

1-methoxypropanol jako nový typ rozpouštědla pro nitráty celulózy

1-Methoxypropanol as a New Type of Nitrocellulose Solvent

Bc.Pavla Polková

Diplomová práce
2010



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav fyziky a mater. inženýrství

akademický rok: 2009/2010

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Pavla POLKOVÁ**

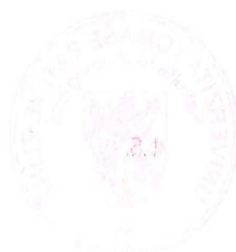
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Materiálové inženýrství**

Téma práce: **1-methoxypropanol jako nový typ rozpouštědla pro nitráty celulózy**

Zásady pro vypracování:

1. Připravte partikulární vzorky mono- a di- nitrátů celulózy vystředněním ze syntetického industriálního produktu.
2. Prostudujte viskozitní chování roztoků mononitrátů a dinitrátů celulózy (o různé molekulové hmotnosti) ve zředěných roztocích 1-methoxypropanolu.
3. Aplikujte teorii vypracovanou P.Florym a M.Hugginsem na experimentální data a stanovte základní parametry těchto systémů.
4. Charakterizujte vzorky nitrocelulóz měřením základních spekter UV-VIS a FTIR s přihlédnutím na aplikované rozpouštědlo při přípravě filmů.
5. Získané výsledky zpracujte do ucelené zprávy ve formě diplomové práce.



Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. Schurz J.: *Physikalische Chemie der Hochpolymeren*, Springer-Verlag, Berlin 1990.
2. Kawakatsu T.: *Statistical Physics of Polymers*, Springer 2004.
3. Bikales N.M, Segal L.: *Cellulose and Cellulose Derivatives*, J.Wiley, N.Y.1971.
4. Bohdanecký M. a spol: *Fyzikální chemie makromolekulárních látek, Malé Makromolekulární monografie, UMCH Praha, sv.6,7,8, 1982.*

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Alena Macháčková, CSc.

Ústav fyziky a mater. inženýrství

Datum zadání diplomové práce:

15. února 2010


Termín odevzdání diplomové práce:

19. května 2010

Ve Zlíně dne 15. února 2010



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.
ředitel ústavu

ABSTRAKT

Táto práca popisuje viskozitné chovanie roztokov mononitrátov a dinitrátov celulózy v rozpúšťadle 1-methoxypropanole. Teoretická časť je zameraná na popis celulózy ako prírodného polyméru. Ďalej sa pojednáva o teoretických princípoch spektroskopických metód FTIR a UV-VIS. V praktickej časti sú popísané experimentálne metódy analýzy viskozitných vlastností vybraných vzoriek nitrocelulózy. Boli stanovené limitné viskozitné čísla pre študované vzorky a konštanty Hugginsovej rovnice. Kapitoly 9 a 10 sú venované jednoznačnej identifikácii skúmaných vzoriek nitrocelulózy pomocou absorpčných spektier UV a FTIR.

Kľúčové slová: nitrocelulóza, viskozita, limitné viskozitné číslo, spektrofotometria, UV-VIS, FTIR

ABSTRACT

This thesis describes the viscosity behavior of mononitrate and dinitrate cellulose solutions in solvent-methoxypropanole. The theoretical part focuses on the description of the cellulose as a natural polymer. Furthermore, it discusses the theoretical principles of spectroscopic methods, FTIR and UV-VIS. The practical part describes experimental methods for the analysis of samples of viscosity characteristics of nitrocellulose. They set the limit viscosity numbers for the sample studied and constants of Huggins equation. Chapters 9 and 10 are dedicated to clearly identify the tested samples of nitrocellulose by UV absorption spectra and FTIR.

Keywords: mononitrate and dinitrate cellulose, natural polymer, viscosity, spectroscopic methods, FTIR and UV-VIS, nitrocellulose, Huggins equation

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce 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, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou 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;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou 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/bakalářské 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/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské 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.

Prohlašuji,

- že jsem na diplomové práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala.

Ve Zlíně

.....

Podpis diplomanta

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 nevýdělečně 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 vzdělávacímu 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). Odpirá-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.

Na tomto mieste by som chcela poďakovať mojim blízkym, ktorí počas celého môjho štúdia stáli pri mne a podporovali ma.

Veľká vďaka patrí vedúcej mojej diplomovej práce Ing. Alene Macháčkovej, CSc. za odborné vedenie pri písaní práce a prof. Ing. Lubomírovi Lapčíkovi, DrSc., Dr.h.c. za čas a trpezlivosť, s akou mi poskytol konzultácie a cenné poznatky, ktoré som využila pri písaní tejto práce. Rada by som poďakovala aj Ing. Antonínovi Procházkovi za odbornú pomoc pri meraní v laboratóriách.

Prekážky ma nemôžu zdolať, každá prekážka vyžaduje len veľkú dávku odvahy.

[Leonardo da Vinci]

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČASŤ	11
1 CELULÓZA AKO PRÍRODNÝ POLYMÉR	12
1.1 CHEMICKÁ ŠTRUKTÚRA CELULÓZY.....	12
1.2 NADMOLEKULÁRNA ŠTRUKTÚRA CELULÓZOVÝCH VLÁKEN.....	13
1.3 CHEMICKÉ VLASTNOSTI CELULÓZY	15
1.4 FYZIKÁLNE VLASTNOSTI CELULÓZY	16
1.4.1 Optické vlastnosti celulózy	16
1.4.2 Hygroskopická povaha celulózy a botnanie vodou	16
2 NITRÁTY CELULÓZY	18
3 VYUŽITIE SPEKTROSKOPICKÝCH METÓD PRI SKÚMANÍ ŠTRUKTÚRY MAKROMOLEKÚL	20
3.1 ABSORPCIA SVETLA.....	20
3.2 MOLEKULOVÉ SPEKTRÁ.....	21
4 INFRAČERVENÁ SPEKTROFOTOMETRIA	22
4.1 VIBRAČNÉ SPEKTRUM.....	22
4.2 ROTAČNÉ SPEKTRUM [15]	24
4.3 VIBRAČNO-ROTAČNÉ SPEKTRÁ.....	26
4.4 TYPY INTERAKCIÍ	27
4.5 APLIKÁCIE IČ SPEKTROMETRIE.....	28
4.6 VÝHODY FTIR SPEKTROSKOPIE OPROTI DISPERZNEJ IČ SPEKTROSKOPII.....	28
5 UV-VIS SPEKTROSKOPIA	29
5.1 MOLÁRNY ABSORPČNÝ KOEFICIENT	31
5.2 VPLYV PROSTREDIA NA ABSORPČNÉ SPEKTRUM V OBLASTI UV-VIS.....	31
II PRAKTICKÁ ČASŤ	32
6 STANOVENIE CIEĽOV EXPERIMENTÁLNEJ ČASTI	33
7 VISKOZITNÉ CHOVANIE ROZTOKOV NITROCELULÓZY	34
7.1 TEORETICKÉ ZÁKLADY PRE STANOVENIE VISKOZITNÝCH VLASTNOSTÍ ROZTOKOV.....	34
7.2 1-METHOXY-2-PROPANOL AKO ROZPÚŠŤADLO PRE NITROCELULÓZU	37
7.3 VZORKY SKÚMANÝCH MONONITRÁTOV A DINITRÁTOV CELULÓZY	37
7.4 MERANIE VISKOZITY	38
7.4.1 Aparatúra pre meranie viskozity	38
7.5 PRÍPRAVA ROZTOKOV A POSTUP MERANIA	39

8	ODPAROVANIE ROZPÚŠŤADLA Z ROZTOKOV DERIVÁTOV NITROCELULÓZY	43
8.1	PRÍPRAVA VZORIEK NA ODPAROVANIE	44
9	UV-VIS SPEKTROSKOPIA	49
10	ŠTÚDIUM VZORIEK NITROCELULÓZY POMOCOU FTIR.....	54
11	VÝSLEDKY A DISKUSIA.....	59
11.1	VISKOZITNÉ CHOVANIE ROZTOKOV NITROCELULÓZY	59
11.2	ODPAROVANIE ROZPÚŠŤADLA Z ROZTOKOV NITROCELULÓZY	59
11.3	UV-VIS SPEKTROSKOPIA	61
11.4	FTIR SPEKTROSKOPIA	62
	ZÁVER	63
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	64
	ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A ZKRATIEK.....	66
	ZOZNAM OBRÁZKOV	67
	ZOZNAM TABULIEK	69
	ZOZNAM PRÍLOH.....	70

ÚVOD

Nitráty celulózy sú základom kompozícií ochranných lakov pre nábytkový, polygrafický a spotrebný priemysel (špeciálne obalové materiály). Podľa schválenej normy EU nesmú byť používané tieto deriváty vo forme roztokov v acetóne, etylacetáte a butylacetáte. Vzhľadom na karcinogénne vlastnosti týchto zlúčenín. Z uvedeného dôvodu na podnet industriálnych partnerov (SYNTHESIA a.s. Semetín a ROKOSPOL a.s. Uherský Brod) boli riešené 2 granty MPO ČR, na ktorých participovala UTB ve Zlíně. Aj keď riešenie tohto problému bolo ukončené v tomto roku, stále zostávajú niektoré otázky nezodpovedané.

Táto práca má prispieť k optimalizácii produktov vyrábaných obidvomi partnermi.

I. TEORETICKÁ ČASŤ

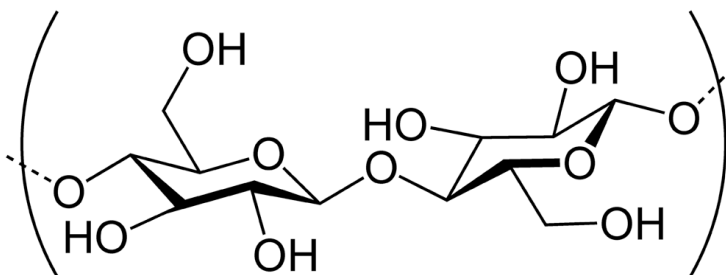
1 CELULÓZA AKO PRÍRODNÝ POLYMÉR

Pod pojmom celulóza rozumieme prírodnú makromolekulárnu látku zloženú z β -D-glukopyranózových jednotiek lineárne spojených v polohe 1 \rightarrow 4. Empirický vzorec celulózy je $C_6H_{10}O_5$. Celulóza je pri normálnej teplote nerozpustná vo vode, v zriedených kyselinách a zásadách. Názov celulóza sa často nesprávne používa pre vláknité produkty získané delignifikáciou dreva a rastlinných materiálov. Pri týchto produktoch sa jedná o buničinu, ktorá je vyrábaná pre papierenský a chemický priemysel. Buničina okrem celulózy obsahuje aj hemicelulózu, zvyšky lignínu a stopy iných látok. [1]

V prírode sa celulóza vyskytuje v pomerne čistom stave, s pomerne malým obsahom ďalších látok vo vláknach bavlny, v lyku niektorých rastlín ako je ľan, konope atď. V bunkových stenách každej rastliny sa nachádza spolu s inými látkami ako je pektín, lignín, uhľovodíky necelulózovej povahy.[2]

1.1 Chemická štruktúra celulózy

Základnou stavebnou jednotkou celulózy je β -D-glukopyranóza, ktorá sa nachádza v najstabilnejšej C_1 konformácii. Vyššou stavebnou jednotkou celulózy je celobióza, jedná sa o disacharid, ktorý sa skladá z dvoch β -D-glukopyranózových jednotiek spojených v polohách 1 \rightarrow 4 (4- β -D-glukopyranozyl- β -D-glukopyranóza). Spájaním týchto stavebných jednotiek za sebou do reťazca sa cez oligosacharidy dostávame až k makromolekule celulózy, kde n znamená stupeň polymerizácie a v natívnej celulóze dosahuje hodnoty až 14 000. Na obrázku (Obr. 1) môžeme vidieť reťazec celulózy.

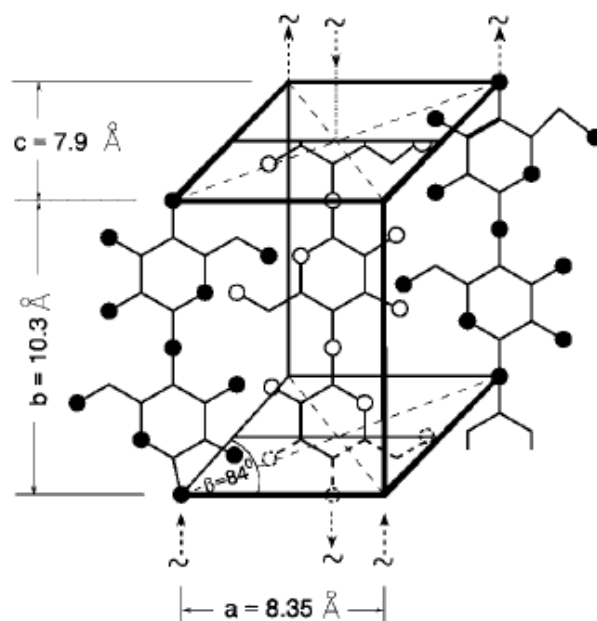


Obr. 1. Molekulová štruktúra celulózy[3]

Vzdialenosť medzi uhlíkovými atómami je 0,14 nm a medzi uhlíkovým a kyslíkovým atómom 0,135 nm; β -D-glukopyranózová jednotka má dĺžku 0,515 nm. Dĺžka makromolekuly celulózy je závislá od polymerizačného stupňa a môžeme ju vyčísliť zo vzťahu $n \cdot 0,515$ nm. Keď je stupeň polymerizácie 14000, dosahuje dĺžka reťazca takmer 0,01mm. Susedné β -D-glukopyranózové jednotky sú navzájom otočené o 180° . Uhol C_1-O-C_4 nie je konštantný a jeho hodnota je v rozmedzí 109° - 120° . Deformácia uhla v tomto rozmedzí nie je energeticky náročná. [1]

1.2 Nadmolekulárna štruktúra celulóзовých vlákien

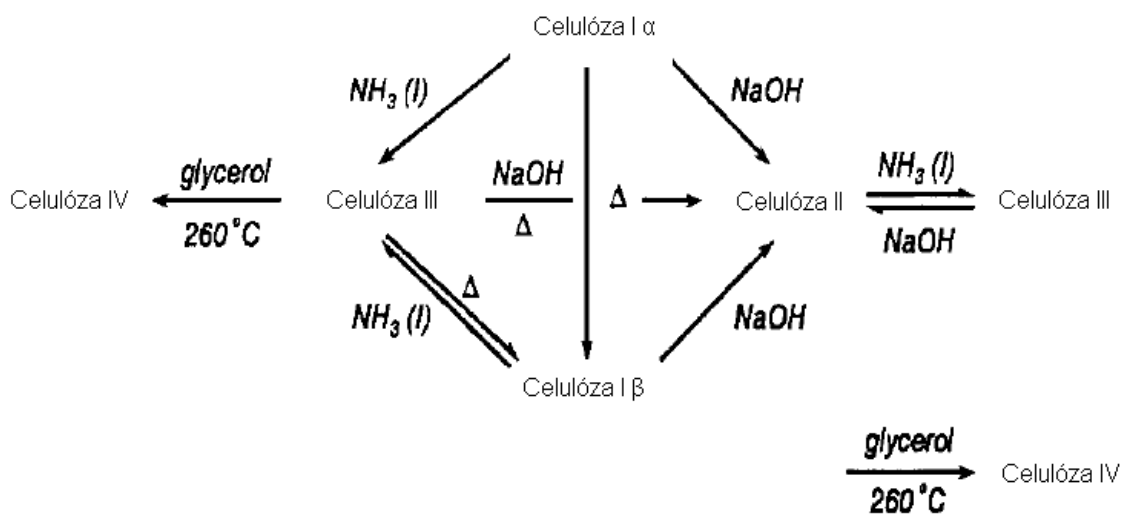
Už v 19.storočí sa na základe mikroskopických pozorovaní prišlo na to, že celulóza pozostáva zo submikroskopických čiastočiek. Tento názor sa následne v trochu pozmenenej forme potvrdil pozorovaním celulózy pomocou röntgenových lúčov. Celulóza sa skladá z lineárnych útvarov, ktoré sú schopné existovať v kryštalickom stave. Jednotlivé makromolekuly sú vo vlákne z časti pravidelne a z časti voľne usporiadané a vytvárajú mikrofibrily. Tieto mikrofibrily sú ďalej usporiadané do fibríl, ktoré tvoria bunečnú stenu rastlín a drevín. Podľa Meyera a Mischa sú kryštalinity natívnej celulózy jednoklonné a majú nasledovné rozmery: $a - 0,82\text{nm}$, $b - 1,03\text{nm}$, $c - 0,79\text{nm}$, $\beta - 84^\circ$. [1] [2]



Obr. 2 Usporiadanie kryštálovej jednotky natívnej celulózy podľa Meyera a Mischa[4]

Model *Meyera* a *Mischa* pochádza z roku 1937, napriek tomu je aj v dnešnej dobe prakticky využívaný. Ako je možné vidieť na obrázku (Obr. 2) celobiózové molekuly sú usporiadané navzájom opačným smerom. Vzďialenosť medzi atómami susedných makromolekúl určuje charakter síl, ktoré sa zúčastňujú na tvorbe kryštálovej mriežky. V smere osi *b* pôsobia hlavné väzby ((1→4)-β-D-glukozidická väzba) smere osi *a* je medzi glukózovými jednotkami vzdialenosť 0,25nm a môžu tu vznikať vodíkové väzby; v smere osi *c* je najmenšia vzdialenosť 0,31nm a tu sa môžu uplatniť van der Waalsove sily.

