhů dinitrátů celulózy lišících se molekulovou hmotností
- A, B** empirické konstanty
- c** koncentrace
- F** síla
- g** gravitační zrychlení
- K, a** konstanty pro dvojici polymer – rozpouštědlo
- K_H** Hugginsova konstanta
- M** molekulová hmotnost
- K, n** empirické látkové parametry, K – součinitel konzistence, n – index toku
- p** tlak
- V** objem
- T** termodynamická teplota
- t** čas
- u** rychlost
- S** plocha
- R** molární plynová konstanta ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
- η** viskozitní koeficient roztoku
- η_r** relativní viskozita

η_{sp} specifická viskozita

η_{red} redukována viskozita

η_{inh} logaritmičké viskozitní číslo

ν kinematičká viskozita

τ smykové napětí

τ_0 počáteční napětí

$\dot{\gamma}$ smyková rychlost

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1	Strukturní vzorec celulózy [2]	14
Obr. 2	Vaničková konformace α -D-glukopyranosy[22].....	15
Obr. 3	Židličková konformace α -D-glukopyranosy[22].....	15
Obr. 4	Základní krystalická jednotka celulózy,	17
Obr. 5.	Vodíkové můstky mezi makromolekulami celulózy [3].....	19
Obr. 6	Bobtnání celulózy ve vodě [3]	19
Obr. 7	Oxidační modifikace celulózy [9].....	28
Obr. 8	Hydrolyza za glykosidické vazby [9]	29
Obr. 9	Vzorec nitrocelulózy	32
Obr. 10	Rychlostní profil v proudící kapalině	40
Obr. 11	Toková a viskozitní křivka newtonské kapaliny [19].....	42
Obr. 12	Tokové křivky pseudoplastické	43
Obr. 13	Průběh viskozity pseudoplastické	43
Obr. 14	Tokové křivky dilatantní.....	44
Obr. 15	Průběh viskozity dilatantní	44
Obr. 16	Časová závislost zdánlivé	45
Obr. 17	Průběh tokové křivky pro.....	45
Obr. 18	Porovnání závislosti viskozity na čase.....	46
Obr. 19	Průběh tokové křivky pro reopetickou.....	46
Obr. 20	Ubbelohdeho viskozimetr a viskozimetr s nastavitelným tlakovým spádem	51
Obr. 21	Grafické znázornění hodnot koncentrací MNC A15 v acetonu.....	60
Obr. 22	Grafické znázornění hodnot koncentrací MNC A23 v acetonu.....	60
Obr. 23	Grafické znázornění hodnot koncentrací MNC A30 v acetonu.....	60
Obr. 24	Grafické znázornění hodnot koncentrací DNC E9 v acetonu.....	61
Obr. 25	Grafické znázornění hodnot koncentrací DNC E24 v acetonu.....	61
Obr. 26	Grafické znázornění hodnot koncentrací DNC E24* v acetonu.....	61
Obr. 27	Grafické znázornění hodnot koncentrací DNC E34 v acetonu.....	62
Obr. 28	Grafické znázornění hodnot koncentrací MNC A15 v etylalkoholu	62
Obr. 29	Grafické znázornění hodnot koncentrací MNC A15 v etylalkoholu	62
Obr. 30	Grafické znázornění hodnot koncentrací MNC A30 v etylalkoholu	63
Obr. 31	Grafické znázornění hodnot koncentrací DNC E9 v etylalkoholu	63