Z hľadiska nadmolekulovej štruktúry je výhodné považovať celulózu za kryštalickeú látku. Z tohto pohľadu sa vyznačuje polymorfiou a môže sa vyskytovať v štyroch kryštálových modifikáciách (Obr. 3).



Obr. 3. Transformačný proces celulózy do 4 kryštalickeých modifikácií[4]

Od nadmolekulovej štruktúry závisí chemická reaktivita celulózy a to preto, lebo reakcie sa často uskutočňujú rýchlejšie v neorientovaných amorfných oblastiach. Amorfné oblasti definujeme ako celulózu prístupnú pre chemické činidlá. Množstvo amorfného a kryštalického podielu v celulóze sa odvíja od pôvodu a spôsobu prípravy celulózy.[1]

1.3 Chemické vlastnosti celulózy

Ako už bolo spomenuté chemická reaktivita celulózy závisí od usporiadania reťazcov do kryštalickej štruktúry alebo v amorfnej oblasti. K bližšiemu objasneniu chemickej reaktivity celulózy je nutné poznať štruktúrny vzorec celulózy. Významným prvkom v reťazci celulózy sú koncové jednoduché glukózové molekuly. Koncová molekula viazaná v polohe 4 má voľnú polohu 1 a javí redukčnú schopnosť voči Fehlingovmu roztoku alebo voči jódu. Určenie počtu koncových skupín prebieha práve reakciou s *jódového čísla*. Určujeme množstvo kyslíka z alkalického roztoku jódu, ktoré spotrebuje redukujúca koncová skupina. Takéto zistenie molekulovej hmotnosti celulózy ale nepatrí medzi presné metódy.

Na chemickú reaktivitu celulózy vplýva množstvo hydroxylových skupín v rôznych väzbách. Je to typický alkohol, ktorý dáva predovšetkým typické alkoholické reakcie:

- so zásadami na alkoholáty, ktoré sa následne reakciou so sírouhlíkom menia na xantogenáty;
- s kyselinami na estery;
- s inými alkoholmi na étery.

Pôsobením oxidačných činidiel sa hydroxylové skupiny menia na aldehydické alebo karboxylové skupiny. Reakcie ale neprebiehajú ako u nízkomolekulárnych látok, celulóza reaguje v závislosti na svojej štruktúre, na usporiadaní kryštalickej oblasti, priestoroch medzi fibrilami a stupni nabotnania. Môžu nastať tieto prípady:

- celulóza je vysoko kryštalická a pôsobíme čínielom, v ktorom nebotná; reakcia prebieha len na povrchu micel;
- celulóza je neorientovaná alebo mercerovaná a pôsobíme čínielom, v ktorom nebotná; reakcia prebieha len na povrchu ale čiastočne preniká aj do medzimiricelárnych priestorov;

- celulóza je orientované alebo mercerovaná a v pôsobiacich činidlách botná, ale nerozpúšťa sa v nich. Reakcia prebieha ako na povrchu, tak aj v medzimirielárnych priestoroch, dokonca až na jednotlivých makromolekulách (v závislosti na stupni nabotnania);
- celulóza sa v činidlo rozpúšťa alebo pôsobíme už na vopred rozpustenú celulózu; tu prebieha reakcia na povrchu micel i na povrchu makromolekúl.[2]

1.4 Fyzikálne vlastnosti celulózy

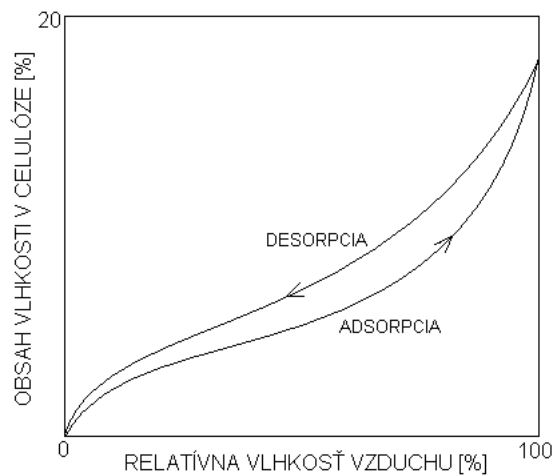
Ak zoberieme v úvahu predchádzajúce poznatky o štruktúre celulózy, musí byť zrejmé, že sa merná hmotnosť jednotlivých kryštalických modifikácií mení. A to v závislosti na množstve kryštalickej a amorfnej fázy, taktiež s ohľadom na pôvod celulózy, spôsobe izolácie, úpravy, stupňa napučania a charakteru kvapaliny použitej na jej určenie.

1.4.1 Optické vlastnosti celulózy

Celulózové vlákna majú dva indexy lomu. Rozdiel medzi indexom lomu v axiálnom a priečnom smere je mierou dvojlomu. Axiálne a priečne indexy lomu má bavlna 1,578 a 1,532 a vysoko orientovaná celulóza 1,618 a 1,543. Celulózové vlákna fluoreskujú v ultrafialovom svetle: bavlna bielo s modrým nádychom a bielená sulfitová buničina bielo. Celulóza podobne ako rôzne sacharidy má v roztokoch schopnosť otáčať rovinu polarizovaného svetla. Táto schopnosť stúpa s odbúravaním dlhých molekúl. [2]

1.4.2 Hygroskopická povaha celulózy a botnanie vodou

Celulóza vo vysušenom stave je veľmi hygroskopická, pohlcuje vzdušnú vlhkosť, adsorpcia prebieha až do rovnovážneho stavu. Množstvo adsorbovanej vlhkosti závisí od relatívnej vlhkosti vzduchu, od teploty a od vlastností celulózy. Pri desorpcii sa vlhkosť vysušanej celulózy ustáli na vyššej hodnote, ako keď dochádza k adsorpcii vlhkosti. Tento jav sa nazýva hysteréza. Priebeh adsorpcie a desorpcie vidíme na obrázku (Obr. 4).



Obr. 4. Sorpčná izoterma celulózy[1]

Sorpčia vody je dôsledok botnania amorfnej časti celulózy, pri ktorom sa na bočné hydroxylové skupiny viažu molekuly vody. Tento proces sa na sorpčnej izoterme prejaví v začiatkovej časti krivky. V strednej časti krivky je premietnutý proces, pri ktorom nastáva adsorpcia vody na hydroxylové skupiny, ktoré sa po roztrhnutí vodíkových väzieb medzi celulóзовými reťazcami uvoľňujú botnaním. Ďalšie molekuly sa viažu na molekuly vody predtým viazané na celulózu. Posledná strmá oblasť na sorpčnej izoterme zobrazuje solvatáciu (rozpúšťanie) amorfných častí celulózy, pričom kryštalické fázy celulózy zostávajú nezmenené. [1] [2]

2 NITRÁTY CELULÓZY

Esterifikáciou celulózy a kyseliny dusičnej pripravujeme nitráty celulózy. Cielovým riadením priebehu reakcie môžeme dosiahnuť rozdielne stupne esterifikácie, ktorá priamo súvisí s počtom zamenených hydroxylových skupín za nitro-skupiny. Kompletným nahradením všetkých troch hydroxylových skupín získame vysoko výbušný trinitrát celulózy, ktorý obsahuje 14,14% dusíku. Táto zlúčenina nie je komerčne využívaná, ale estery s nižším obsahom dusíku majú širšie použitie.

Stupeň nitrácie	Obsah dusíku (%)	Využitie
Mononitrát celulózy	6,76	-
Dinitrát celulózy	11,11	-
	10,7-11,1	plasty, laky
	11,2-12,3	filmy, laky
	12,4-13,5	kordit
Trinitrát celulózy	14,14	-

Tab. 1. Využitie nitrocelulóz v závislosti na obsahu dusíku [5]

Ako môžeme pozorovať v tabuľke priemyselné nitráty celulózy alebo nitrocelulózy (ako sa zaužívalo) s rôznym stupňom substitúcie majú rozličné využitie. Proces nitrácie zahŕňa rozmočenie vlákien celulózy v zmesi kyseliny dusičnej a sírovej a následný proces bielenia a premývania produktu. Následná premena na plast prebieha odstránením reziduálnej vody alkoholom, zmiešaním s gáfrom a inými chemikáliami, narovnávaním zvlnených vlákien, lisovaním a záverečným rezaním do požadovaného tvaru.

Pred nitráciou je vlhkosť čistených vlákien redukovaná na 5%, kvôli tomu, že prítomná voda, by mohla ovplyvňovať priebeh reakcie a viesť k nechceným produktom. Proces sušenia vyžaduje pretrhanie vlákien celulózy a sušenie v horúco-vzdušnej sušičke.

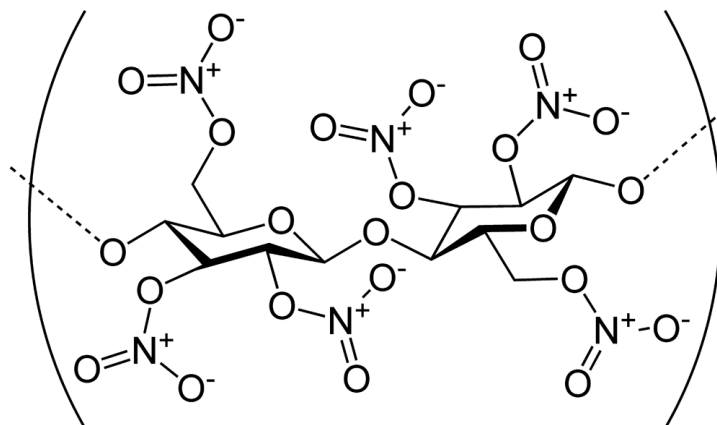
Nitračný kúpeľ obvykle pozostáva z kyseliny sírovej ako kondenzačného činidla a typický kúpeľ pre produkciu nitrocelulózy s 11% obsahom dusíku môže obsahovať 25% kyseliny dusičnej, 55% kyseliny sírovej a 20% vody. Napríklad na 13,5kg vysušených vlákien celulózy je potrebné do reakčnej nádrže dodať 545kg zmesi kyselín. Zmes sa mieša dvomi

oproti sebe otáčajúcimi sa miešačmi a nitrácia prebieha pri 35-40°C po dobu 20 minút. Je zaujímavé, že počas celého procesu nitrácie si celulóza udrží vlákna.

Po dokončení procesu nitrácie sa zmes premiestni z reakčnej nádrže do centrifúgy a zmes kyselín sa po odstredení regeneruje. Nitrované vlákna celulózy stále obsahujú priveľké množstvo kyseliny, preto sa umiestnia do nádrže, kde sa kyselina dusičná zriedi s dostatočným množstvom vody. Výsledný ester vo forme riedkej kaše sa umiestni do skladovacej nádrže, ktorá umožňuje uskladniť produkty z viacerých nitrácií.

Produkt v tomto stave je značne nestabilný. Kyselina sírová totiž môže reagovať s hydroxylovou skupinou celulózy za vzniku síranu. Táto náchylnosť k štiepeniu a reformácii kyseliny sírovej ako iniciátora auto-katalytického rozkladu môže viesť, ako sa často stávalo v minulosti, k zničujúcim explóziám. Stabilizačný proces prebieha varením esteru celulózy vo vode, ktorá obsahuje kontrolované množstvo kyseliny, po určenú dobu. Vedľajším účinkom tohto procesu je strata molekulovej váhy a obsahu dusíka v esteroch celulózy.

Stabilizovaný nitrát celulózy je následne bielený chlórnanom sodným ($NaClO$), v centrifúge sa odstráni prebytočná voda a dehydruje sa pomocou alkoholu pod tlakom. Pri celom procese sa na jednu tonu nitrocelulózy spotrebuje až 160000 litrov vody. Kontrola čistoty vody je veľmi dôležitým faktorom; partikulárny obsah železa musí byť menší ako 0,03ppm z dôvodu, že železo môže spôsobiť zmenu farby a tepelnú stabilitu výsledného polyméru.[5]



Obr. 5. Štruktúra molekuly nitrocelulózy[6]

3 VYUŽITIE SPEKTROSKOPICKÝCH METÓD PRI SKÚMANÍ ŠTRUKTÚRY MAKROMOLEKÚL

Spektroskopia je obor, ktorý sa zaoberá štúdiom interakcií látok s elektromagnetickým žiarením. Z nameraných frekvencií absorbovaného alebo emitovaného žiarenia totiž dokážeme získať údaje o jednotlivých energetických hladinách. Správnou interpretáciou týchto energetických hladín, založených väčšinou na kvantovo-mechanických úvahách, dokážeme z týchto dát získať podrobné informácie o štruktúre molekuly. [7]

Vzorky nitrocelulózy sme charakterizovali meraním základných spektier UV-VIS a FTIR a zohľadnili sme aj aplikované rozpúšťadlo pri príprave filmov. V nasledujúcej kapitole sa podrobnejšie zaoberám teoretickým základom použitých spektroskopických metód.

3.1 Absorpcia svetla

Štruktúra molekuly je daná usporiadaním elektrónov a atómových jadier. Základným princípom je, že molekula musí byť usporiadaná v stave najnižšej energie. V prípade, že vonkajším pôsobením dodáme energiu (žiarením), molekula sa dostane zo základného energetického stavu do stavu excitovaného (vybudeného). Pri absorpcii energie, bude molekula prechádzať z energetického stavu E_1 do stavu vyššieho E_2 . Tieto dve energetické hladiny sa od seba líšia o rozdiel energie ΔE . Tomuto rozdielu musí odpovedať energia fotónu absorbovaného žiarenia. [8]

Celková energia E absorbovaná molekulou je súčtom hodnôt energií, ktoré prináležia prechodom elektrónovým, rotačným aj vibračným (1).

$$E = E_e + E_v + E_R \quad (1)$$

Pri skúmaní štruktúry látok sa vyhodnocujú absorpčné spektrá danej látky. Tie získame meraním závislosti absorpcie na vlnovej dĺžke elektromagnetického žiarenia. Konštanty, s ktorými sa bežne pri výpočtoch v spektrofotometrii stretávame sú uvedené v tabuľke (Tab. 2).

c	rýchlosť svetla	$2,997924 \cdot 10^8$	$m \cdot s^{-1}$
h	Planckova konštanta	$6,626176 \cdot 10^{-34}$	J.s
N_A	Avogadrova konštanta	$6,022045 \cdot 10^{23}$	mol^{-1}

Tab. 2. Tabuľka vybraných fyzikálnych konštánt[8]

Vzťahy a jednotky používané v spektrofotometrii sú pre prehľadnosť vyjadrené v nasledujúcej tabuľke (Tab. 3).

Symbol veličiny	Názov	Definícia	Jednotky a rozmer
A	absorbancia	$A = \log \frac{\Phi_0}{\Phi}$	bez rozmeru
T	vnútorná transmitancia	$T = \frac{\Phi}{\Phi_0}$	bez rozmeru
f	frekvencia	$f = \frac{c}{\lambda}$	Hz
$\tilde{\nu}$	vlnočet	$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$	cm^{-1}, m^{-1}
Φ_0, Φ	svetelný tok (vstupujúci a vystupujúci)		W
λ	vlnová dĺžka		nm, μm

Tab. 3. Prehľad vzťahov a veličín používaných v spektroskopii [8]

3.2 Molekulové spektrá

Energetické stavy molekúl látok určuje nielen elektrónová konfigurácia ale aj vzájomný pohyb molekúl. Tieto pohyby sú charakterizované molekulovými spektrami, ktoré môžu byť:

- rotačné,
- vibračné,
- vibračne rotačné
- elektrónové.

4 INFRAČERVENÁ SPEKTROFOTOMETRIA

Pri štúdiu štruktúry molekúl je často využívaná infračervená spektrofotometria. Infračervené žiarenie má takú energiu, ktorá umožňuje vibračným a rotačným energetickým prechodom v molekule.

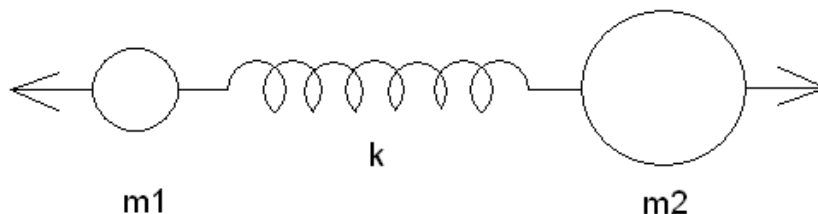
Infračervené žiarenie delíme na tri oblasti:

- blízka IČ oblasť (12000-4000 cm^{-1})
- stredná IČ oblasť (4000-400 cm^{-1})
- vzdialená IČ oblasť (400-10 cm^{-1})

Infračervené elektromagnetické žiarenie je neviditeľné a nadväzuje na červený koniec viditeľného žiarenia (Obr. 10).

4.1 Vibračné spektrum

Vibráciu molekuly zloženej z dvoch atómov si zjednodušene predstavujeme ako mechanický model pružinou spojených dvoch hmotných bodov (Obr. 6).



Obr. 6. Mechanický model vibrácie dvojatómovej molekuly- kreslený

Z kvantovej mechaniky pre vibračnú energiu harmonického oscilátora vyplýva:

$$E_{vib} = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\tilde{\nu}c \quad (2)$$

kde: v je vibračné kvantové číslo, má hodnotu 0,1,2,3,.....,

$\tilde{\nu}$ - je vlnovek [cm^{-1}],

h - Planckova konštanta (Tab.2),

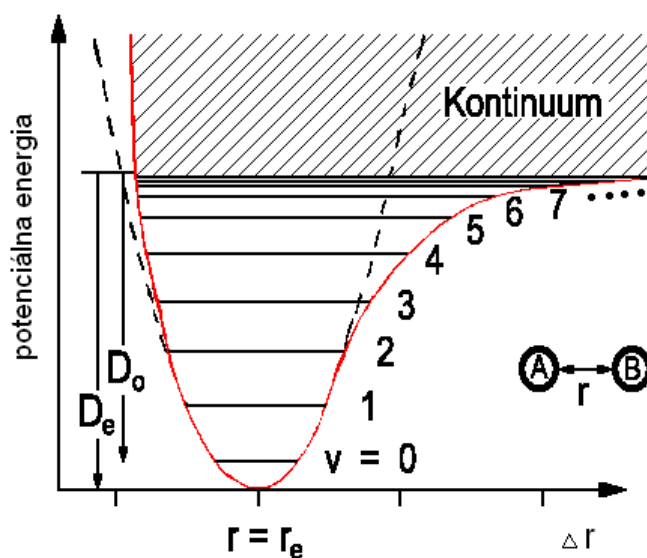
c - rýchlosť svetla (Tab.2).

V prípade klasického oscilátora sa amplitúda a energia postupne menia, na rozdiel od kvantového prístupu, kde sú energetické hladiny opísané kvantovými číslami. V najnižšom možnom energetickom stave nemá energia nulovú hodnotu, ale nadobúda hodnotu $\frac{1}{2}h\tilde{\nu}$. Táto hodnota je odvodená od teploty absolútnej nuly, pri ktorej translačný pohyb neexistuje. Rozdiel medzi dvomi energetickými hladinami $\nu_0 \rightarrow \nu_1$ je:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = hc\tilde{\nu}_0 \quad (3)$$

Z toho vyplýva, že energia medzi dvomi hladinami je ekvivalentná energii fotónu s vlnčtom $\tilde{\nu}_0$. Prechody $\nu_0 \rightarrow \nu_1$ nazývame základnými prechodmi a predstavujú základné vibrácie na spektre. Prechody $\nu_0 \rightarrow \nu_2$ sú tzv. vyššie prechody a prejavujú sa na spektre over tónmi.

Na obrázku (Obr. 7) vidíme závislosť energie od zmeny medzijadrovej vzdialenosti Δr , pričom červená krivka znázorňuje priebeh pri anharmonickej oscilátore a prerušovaná čierna čiara predstavuje harmonický oscilátor.

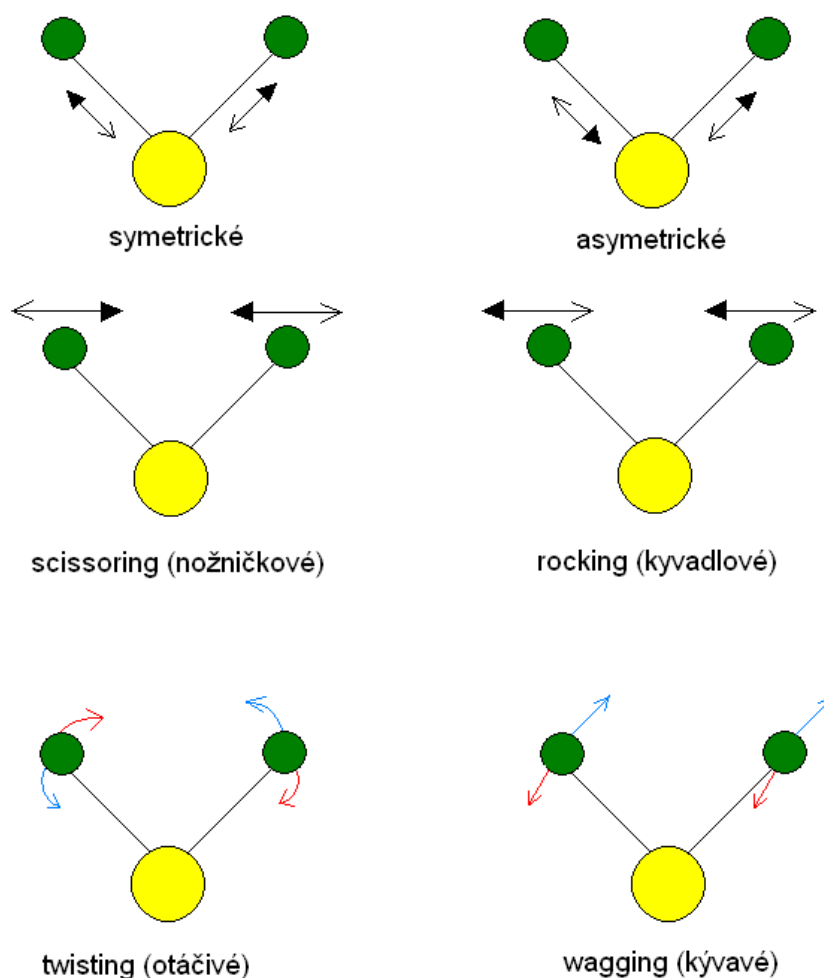


Obr. 7. Vibračné energetické hladiny dvojomovej molekuly [9]

Vzťah energie pre anharmonickej vibrácií, ktoré sú charakteristické pre reálnu molekulu je:

$$E_{vib} = hc \left[\tilde{\nu}_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - x\tilde{\nu}_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \right] \quad (4)$$

V prípade, že chceme skúmať molekuly zložené z viac ako dvoch atómov, počet vibrácií bude závisieť na počte väzieb v molekule. Taktiež záleží na tom, či sa jedná o lineárnu alebo nelineárnu molekulu. Pre lepšie pochopenie vibrácií viacatómových molekúl, si ich predstavujeme ako množinu oscilátorov, ktoré sú spojené a navzájom sa ovplyvňujú.



Obr. 8. Príklady vibračných foriem pre trojatómovú molekulu [12]

4.2 Rotačné spektrum [15]

Ďalším vzájomným pohybom molekúl, ktorý má vplyv na celkový energetický stav molekuly, je pohyb rotačný. Pri zmene rotačného pohybu vzniká rotačné spektrum. To sa

nachádza v ďalekej infračervenej oblasti a zasahuje až do oblasti rádiových vln. Podľa klasickej mechaniky je energia rotujúcej molekuly daná vzťahom:

$$E_r = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad (5)$$

kde I je moment zotrvačnosti :

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 = \mu \cdot r^2 \quad (6)$$

pričom: I : moment zotrvačnosti

ω : uhlová rýchlosť

m_1, m_2 : hmotnosť atómu

r : vzdialenosť atómov

μ : redukovaná hmotnosť.

Z hľadiska kvantovej mechaniky vychádza hodnota energie rotujúceho systému zo Schrödingerovej rovnice:

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \quad (7)$$

J je rotačné kvantové číslo, ktoré nadobúda hodnoty kladných celých čísel vrátane nuly. Je dôležité poznať dve veci:

- Molekula v základnom stave nemá žiadnu rotačnú energiu.
- Rotačné kvantá sú tým menšie, čím väčší je moment zotrvačnosti $I = \mu \cdot r^2$.

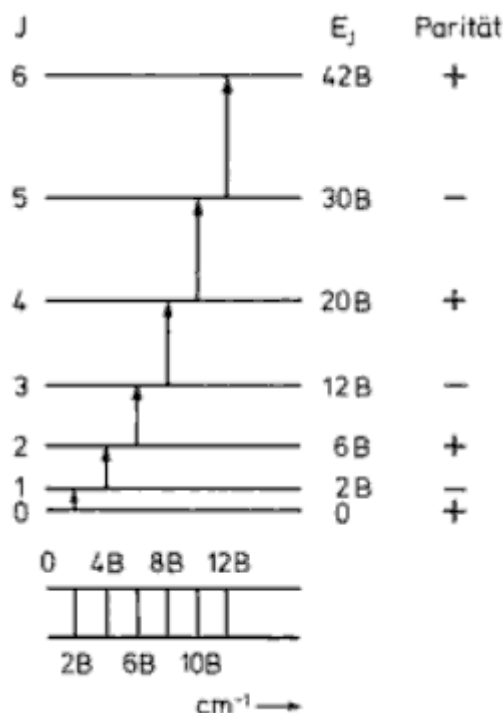
Energetickú hladinu rotácie ďalej vyjadrujeme pomocou rovnice:

$$F(J) = \frac{E_r}{h \cdot c} = \frac{h}{8\pi^2 \cdot c \cdot I} J(J+1) \quad (8)$$

Výraz $\frac{h}{8\pi^2 \cdot c \cdot I}$ sa rovná empirickej rotačnej konštante B. Pre dve po sebe nasledujúce energetické hladiny s rastúcim rotačným kvantovým číslom platí vzťah:

$$\Delta F = 2B(J+1) \quad (9)$$

Pre prechod medzi rotačnými hladinami platí výberové pravidlo, ktoré povoľuje len také prechody, pri ktorých sa rotačné kvantové číslo J zmení o hodnotu ± 1 . Prechody znázorňuje obrázok (Obr. 9).



Obr. 9. Energetické hladiny rotačných spektier [14]

4.3 Vibračno-rotačné spektrá

Vibračné a rotačné pohyby prebiehajú v molekule súčasne. Vibračné spektrum totiž vzniká dôsledkom prechodu medzi rotačnými energetickými hladinami, ktoré prináležia vibračným energetickým hladinám. Spektrum sa teda javí ako vibračno-rotačné a vyjadrenie celkovej energie molekuly je nasledovné:

$$E_{vr} = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu_0 + BhcJ(J+1) \quad (10)$$

Jedná sa o súčet energie vibračnej a rotačnej. Pre dovolené prechody platí súčasne výberové pravidlo rotačného kvantového čísla a pravidlo vibračného kvantového čísla. Dovoľené prechody teda sú také, pri ktorých $\Delta J = \pm 1$ a $\Delta v = \pm 1$. [7]

4.4 Typy interakcií

Po vystavení skúmanej látky elektromagnetickému žiareniu o rôznych frekvenciách môže byť absorbovaná energia spotrebovaná na tieto interakcie:

- prechod elektrónov tvoriacich chemické väzby , resp. voľné elektrónové páry do vyšších energetických hladín (excitovaný stav);
- zvýšenie vibračnej energie chemických väzieb;
- zvýšenie rotačnej energie molekuly. [11]

Schopnosť skúmaných molekúl pohlcovať elektromagnetické žiarenia závisí od jeho frekvencie, vlnočtu, vlnovej dĺžky a energie samotného žiarenia, ktorému je molekula vystavená. Každá molekula je schopná absorbovať žiarenie o konkrétnej vlnovej dĺžke a energii – jedná sa o diskretnú hodnotu energie. Preto neexistuje žiadna spektroskopická metóda, ktorá by bola univerzálna pre všetky látky. V nasledujúcej tabuľke (Tab. 4) sú prezentované využívané metódy v spektroskopii spoločne s údajmi o optických spektrách.

Typ spektroskopie	Obor energií			Typ molekulevej energie	Získavané informácie
	kmitočet [Hz]	vlnočet [cm^{-1}]	energia ΔE [kJ/mol]		
mikrovlnná spektroskopía	$10^9 - 10^{11}$	0,03-3	$4 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-2}$	rotácie ťažkých molekúl	medzijadrové vzdialenosti, dipólové momenty, jadrové interakcie
spektroskopía v ďalekej IR oblasti	$10^{11} - 10^{13}$	3-300	$4 \cdot 10^{-2} - 4$	rotácie ľahkých molekúl, vibrácie ťažkých molekúl	medzijadrové vzdialenosti, silové konštanty väzieb
IR spektroskopía	$10^{13} - 10^{14}$	300-3000	4 - 40	vibrácie ľahkých molekúl, vibrácie s rotáciami	medzijadrové vzdialenosti, silové konštanty väzieb, rozloženie nábojov v molekulách
Ramanova spektroskopía	$10^{11} - 10^{14}$	3-3000	$4 \cdot 10^{-2} - 40$	čistá rotácia alebo rotácie s vibráciami	medzijadrové vzdialenosti, silové konštanty väzieb, rozloženie nábojov v molekulách
spektroskopía UV-VIS	$10^{14} - 10^{16}$	3000-300000	40 - 4000	elektrónové prechody	všetky hore uvedené vlastnosti, + disociačné energie väzieb

Tab. 4. Prehľad využívaných spektroskopických metód a charakteristika príslušných optických spektier [7]

4.5 Aplikácie IČ spektrometrie

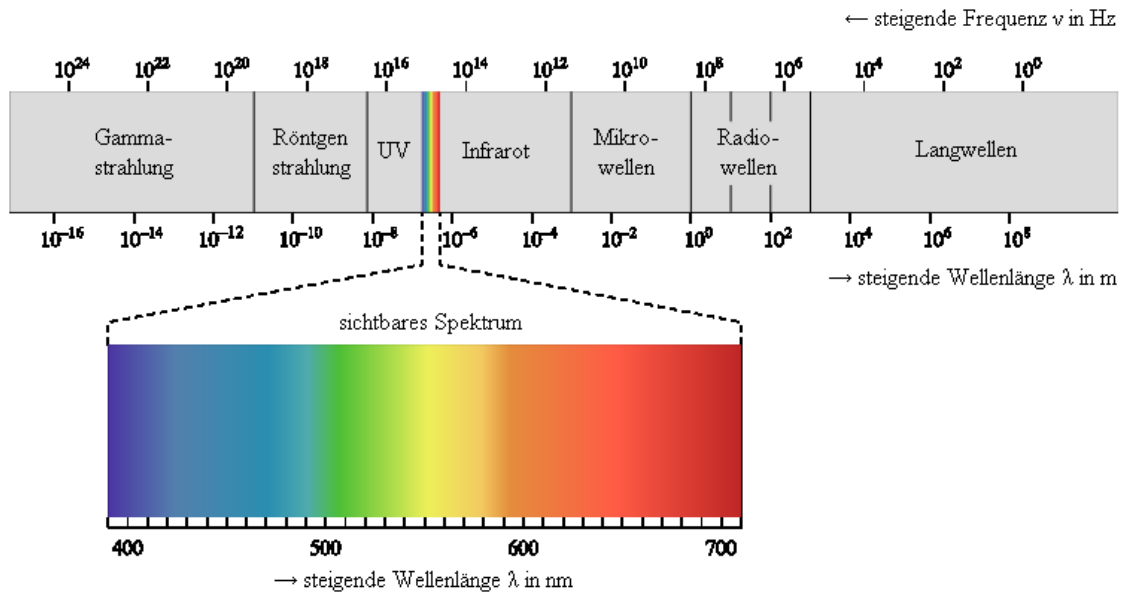
Infračervená spektroskopia nájde svoje uplatnenie vo výskume ale aj v priemysle ako spoľahlivá metóda pri kontrole kvality. Vďaka technologickej vyspelosti vyhodnocovacích systémov je užívateľsky prístupnou a pomerne rýchlou metódou. IČ spektroskopickému štúdiu môžu byť podrobené kvapalné aj tuhé vzorky. Pokrok v rozsahu digitalizácie knižníc, ktoré obsahujú infračervené spektrá umožňujú identifikáciu neznámych látok. Uplatnenie IR spektroskopických metód je v organickej aj v anorganickej chémii.

4.6 Výhody FTIR spektroskopie oproti disperznej IČ spektroskopii

FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) spektroskopia využíva na rozdiel od disperznej spektroskopie interferenciu spektra, ktorú meria interferogram modulovaného zväzku žiarenia po priechode vzorkou. Klasický spektrálny záznam dosiahneme pomocou matematickej metódy Fourierovej transformácie. Pri meraní dopadá na detektor vždy celý zväzok žiarenia a to umožňuje experimenty, pri ktorých dochádza k energetickým stratám u silne absorbujúcich vzoriek. Taktiež je možné meranie s nástavcami pre analýzu pevných alebo kvapalných vzoriek v odrazenom svetle – táto metóda sa nazýva reflektančná infračervená spektroskopia. Rozvoj FTIR spektrometrie umožnil i rozvoj infračervenej mikroskopie. [10]

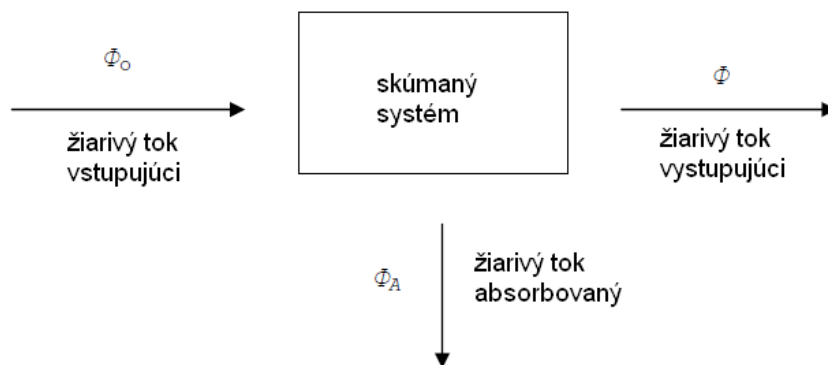
5 UV-VIS SPEKTROSKOPIA

Pôsobením ultrafialového a viditeľného elektromagnetického žiarenia (UV-VIS) na molekuly dochádza k vzniku pásových elektrónových spektier. Ultrafialovú a viditeľnú oblasť elektromagnetického žiarenia znázorňuje obrázok (Obr. 10).