Obr. 32 Grafické znázornění hodnot koncentrací DNC E24 v etylalkoholu	63
Obr. 33 Grafické znázornění hodnot koncentrací DNC E24* v etylalkoholu	64
Obr. 34 Grafické znázornění hodnot koncentrací DNC E34 v etylalkoholu	64
Obr. 35 Grafická závislost koncentrace a $\ln\eta_{rel}$ / koncentrace MNC v acetonu	66
Obr. 36 Grafická závislost koncentrace a $\ln\eta_{rel}$ / koncentrace DNC v acetonu	68
Obr. 37 Grafická závislost koncentrace a $\ln\eta_{rel}$ / koncentrace MNC v etylalkoholu	70
Obr. 38 Grafická závislost koncentrace a $\ln\eta_{rel}$ / koncentrace DNC v etylalkoholu	72
Obr. 39 Grafická závislost odpařování roztoků MNC rozpuštěných v acetonu	74
Obr. 40 Závislost odpařování roztoků DNC rozpuštěných v acetonu	75
Obr. 41 Závislost odpařování roztoků MNC rozpuštěných v etylalkoholu	76
Obr. 42 Grafická závislost odpařování roztoků DNC rozpuštěných v etylalkoholu	77
Obr. 43 Základní parametry elektromagnetického záření[23]	78
Obr. 44 Schéma UV VIS spektrometru[24]	80
Obr. 45 Měření UV – VIS roztoku MNC A15 rozpuštěného v etylalkoholu	81
Obr. 46 Měření UV – VIS roztoku MNC A23 rozpuštěného v etylalkoholu	81
Obr. 47 Měření UV – VIS roztoku MNC A30 rozpuštěného v etylalkoholu	82
Obr. 48 Měření UV – VIS roztoku DNC E9 rozpuštěného v etylalkoholu	82
Obr. 49 Měření UV – VIS roztoku DNC E24 rozpuštěného v etylalkoholu	83
Obr. 50 Měření UV – VIS roztoku DNC E24* rozpuštěného v etylalkoholu	83
Obr. 51 Měření UV – VIS roztoku DNC E34 rozpuštěného v etylalkoholu	84
Obr. 52 Schéma FTIR spektrometru[25]	86
Obr. 53 Měření FT –IR tuhého filmu MNC A15 rozpuštěného v acetonu	87
Obr. 54 Měření FT –IR tuhého filmu MNC A15 rozpuštěného v etylalkoholu	87
Obr. 55 Měření FT –IR tuhého filmu MNC A23 rozpuštěného v acetonu	88
Obr. 56 Měření FT –IR tuhého filmu MNC A23 rozpuštěného v etylalkoholu	88
Obr. 57 Měření FT –IR tuhého filmu MNC A30 rozpuštěného v acetonu	89
Obr. 58 Měření FT –IR tuhého filmu MNC A30 rozpuštěného v etylalkoholu	89
Obr. 59 Měření FT –IR tuhého filmu DNC E9 rozpuštěného v acetonu	90
Obr. 60 Měření FT –IR tuhého filmu DNC E9 rozpuštěného v etylalkoholu	90
Obr. 61 Měření FT –IR tuhého filmu DNC E24 rozpuštěného v acetonu	91
Obr. 62 Měření FT –IR tuhého filmu DNC E24 rozpuštěného v etylalkoholu.....	91

Obr. 63 Měření FT –IR tuhého filmu DNC E24* rozpuštěného v acetonu	92
Obr. 64 Měření FT –IR tuhého filmu DNC E24* rozpuštěného v etylalkoholu.....	92
Obr. 65 Měření FT –IR tuhého filmu DNC E34 rozpuštěného v acetonu	93
Obr. 66 Měření FT –IR tuhého filmu DNC E234 rozpuštěného v etylalkoholu.....	93

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Základní charakteristiky acetonu a etylalkoholu	55
Tab. 2 Vypočtené hodnoty mononitrátů celulózy rozpuštěné v acetonu	65
Tab. 3 Vypočtené hodnoty dinitrátů celulózy rozpuštěné v acetonu	67
Tab. 4 Vypočtené hodnoty mononitrátů celulózy rozpuštěné v ethylalkoholu.....	69
Tab. 5 Vypočtené hodnoty dinitrátů celulózy rozpuštěné v ethylalkoholu.....	71
Tab. 6 Naměřené hodnoty roztoků MNC rozpuštěných v acetonu pro zjištění rychlosti odpařování daných roztoků.....	74
Tab. 7 Naměřené hodnoty roztoků DNC rozpuštěných v acetonu pro zjištění rychlosti odpařování daných roztoků.....	75
Tab. 8 Naměřené hodnoty roztoků MNC rozpuštěných v ethylalkoholu pro zjištění rychlosti odpařování daných roztoků	76
Tab. 9 Naměřené hodnoty roztoků DNC rozpuštěných v ethylalkoholu pro zjištění rychlosti odpařování daných roztoků	77