Obr. 10. Elektromagnetické spektrum s popisom viditeľnej oblasti [13]

Vlnové dĺžky tohto typu žiarenia UV-VIS sa nachádzajú v intervale 200-780 nm. Ako vidíme na obrázku, viditeľné spektrum sa v závislosti na vlnovej dĺžke javí ľudskému oku ako farebné. Podľa toho, ktorá vlnová dĺžka viditeľného svetla nie je látkou absorbovaná, takú farbu daná látka vykazuje. To predstavuje schéma na obrázku (Obr. 11).

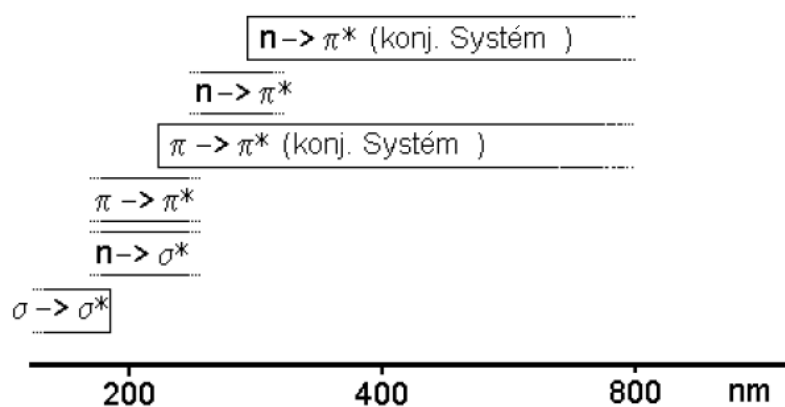


Obr. 11. Absorpcia žiarenia systémom

Elektrónové prechody, ktoré môžu nastať pri absorpcii UV-VIS spektra, sa uskutočňujú za veľmi dobu kratšiu ako je perióda vibrácie atómového jadra (10^{-13} s). Je to preto, lebo jadrá atómov sú v porovnaní s elektrónmi ťažké a málo pohyblivé. Tento princíp preskokov elektrónov z jednej energetickej hladiny do druhej je známy ako *Franckov-Condonov princíp*. Z toho vyplýva, že počas elektrónového prechodu sa polohy ani rýchlosti jadier atómov nesačia zmeniť. Energetické rozdiely medzi elektrónovými stavmi sú ďaleko väčšie ako medzi dvomi vibračnými alebo rotačnými hladinami. Elektrónové pásové spektrum v sebe preto zahŕňa aj prejavy vibrácie a rotácie atómov. [7]

Typy elektrónových prechodov súvisia s väzbovými a neväzbovými atómovými a molekulovými orbitálmi. Elektrónové prechody rozdeľujeme takto (Obr. 12):

- $\pi \rightarrow \pi^*$: v zlúčeninách s násobnou väzbou a v konjugovaných zlúčeninách, ležia UV oblasti a sú charakteristické vysokou hladinou molárneho absorpčného koeficientu, rádovo (10^4 - 10^5) $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.
- $n \rightarrow \sigma^*$: v nasýtených zlúčeninách, ktoré obsahujú O, N, S a halogény. Pri týchto prechodoch je intenzita žiarenia pomerne nízka a ϵ v intervale (10 - 100) $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.
- $n \rightarrow \pi^*$: v nenasýtených zlúčeninách s voľným elektrónovým párom a π -elektrónmi, intenzita žiarenia je pomerne nízka ako u $n \rightarrow \sigma^*$ prechodu.
- $\sigma \rightarrow \sigma^*$: v zlúčeninách s absorpciou do 200 nm vo vákuovej UV oblasti, jedná sa o pomerne intenzívne prechody. Sú to jediné prechody molekúl bez dvojitých väzieb a voľných elektrónových párov. [16]



Obr. 12. Typy elektrónových prechodov [17]

5.1 Molárny absorpčný koeficient

Schopnosť látky absorbovať elektromagnetické žiarenie o určitej vlnovej dĺžke vyjadrujeme koreláciou vlnovej dĺžky alebo vlnočtu s absorpčným maximom alebo príslušnou absorbanciou (Tab. 3). Využitím veličiny nazvanej molárny absorpčný koeficient ϵ dokážeme schopnosť látky absorbovať žiarenie o určitej vlnovej dĺžke omnoho presnejšie. Koeficient ϵ odpovedá absorbancii pri jednotkovej hrúbke absorbujúcej vrstvy a jednotkovej molárnej koncentrácii. Molárny absorpčný koeficient vyjadrujeme v jednotkách $\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

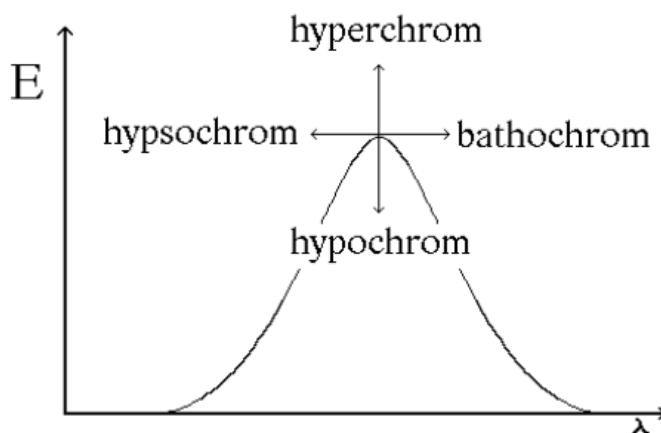
5.2 Vplyv prostredia na absorpčné spektrum v oblasti UV-VIS

Zmenou štruktúry molekuly alebo pôsobením vonkajších vplyvov sa môže poloha absorpčných pásov meniť. Pre posun pásov bola prijatá nasledujúca klasifikácia:

- Bathochromný posuv – tzv. červený posuv smerom do oblasti väčších vlnových dĺžok.
- Hypsochromný posuv – tzv. modrý posuv smerom do oblastí menších vlnových dĺžok.

So zmenami intenzity pásu súvisia pojmy:

- Hyperchromný efekt – zvýšenie intenzity absorpcie,
- Hypochromný efekt – zníženie intenzity absorpcie .



Obr. 13. Posuny absorpčného pásu pôsobením vonkajších vplyvov [17]

II. PRAKTICKÁ ČASŤ

6 STANOVENIE CIEĽOV EXPERIMENTÁLNEJ ČASTI

V praktickej časti diplomovej práce boli študované vlastnosti roztokov derivátov celulózy v 1-methoxypropanole. Štyri skupiny zdanlivo rozdielne zameraných meraní poskytujú spoločne predstavu správania roztokov vybraných mononitrátov a dinitrátov celulózy. Tým sme schopní lepšie pochopiť súvislosti medzi vlastnosťami a pozerat' tak na kladené otázky komplexnejšie.

Cieľom tejto časti diplomovej práce je:

- štúdium viskozitných vlastností roztokov mononitrátov a dinitrátov celulózy, určenie koncentračných závislostí a stanovenie limitných viskozitných čísel skúmaných vzoriek;
- sledovanie priebehu procesu odparovania rozpúšťadla pri troch zvolených teplotách, ktoré viedlo k príprave filmov derivátov nitrocelulózy využitých v ďalších meraniach;
- charakterizácia vzoriek nitrocelulóz meraním základných spektier UV-VIS a FTIR s ohľadom na použité rozpúšťadlo pri príprave filmov.

Na nasledujúcich stránkach je popis jednotlivých meraní a spracované výsledky sú zhodnotené formou diskusie v závere experimentálnej časti tejto diplomovej práce.

7 VISKOZITNÉ CHOVANIE ROZTOKOV NITROCELULÓZY

Nasledujúca časť tejto práce je zameraná na štúdium viskozitného chovania roztokov mononitrátov a dinitrátov celulózy v rozpúšťadle 1-methoxypropanol. Roztoky boli pripravené o rôznych koncentráciách a cieľom bolo zhodnotiť závislosť viskozity na koncentrácii a následne výpočtom stanoviť konštanty Hugginsovej rovnice. Na nasledujúcich stránkach je popis experimentálnej časti diplomovej práce.

7.1 Teoretické základy pre stanovenie viskozitných vlastností roztokov

Chovanie hmoty spôsobené účinkom vonkajších mechanických síl je predmetom skúmania v obore reológie. Tá sa zaoberá tokom a deformáciou hmoty, a rozlišuje dva typy chovania:

- elastické,
- viskozitné.

Medzi tými dvomi krajnými stavmi rozlišujeme ešte tretí a tým je viskoelastické chovanie, ktoré vykazujú niektoré koloidne disperzné systémy.

Hmota, ktorá sa správa viskozitne, pôsobením sily tečie a po ukončení pôsobenia sily sa zastaví, ale nevracia sa do pôvodného stavu. Relatívny pohyb dvoch paralelných rovín tekutiny spôsobuje vznik šmykového napätia, ktoré je priamo úmerné gradientu rýchlosti medzi vrstvami:

$$\tau_{xy} = -\eta \frac{du_x}{dy} \quad (11)$$

kde τ_{xy} je šmykové napätie [$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$] pôsobiace v smere osi x kolmo k rovine y, u_x je rýchlosť toku s smere osi x, $\frac{du_x}{dy}$ je gradient rýchlosti.

Konštanta úmernosti η je dynamická viskozita. Je mierou vnútorného odporu, ktorý kladú medzimolekulárne príťažlivé sily a chaotický tepelný pohyb, proti relatívnemu pohybu rôznych častí tekutiny. Rozmer dynamickej viskozity je $\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1} = \text{Pa}\cdot\text{s}$.

Kinematickú viskozitu získame podielom dynamickej viskozity a hustoty roztoku. Rozmerom kinematickej viskozity je $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (12)$$

Vzhľadom na to, že v prípade roztokov nitrocelulózy sa jedná o koloidnú disperziu, má vplyv na reologické chovanie celého systému viskozita:

- viskozita disperzného prostredia – rozpúšťadla;
- koncentrácia častíc nitrocelulózy;
- veľkosť a tvar častíc;
- interakcie medzi časticami v systéme.

Častice nitrocelulózy rozpustené v rozpúšťadle spôsobujú zaplnenie priestoru, ktoré zaujíma tečúce disperzné prostredie (rozpušťadlo) a tak zväčšujú gradient rýchlosti v smere kolmom na prúdenie. Z toho vyplýva, že viskozita disperzného prostredia (rozpušťadla) je vždy nižšia než je viskozita celého systému.

K stanoveniu viskozity systému nitrocelulóza – rozpúšťadlo sme použili okrem kinematickej a dynamickej viskozity aj nasledujúce veličiny:

Relatívna viskozita:
$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (13)$$

Špecifická viskozita:
$$\eta_{spec} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{rel} - 1 \quad (14)$$

Redukovaná viskozita:
$$\eta_{red} = \frac{\eta_{spec}}{c} \quad (15)$$

Inherentní viskozita:
$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{c} \quad (16)$$

Limitné viskozitné číslo:
$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red} = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{inh} \quad (17)$$

kde η je viskozita celého systému, η_0 je viskozita čistého rozpúšťadla, c je koncentrácia roztoku.[18]

Vzhľadom na to, že roztoky derivátov nitrocelulózy sú roztokmi makromolekulárnej látky je viskozita ovplyvňovaná množstvom rozpúšťadla zadržaného v klbkách reťazcov nitrocelulózy. Vzťah medzi viskozitou makromolekulárnych roztokov a molárnou hmotnosťou polyméru M vyjadril v 30. rokoch 20. storočia Staudinger rovnicou:

$$\frac{\eta_{spec}}{c} = K'M \quad (18)$$

Po prevedení dôkladnejších meraní sa tento vzťah definoval ako Mark-Houwinkova rovnica, ktorá sa používa:

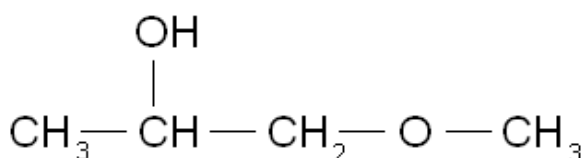
$$[\eta] = K.M^\alpha \quad (19)$$

obidva parametre konštanta K , exponent α závisia na systéme polymér rozpúšťadlo. U derivátov polysacharidov býva exponent α spravidla (nie vždy), vyšší než u polyamidov, polyestrov, polyéterov a vinylových polymérov. Dosahuje hodnoty blízke 1 a na rozpúšťadlách je skoro vždy nezávislý. [19]

7.2 1-METHOXY-2-PROPANOL ako rozpúšťadlo pre nitrocelulózu

Ako rozpúšťadlo pri príprave roztokov vybraných vzoriek nitrocelulózy bol zvolený 1-methoxypropanol. Je známy pod viacerými názvami ako rozpúšťadlo pre živice, kaučuky a polymérne materiály. Jedná sa o látku zdraviu škodlivú, ktorá môže dráždiť oči, pokožku a dýchacie sliznice.

1-methoxypropanol je organická zlúčenina (Obr. 14), ktorej molekula sa skladá z uhlíku, kyslíku a vodíku. Je to čistá bezfarebná tekutina, ľahkého éterového zápachu. Je miešateľný s vodou. Pri bežných podmienkach skladovania a použitia je stabilný, ale horľavý. V tabuľke č. 6 sú uvedené fyzikálne charakteristiky rozpúšťadla. [20]



Hustota pri 20°C	0,962 g/cm ³
Bod topenia	-95 °C
Bod varu	120°C

Obr. 14. Štruktúra 1-methoxy-2-propanolu a fyzikálne hodnoty [20]

7.3 Vzorky skúmaných mononitrátov a dinitrátov celulózy

Študované vzorky nitrocelulózy sa líšili navzájom molekulovou hmotnosťou. Východisková surovina bola vyrobená kanadskou firmou SIMONS INC. A jednotlivé vzorky boli označené MNC-1, MNC2 a MNC-3 pre mononitráty celulózy a DNC-E9, DNC-2, DNC-3 a DNC-4 pre dinitráty celulózy.



Obr. 15. Vzorky MNC-3 (vľavo) a DNC-E9 (vpravo)

7.4 Meranie viskozity

Viskozitu kvapaliny je možné merať rôznymi spôsobmi a to pomocou:

- kapilárneho viskozimetru,
- guľôčkového viskozimetru,
- rotačného viskozimetru.

Pre naše meranie bol zvolený kapilárny Ubbelohdeho viskozimeter s visiacou hladinou (Obr. 16). Ten sa používa hlavne pre meranie viskozity newtonovských kvapalín. Podstatou je meranie doby Δt potrebnej k výtoku V_0 testovanej kvapaliny o hustote ρ kapilárou s polomerom R a dĺžke L vplyvom tiaže g . [21]

7.4.1 Aparatúra pre meranie viskozity



*Obr. 16. Vodný kúpeľ Julabo s možnosťou regulácie teploty vody (vľavo);
Ubbelohdeho viskozimeter (vpravo)*

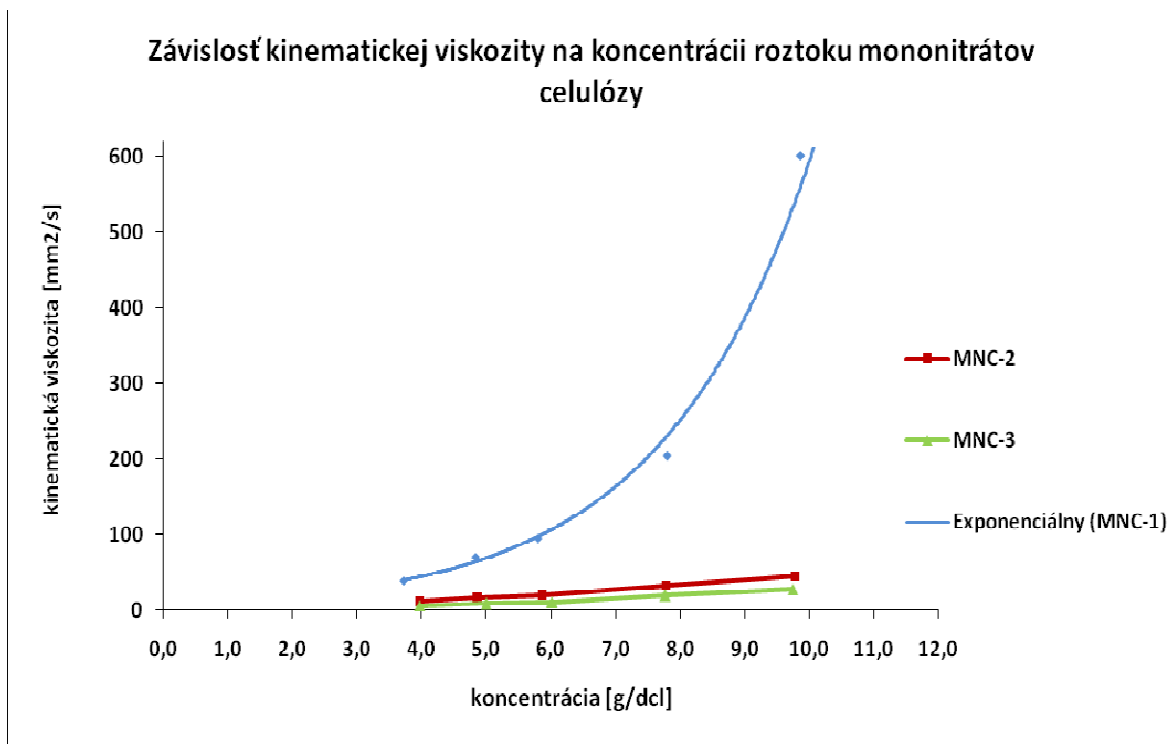
7.5 Príprava roztokov a postup merania

Pre jednotlivé merania bolo nutné pripraviť roztoky mononitrátov a dinitrátov celulózy o zadaných koncentráciách. Pracovali sme so vzorkami: MNC-1, MNC-2, MNC-3, DNC-E9, DNC-2, DNC-3 a DNC-4. Jedná sa o priemyselné označenie nitrátov celulózy. Jednotlivé vzorky sa líšili molárnou hmotnosťou. Postup prípravy roztokov je uvedený v bodoch pre lepšiu prehľadnosť.

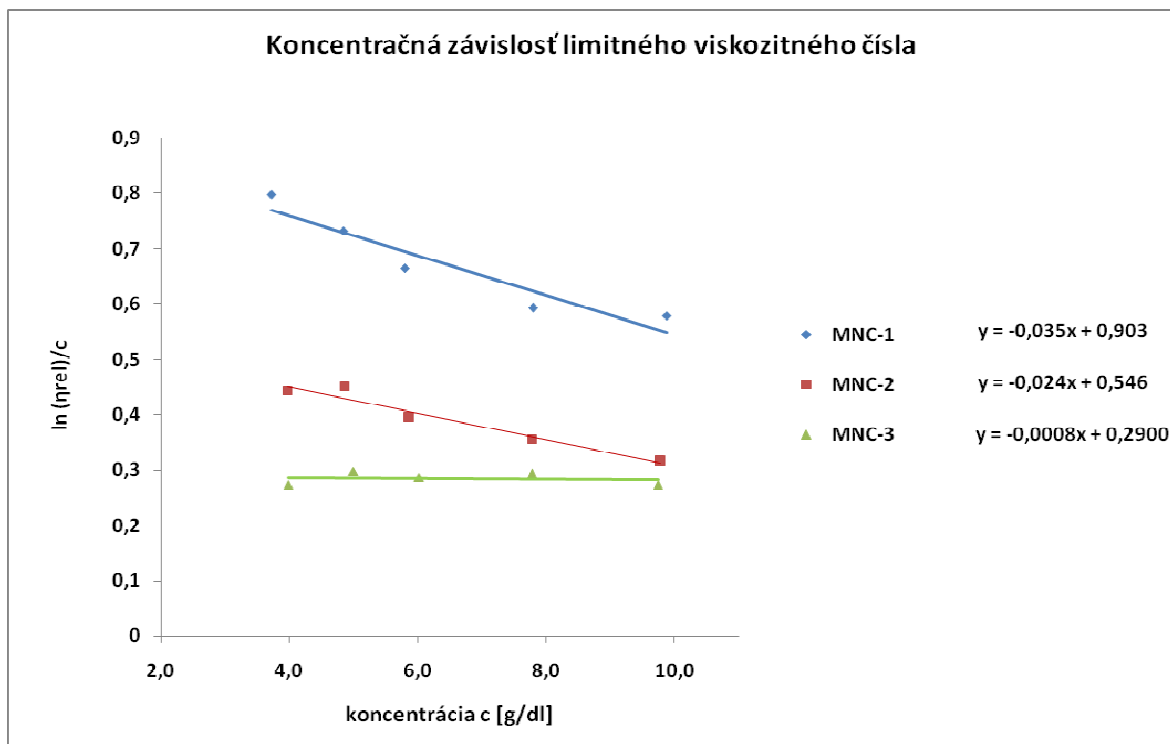
1. Zadané koncentrácie roztokov:

Koncentrácia	10 %	8%	6%	5%	4%
Navážka [g]	2,5	2,0	1,5	1,25	1,0

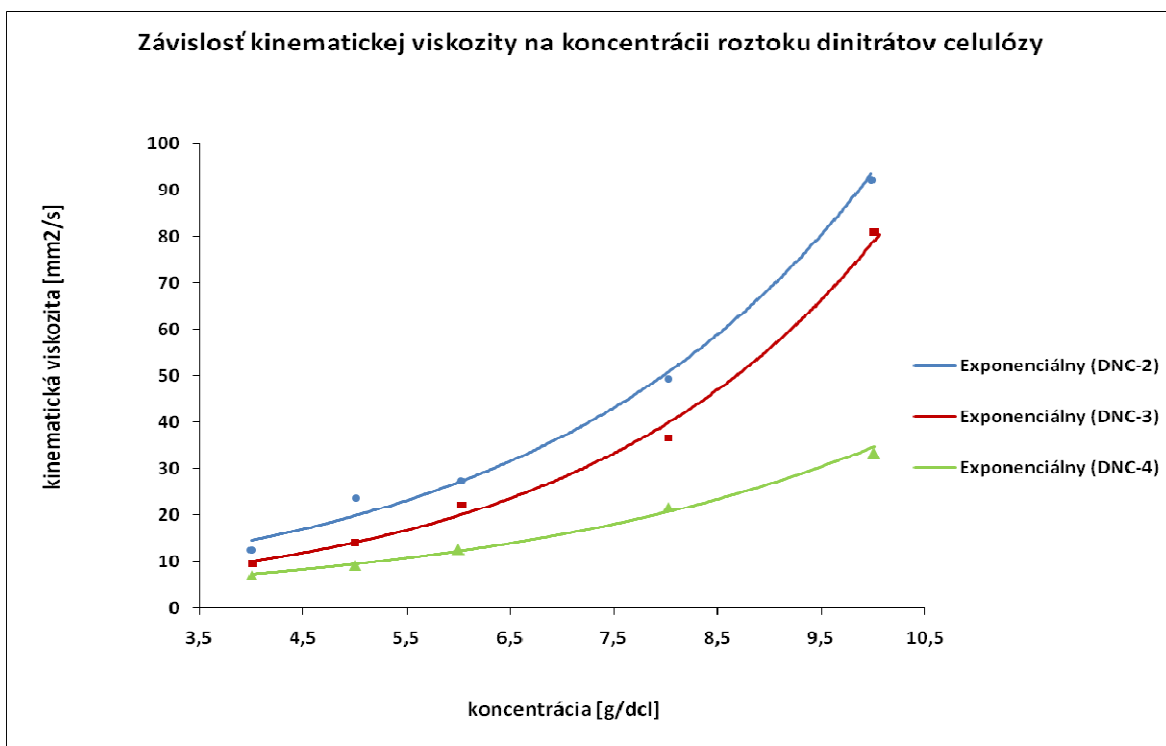
2. Vzorky nitrátov celulózy je nutné pred vážením zhomogenizovať.
3. Podľa zadaných koncentrácií navážte do odmerných baniek o objeme 25ml vzorky nitrátov a doplňte roztokom rozpúšťadla 1-methoxypropanolu.
4. Banky je nutné odložiť na dostatočný čas, aby došlo k dokonalému rozpusteniu.
5. Vzorky po celú dobu experimentu skladujeme na chladnom mieste s minimálnym prístupom svetla (chladnička), pretože sa jedná o biopolymér, ktorý je náchylný na degradáciu UV žiarením a mikroorganizmami.
6. Dokonale rozpustenou vzorkou roztoku nitrocelulózy naplníme viskozimeter a necháme sústavu vytemperovať na ustálenú teplotu 24-25°C. Počas merania je dôležité udržiavať konštantnú teplotu, pretože má výrazný vplyv na hodnoty viskozity.
7. Pre každý roztok o danej koncentrácii zmeriame čas prietoku 5x. Zo získaných hodnôt časov a konštanty viskozimetru vypočítame kinematickú viskozitu a dopočítame ostatné požadované údaje o roztoku.
8. Je dôležité zvoliť vhodný priemer kapiláry viskozimetru, aby časy prietoku dosahovali hodnoty vyššie ako je 200s.
9. Koncentračné závislosti viskozity sme vyniesli do grafov (Obr. 17-Obr. 21).



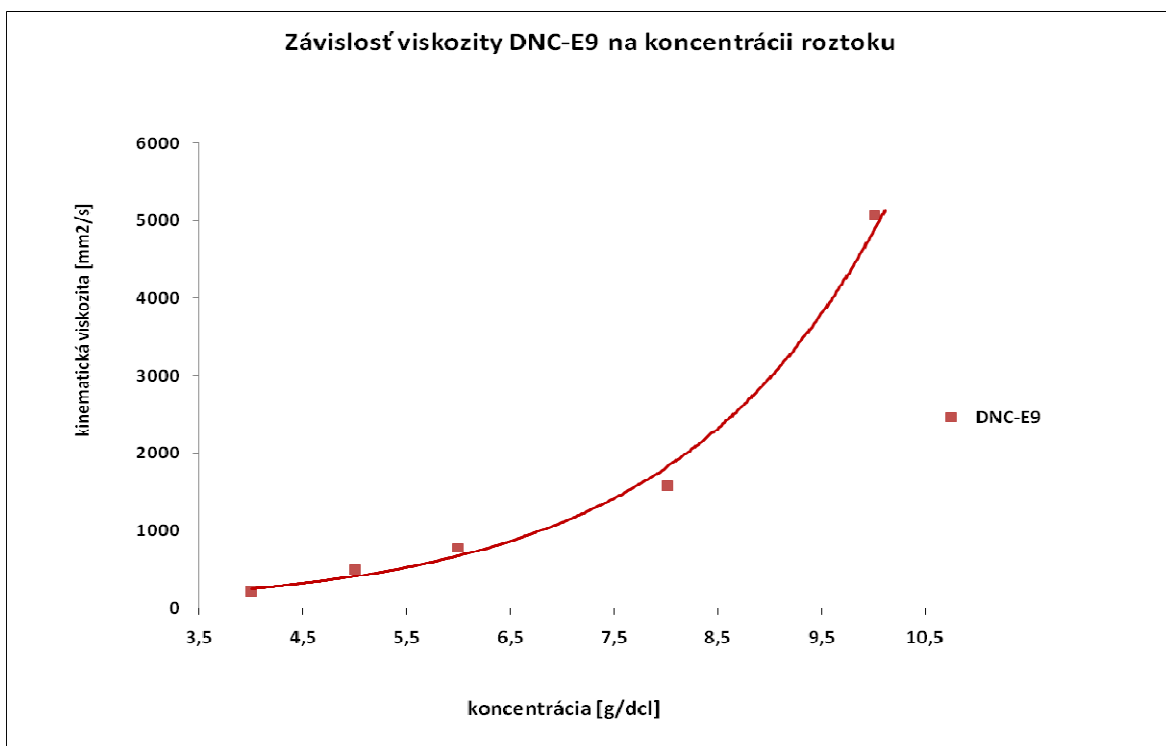
Obr. 17. Graf koncentračnej závislosti kinematickej viskozity roztokov mononitrátov celulózy



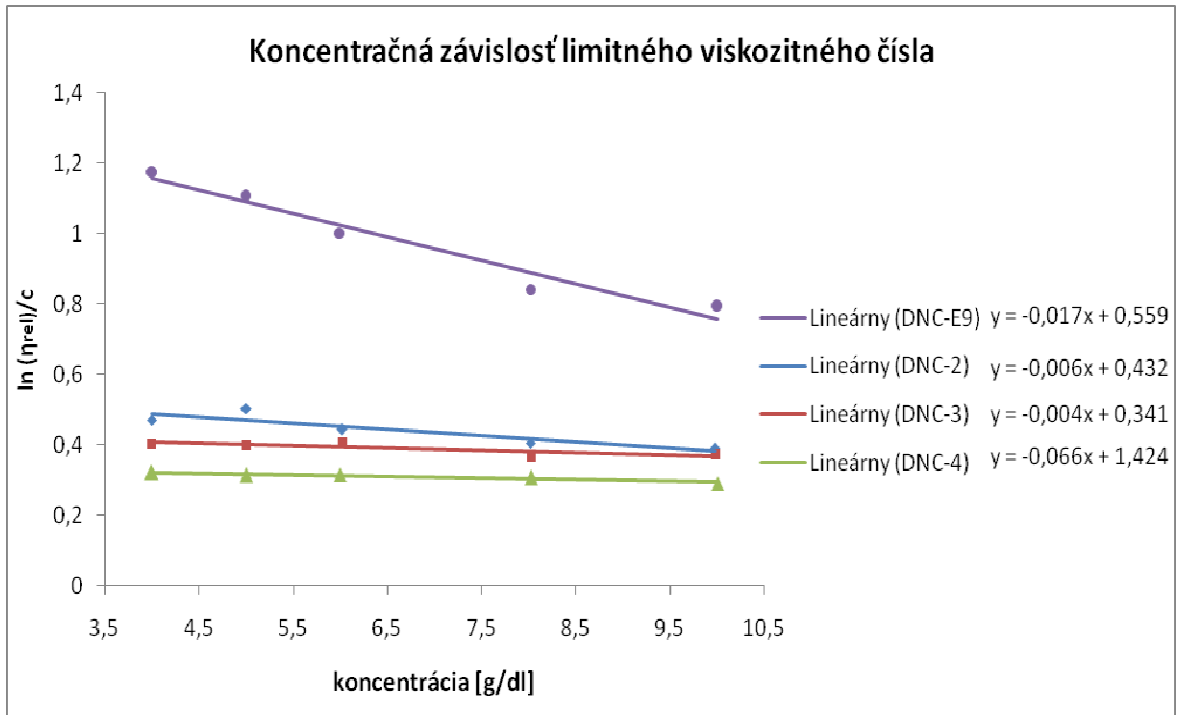
Obr. 18. Linearizácia koncentračnej závislosti viskozity pre určenie hodnoty limitného viskozitného čísla mononitrátov celulózy



Obr. 19. Graf koncentračnej závislosti kinematickej viskozity roztokov dinitrátov celulózy



Obr. 20. Graf koncentračnej závislosti kinematickej viskozity roztokov dinitrátov celulózy



Obr. 21. Linearizácia koncentračnej závislosti viskozity pre určenie hodnoty limitného viskozitného čísla dinitrátov celulózy

Limitné viskozitné čísla sme odčítali z rovnice priamky a zo vzťahu Hugginsovej rovnice :

$$\frac{\ln(\eta_{rel})}{c} = [\eta] - k_H \cdot [\eta]^2 c \quad (20)$$

číslo vzorku	označenie nitrátu	$\frac{\ln(\eta_{rel})}{c}$	$[\eta]$	k_H
1	MNC-1	0,58	0,9034	0,04289
2	MNC-2	0,32	0,5468	0,08027
3	MNC-3	0,27	0,2900	0,00951
4	DNC-E9	0,79	1,4240	0,00838
5	DNC-2	0,39	0,5590	0,01920
6	DNC-3	0,37	0,4322	0,02141
7	DNC-4	0,29	0,3420	0,56428

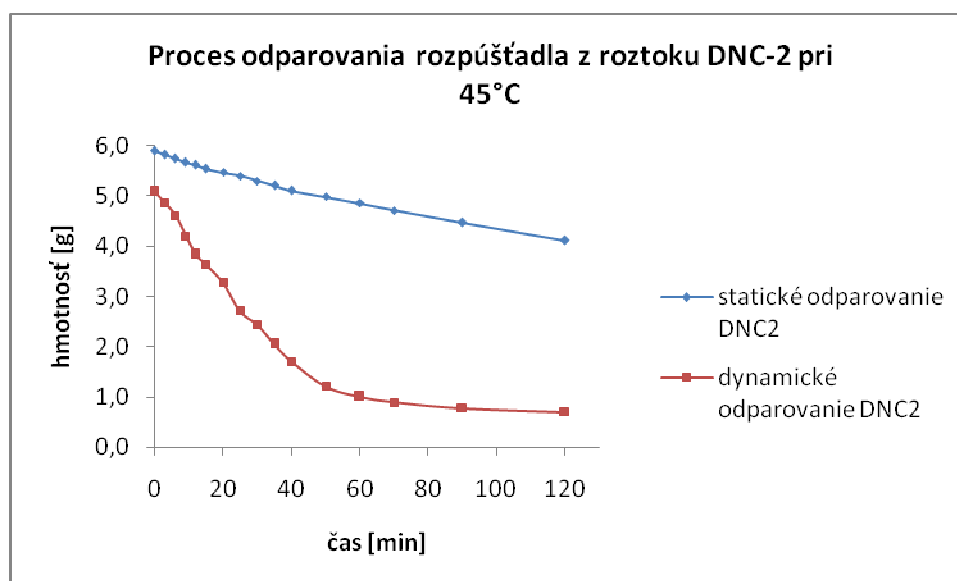
Tab. 5. Výsledné hodnoty limitných viskozitných čísel a konštánt Hugginsovej rovnice

8 ODPAROVANIE ROZPÚŠŤADLA Z ROZTOKOV DERIVÁTOV NITROCELULÓZY

Pri skúmaní chovania roztokov derivátov nitrocelulózy bola zadaná úloha, technikou odparovania pripraviť z roztokov filmy.

Proces odparovania využívame pri oddeľovaní zložiek kvapalných sústav. Z roztoku sa účinkom dodaného tepla odparí rozpúšťadlo. Skupenská premena *kvapalina – plyn* molekúl rozpúšťadla prebieha len na povrchu roztoku. Odparujú sa tie molekuly, ktoré majú najvyššiu energiu a tá je dostatočná na prekonanie kohéznych síl v roztoku. Rýchlosť odparovania závisí od teploty okolia, tlaku pár nad kvapalinou, vlastností roztoku tzn. veľkosti príťažlivých síl v roztoku a veľkosti povrchu, z ktorého dochádza k odparovaniu.

Ďalším faktorom, ktorý má značný vplyv na proces odparovania je pohyb plynu nad roztokom. Dôkazom toho sú namerané výsledky pri použití rozdielnych typov sušiarňí. Pri statickom odparovaní bola použitá sušiareň bez ventilátoru a pri dynamickom sušiareň s ventilátorom. Obe sušiarne mali nastavenú rovnakú teplotu 45°C a časové intervaly odčítavania hmotnostného úbytku rozpúšťadla z roztoku DNC-2 boli zhodné. Ako môžeme vidieť na nasledujúcom grafe (Obr. 22), pokles hmotnosti roztoku v dôsledku odparovania rozpúšťadla bol v prípade sušiarne s ventilátorom výrazne rýchlejší než pri použití sušiarne bez ventilátoru.



Obr. 22. Porovnanie priebehu odparovania v dvoch typoch sušiarňí

8.1 Príprava vzoriek na odparovanie

Na odparovanie roztokov derivátov nitrocelulózy k príprave filmov na meranie UV-VIS a FTIR boli použité tie isté roztoky ako k meraniu viskozity. Z pripravených roztokov, boli vybrané roztoky s najvyššou koncentráciou 10%. Jedná sa o 3 roztoky mononitrátov celulózy: MNC-1, MNC-2, MNC-3 a 4 roztoky dinitrátov celulózy: DNC-E9, DNC-2, DNC-3 a DNC-4 (Tab. 6).

označenie nitrátu	koncentrace [g/dcl]	hustota [g/ml]
MNC-1	9,875	0,9543
MNC-2	9,786	0,9271
MNC-3	9,746	0,9626
DNC-E9	10,008	1,0435
DNC-2	9,982	1,0502
DNC-3	10,006	1,0685
DNC-4	10,008	1,0620

Tab. 6. Charakteristiky roztokov

Zvolili sme tri teploty, pri ktorých odparovanie rozpúšťadla prebiehalo:

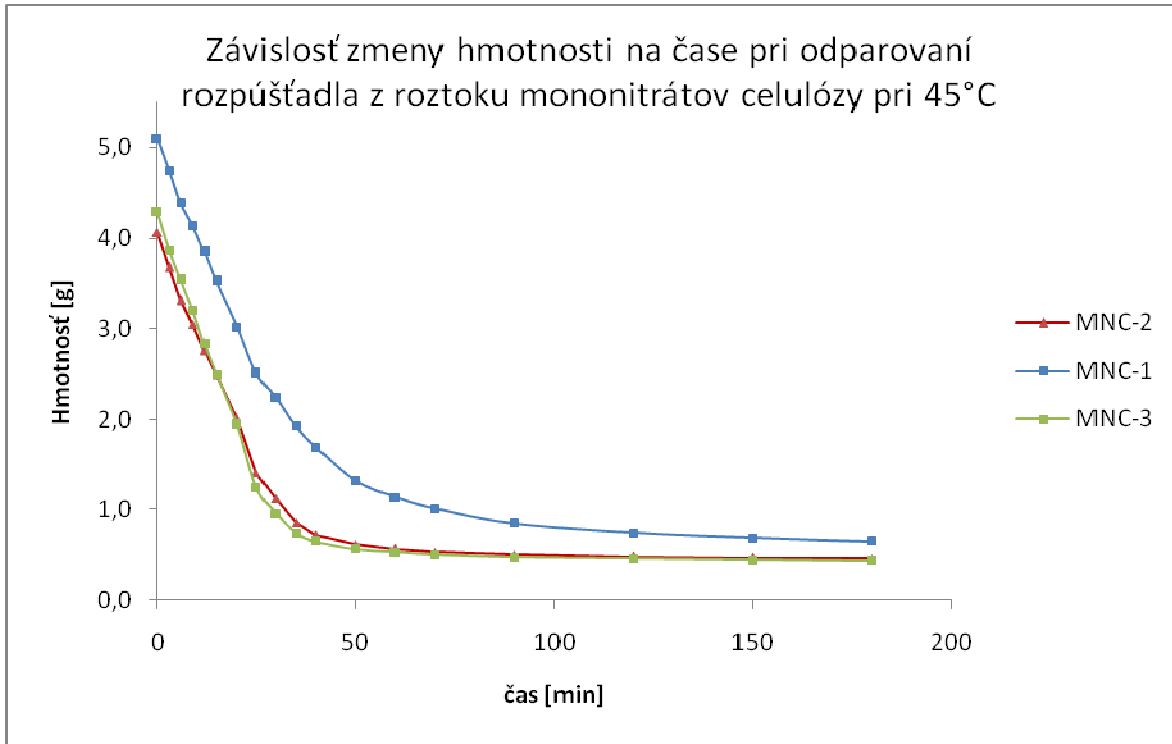
- 45°C,
- 50°C,
- 55°C.

Hmotnosť vzoriek bola odčítavaná v nasledujúcich časoch:

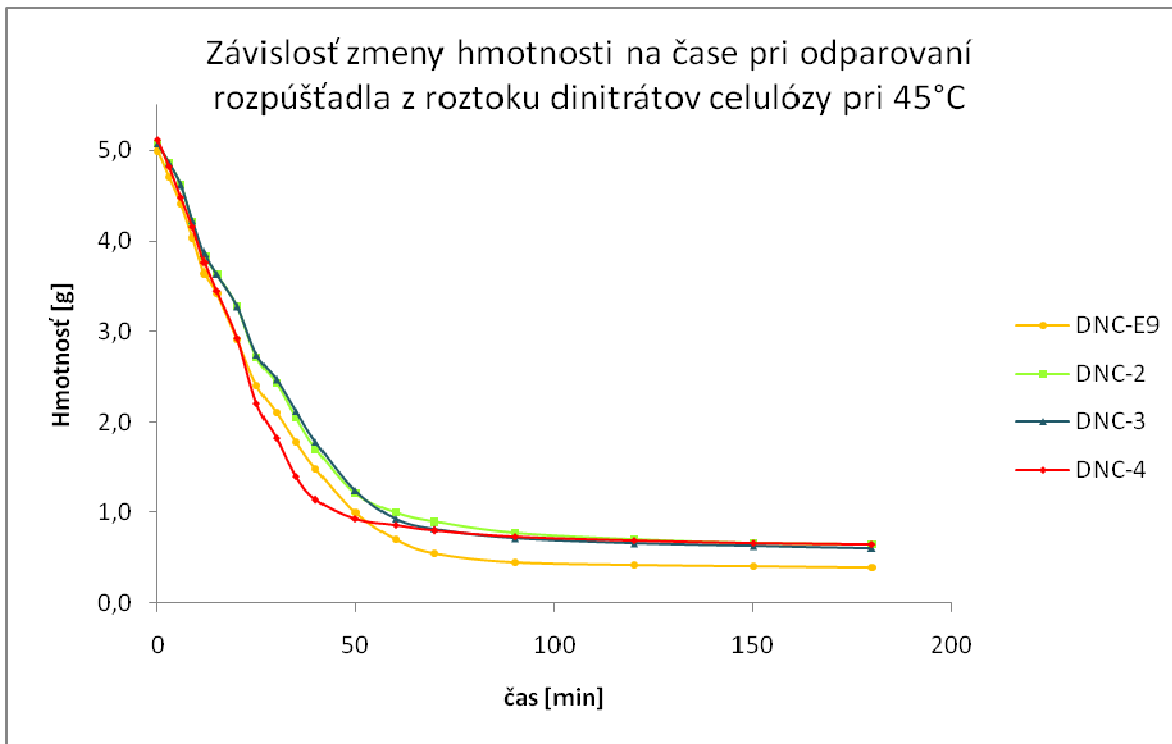
t[min]	0	3	9	12	15	20	25	30	35	40	45	50	60	70	90	120	150	180
--------	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----	-----	-----

Tab. 7. Časové intervaly pozorovania zmien hmotnosti vzoriek pri odparovaní

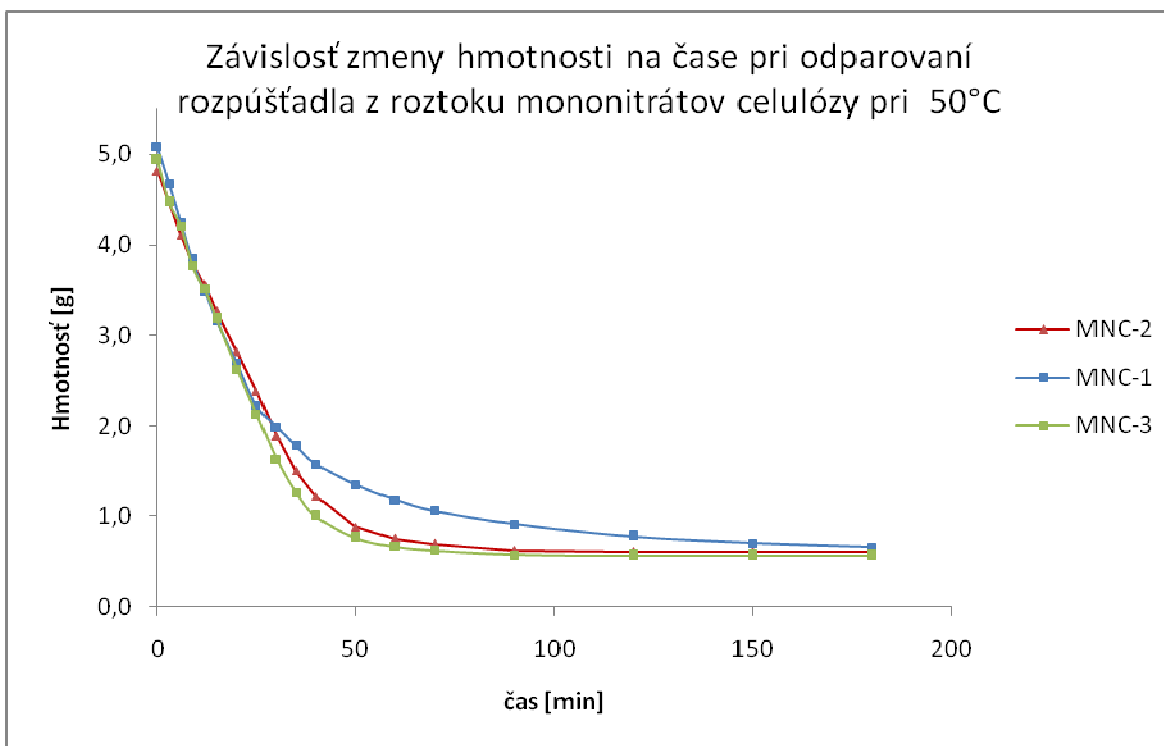
Pre každú vzorku sme vyniesli do grafu závislosť zmeny hmotnosti vzorku na čase odparovania.(Obr. 23-Obr. 28)



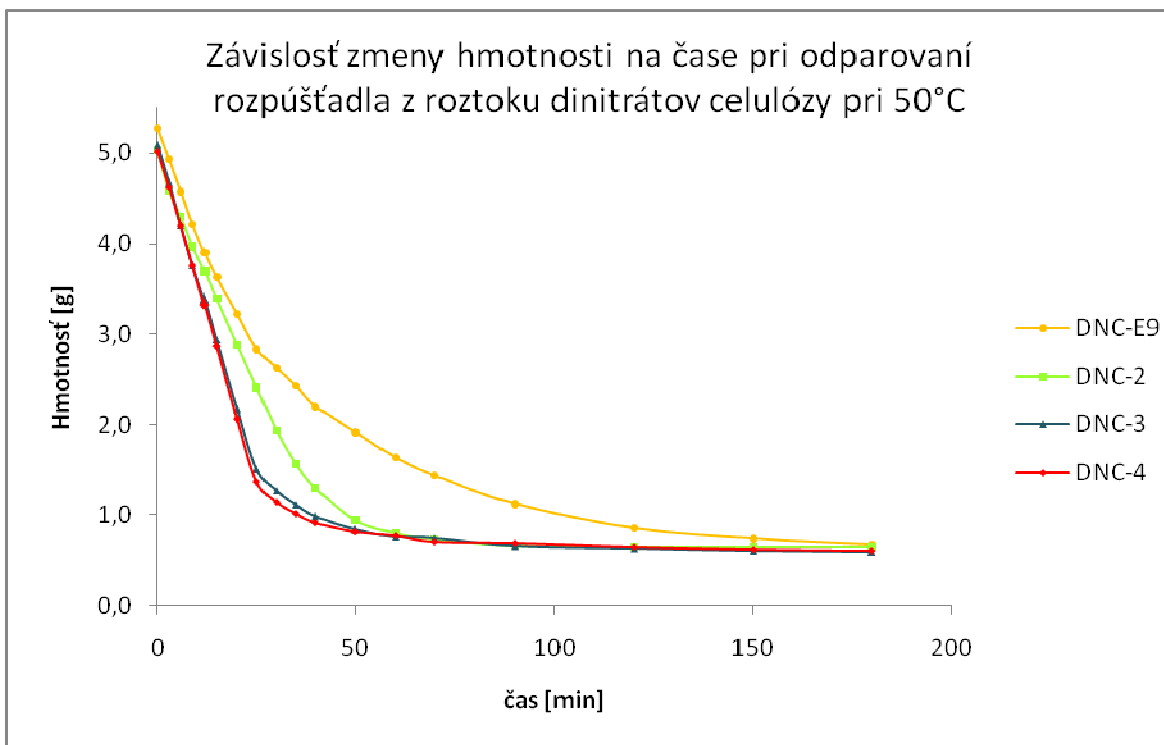
Obr. 23. Priebeh procesu odparovania rozpúšťadla z roztokov pri teplote 45°C



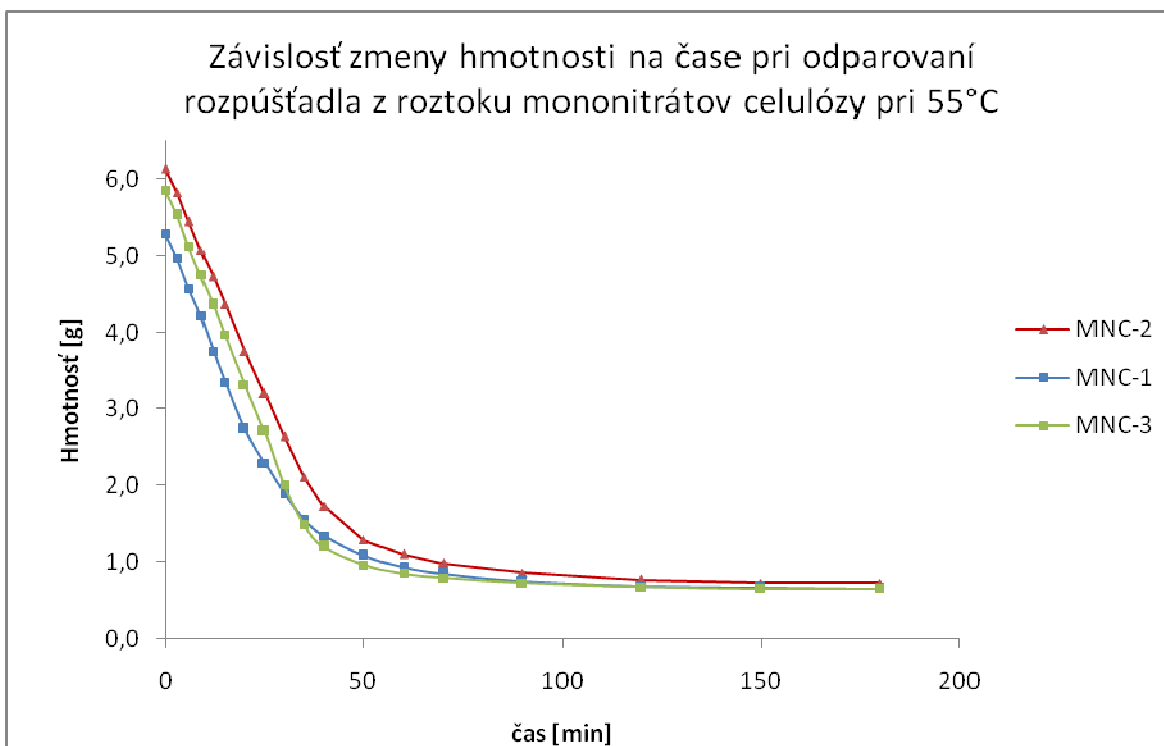
Obr. 24. Priebeh procesu odparovania rozpúšťadla z roztokov pri teplote 45°C



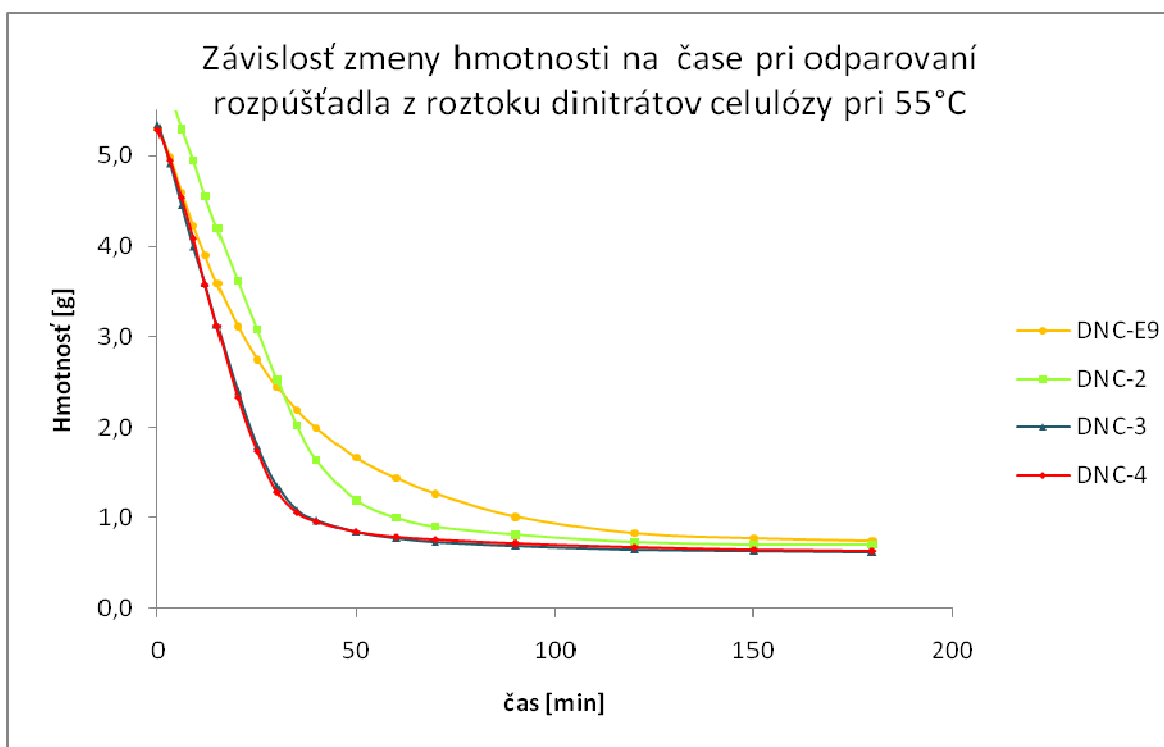
Obr. 25. Priebeh procesu odparovania rozpúšťadla z roztokov pri teplote 50°C



Obr. 26. Priebeh procesu odparovania rozpúšťadla z roztokov pri teplote 50°C

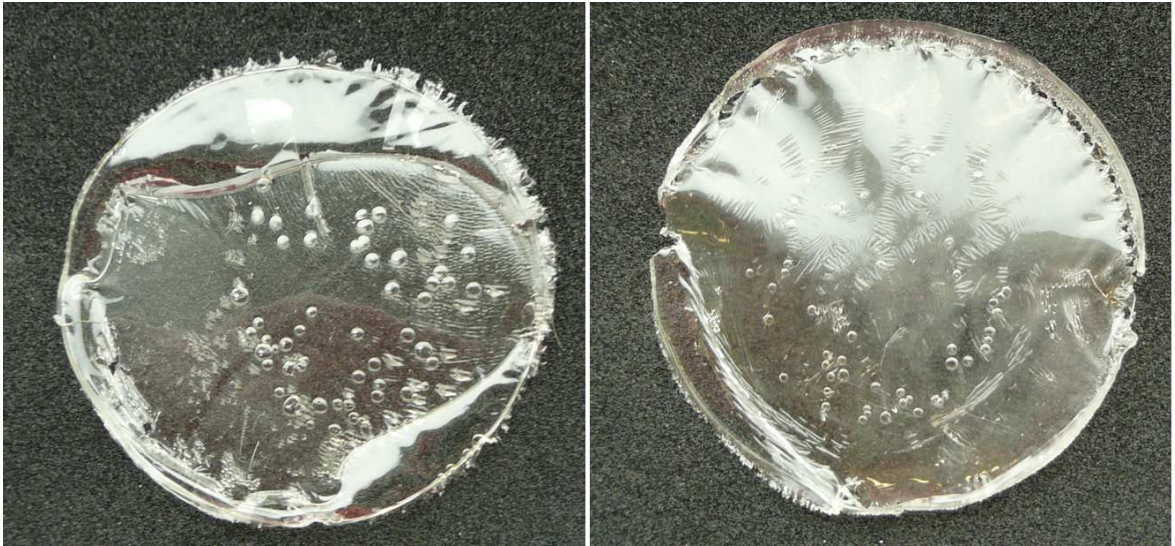


Obr. 27. Priebeh procesu odparovania rozpúšťadla z roztokov pri teplote 55°C



Obr. 28. Priebeh procesu odparovania rozpúšťadla z roztokov pri teplote 55°C

Odparovaním rozpúšťadla z roztokov nitrátov celulózy sme získali filmy, ktoré boli využité v spektroskopických metódach identifikácie študovaných vzoriek.(Obr. 29)



Obr. 29. Film DNC-E9 (vľavo) a film MNC-1 (vpravo)

Ako je zrejmé z priložených obrázkov, povrch vzoriek bol nerovnomerný, a to v závislosti na rýchlosti odparovania a teda aj teplote, pri ktorej proces prebiehal. Pre pozorovanie absorpčných spektier bolo nutné z filmov vystrihnúť vzorky s čo možno najhladším povrchom.

9 UV-VIS SPEKTROSKOPIA

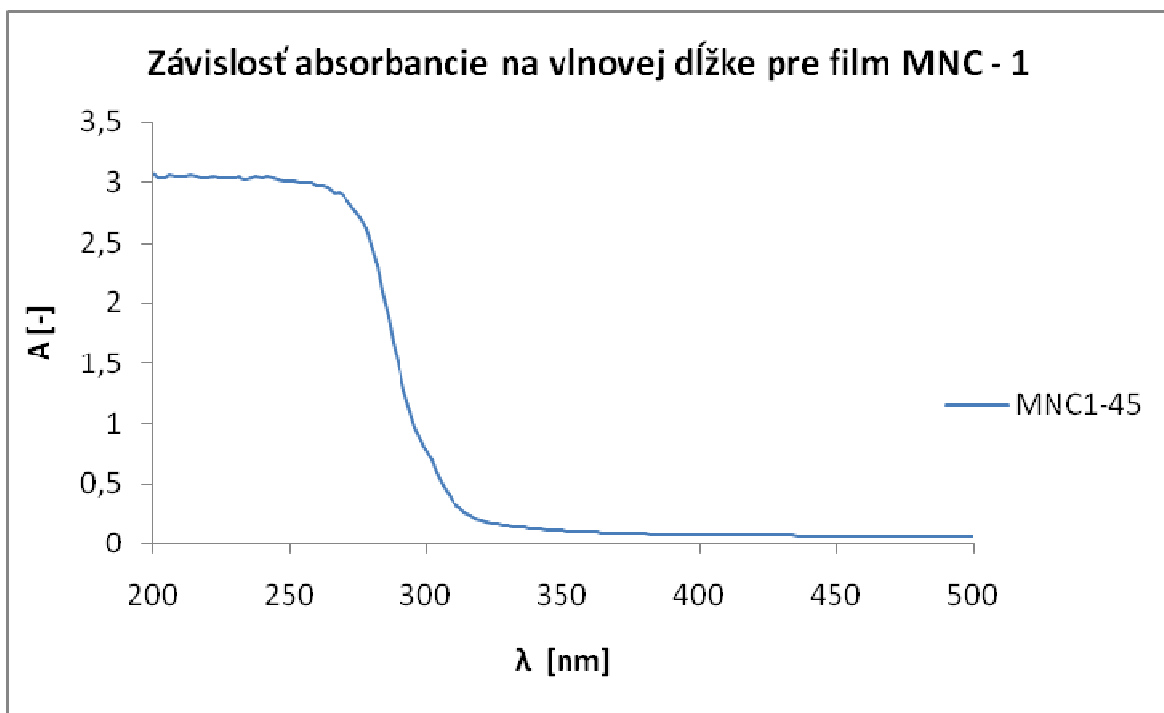
Filmy získané odparovaním rozpúšťadla, sme analyzovali pomocou absorpčných spektier vyhodnotených na UV-VIS spektrofotometre (Obr. 30).



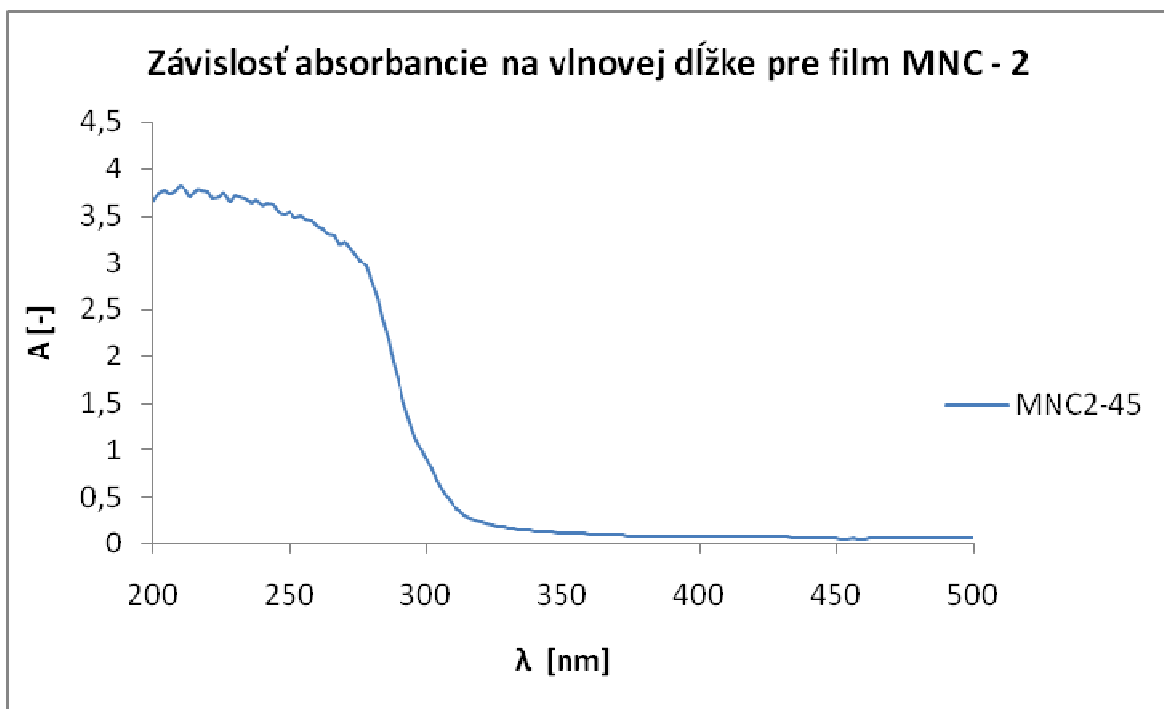
Obr. 30. UV-VIS spektrofotometer Helios Alpha – Thermo Spectronic

Filmy nitrocelulózy sme narezali na potrebnú veľkosť, aby zaplnili kyvetu umiestnenú v spektrofotometre. Vzhľadom na to, že po procese odparovania sme predpokladali, neprítomnosť rozpúšťadla, ako referenčná vzorka bola zvolená prázdna kyveta (čiže vzduch). Priebeh absorpcie bol sledovaný pri vlnových dĺžkach v intervale 190 -500 nm. Zaznamenané údaje boli vyhodnotené graficky a pre filmy odparované pri 45°C sú uvedené na nasledujúcich obrázkoch (Obr. 31 - Obr. 37).

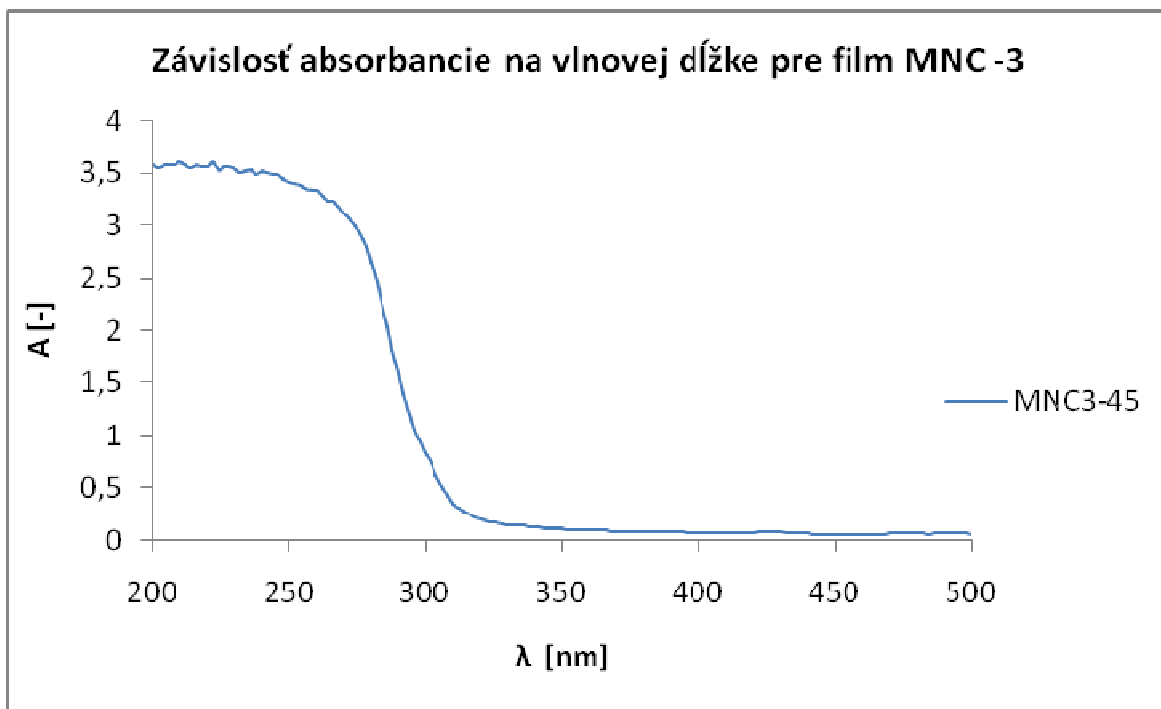
V prílohe (Príloha č.1) sú uvedené UV- spektrá pre filmy odparované pri troch rôznych teplotách. Odlišnosti v priebehoch absorpcie v závislosti na vlnovej dĺžke sú dôsledkom prítomnosti zvyškového rozpúšťadla.



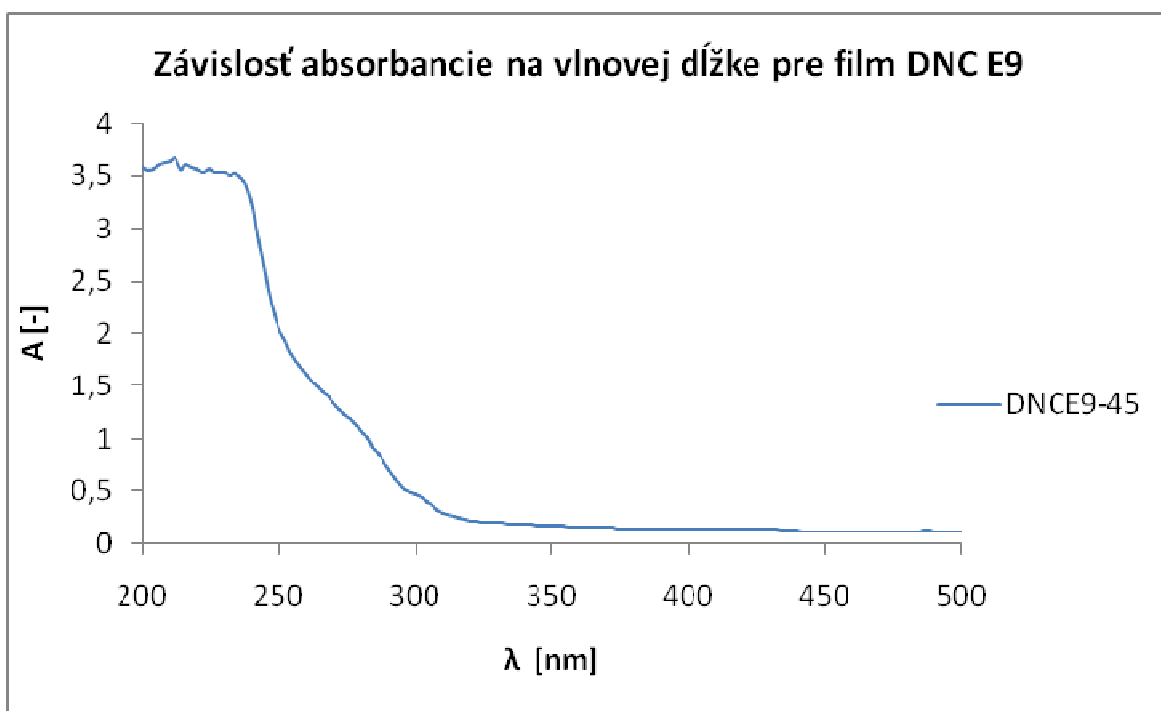
Obr. 31. Absorpčné UV - spektrum pre film MNC-1 odparovaný pri teplote 45°C



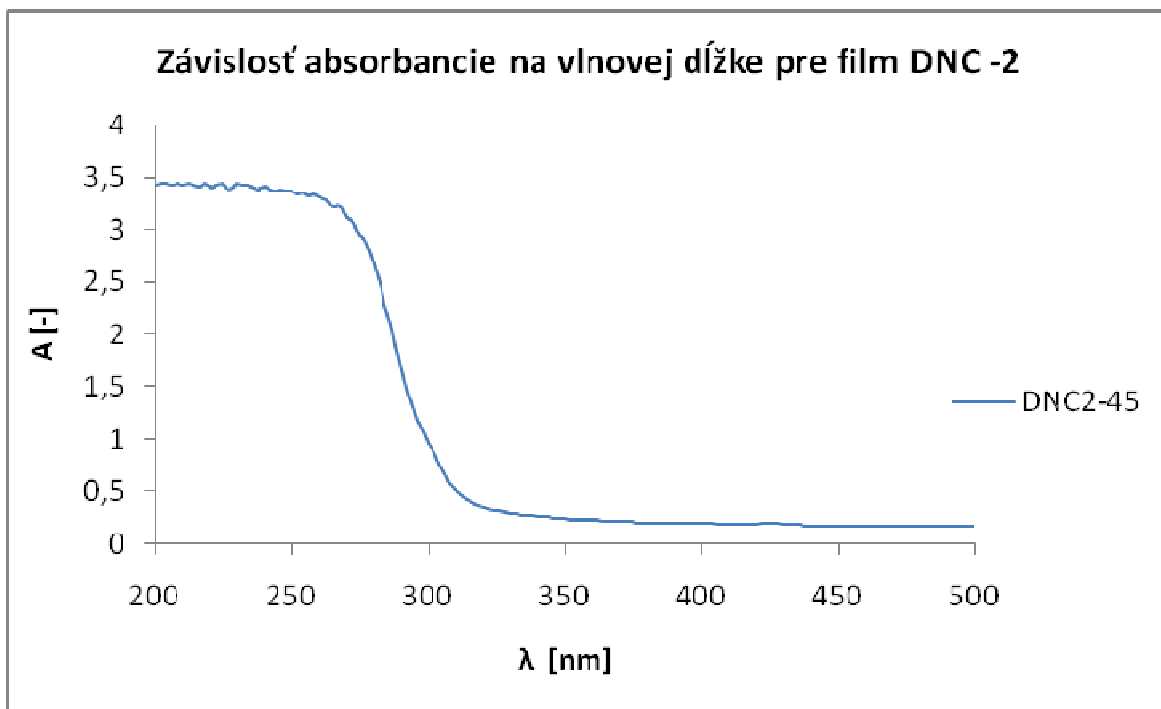
Obr. 32. Absorpčné UV - spektrum pre film MNC-2 odparovaný pri teplote 45°C



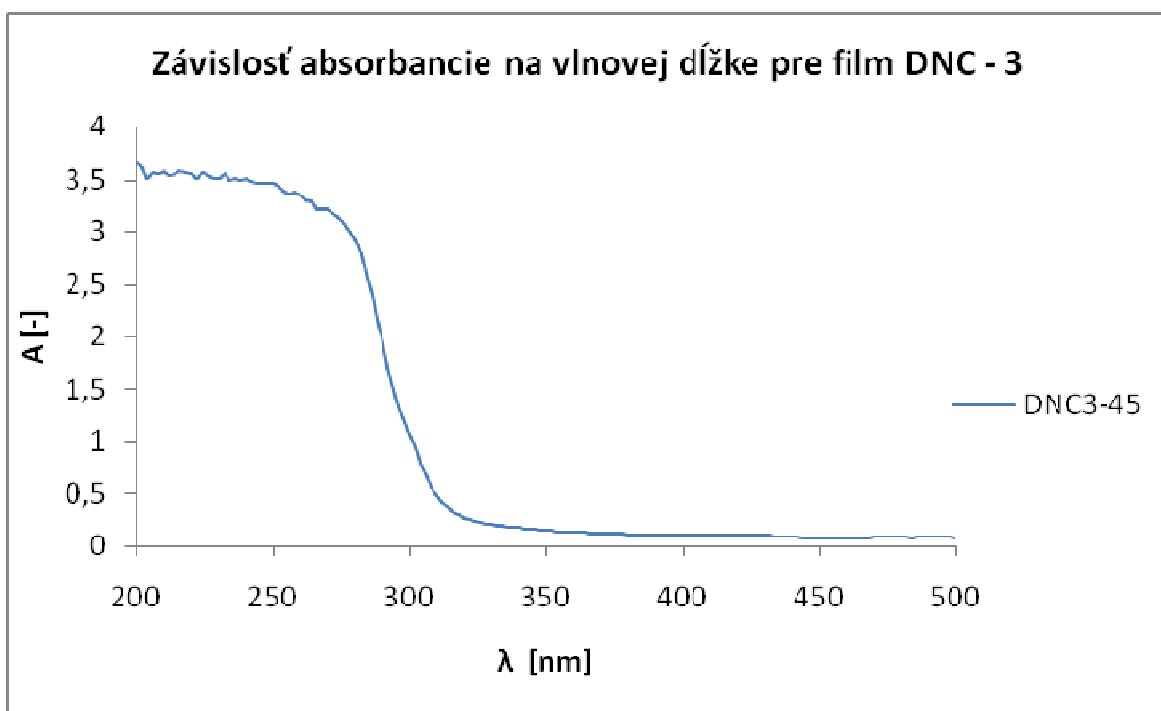
Obr. 33. Absorpčné UV - spektrum pre film MNC-3 odparovaný pri teplote 45°C



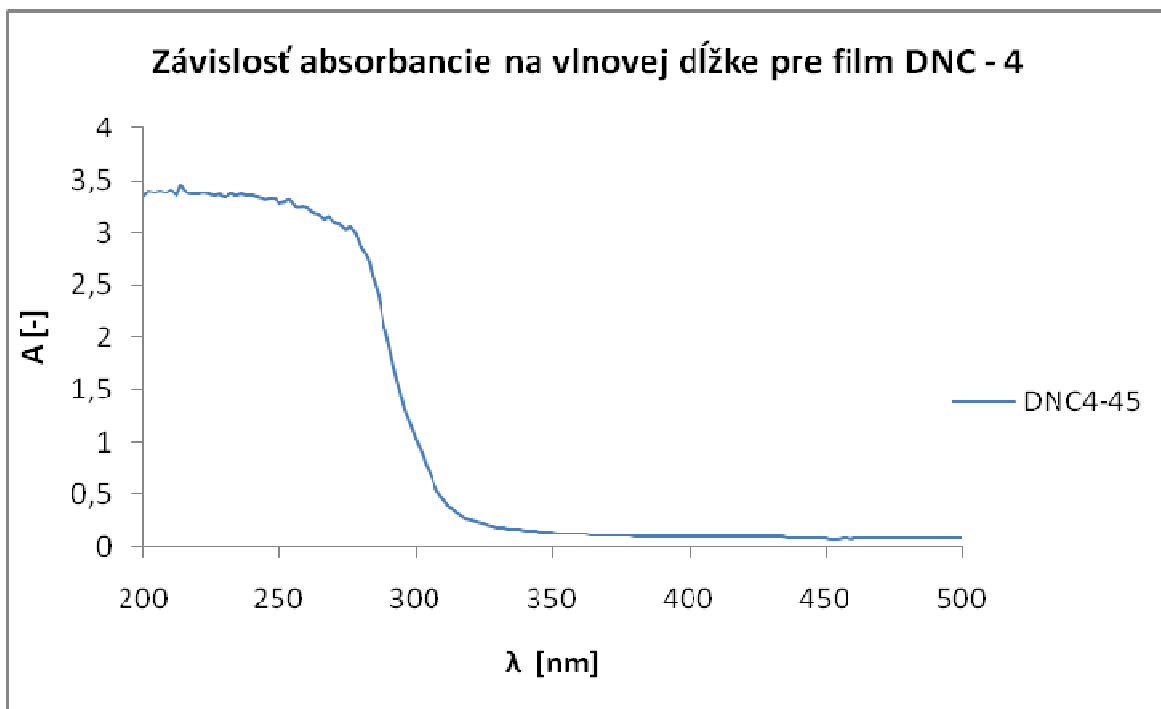
Obr. 34. Absorpčné UV - spektrum pre film DNC-E9 odparovaný pri teplote 45°C



Obr. 35. Absorpčné UV - spektrum pre film DNC-2 odparovaný pri teplote 45°C



Obr. 36. Absorpčné UV - spektrum pre film DNC-3 odparovaný pri teplote 45°C



Obr. 37. Absorpčné UV - spektrum pre film DNC-4 odparovaný pri teplote 45°C

10 ŠTÚDIUM VZORIEK NITROCELULÓZY POMOCOU FTIR

Na základe teoretických poznatkov uvedených v teoretickej časti diplomovej práci, sme analyzovali pomocou spektrofotometrickej metódy merania IČ spektier vybrané vzorky nitrátov celulózy. Analýza prebiehala na prístroji FTIR-8601 PC od firmy Shimadzu (Obr.38-Obr.39). Tento prístroj pracuje s matematickým aparátom Fourierovej transformácie a dokáže zvolenú substanciu analyzovať kvalitatívne aj kvantitatívne.



Obr.38. FTIR-8601 PC Shimadzu

Pre pozorovanie FTIR absorpčných spektier boli vybrané tieto vzorky:

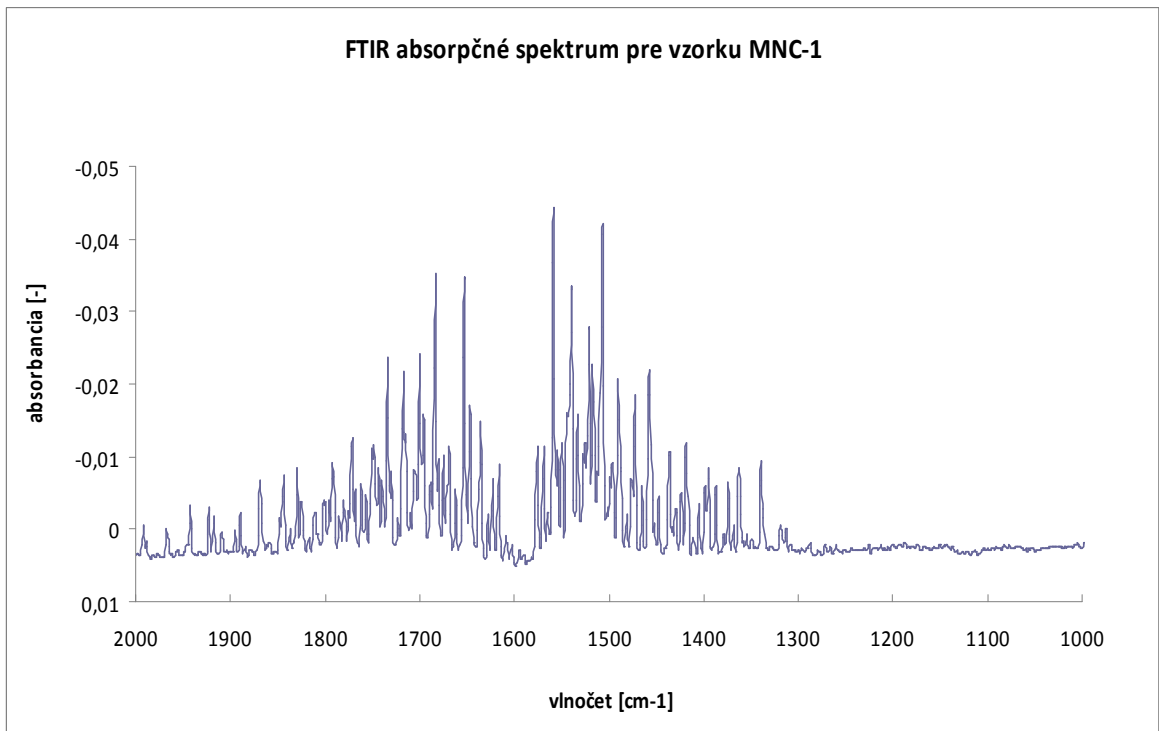
- MNC-1
- DNC-3
- DNC-4

Po odskúšaní KBr - techniky sme zvolili ako metódu merania absorpčných spektier FTIR kryštálovú techniku, vzhľadom k tomu, že pripravené filmy nebolo možné spracovať optimálne na tablety pre KBr techniku.

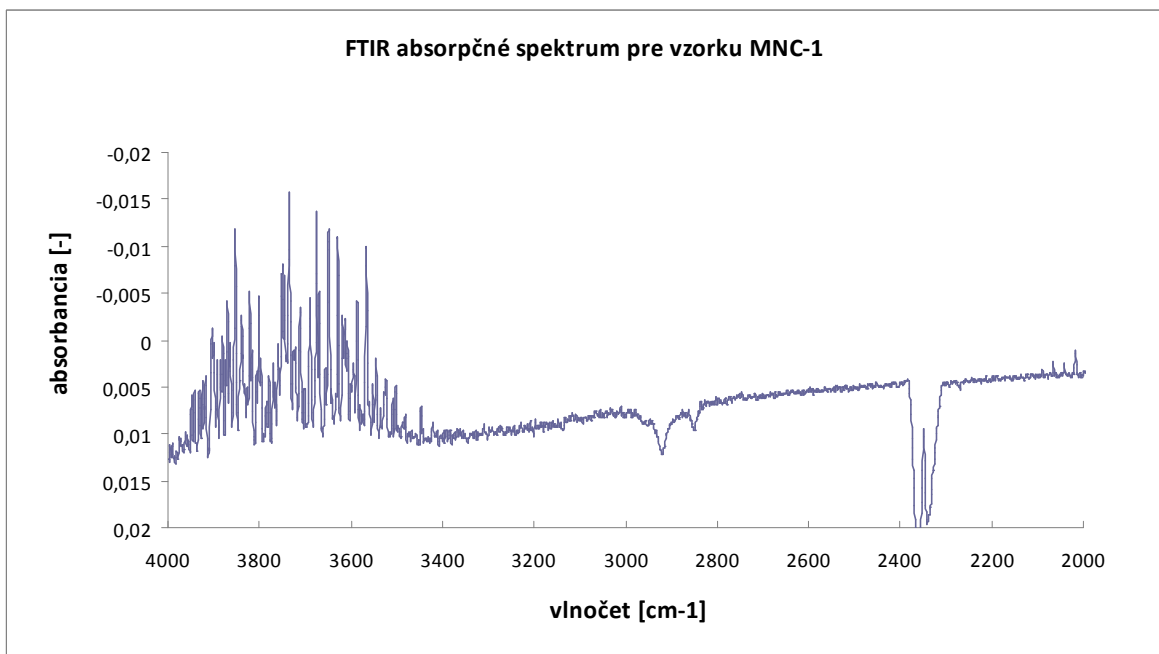


Obr.39. FTIR-8601 PC Shimadzu –nástavec pre kryštálovú techniku

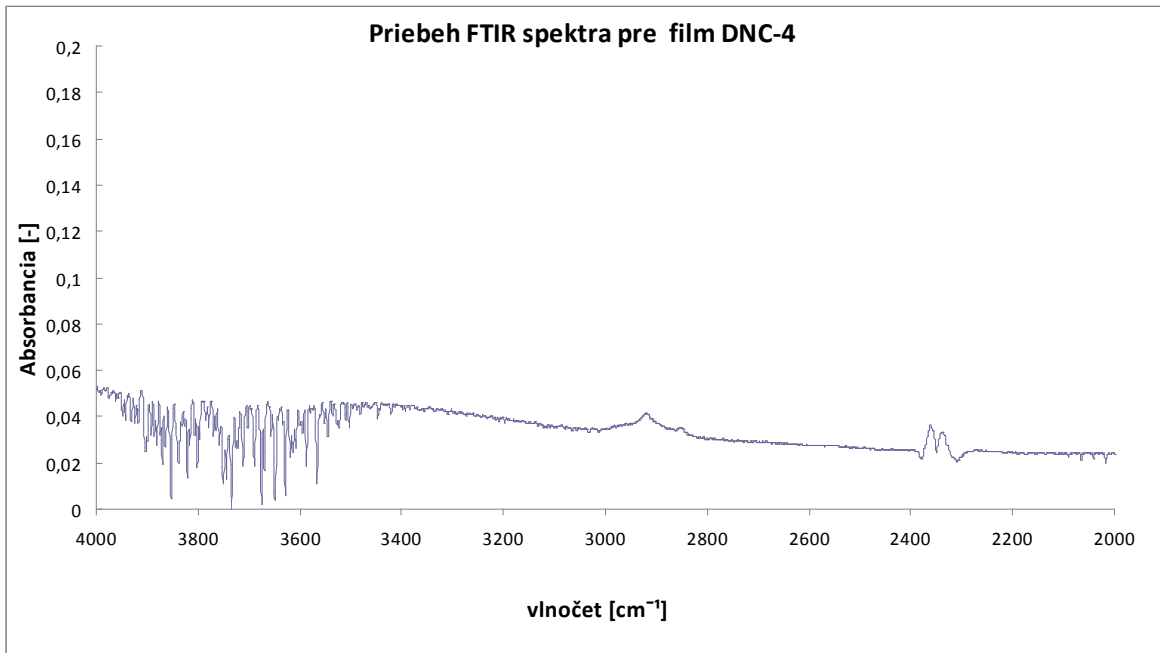
Závislosti absorpcie na vlnovej dĺžke pre vybrané filmy boli vynesené do grafov a ich priebeh je vyhodnotený v diskusii výsledkov.



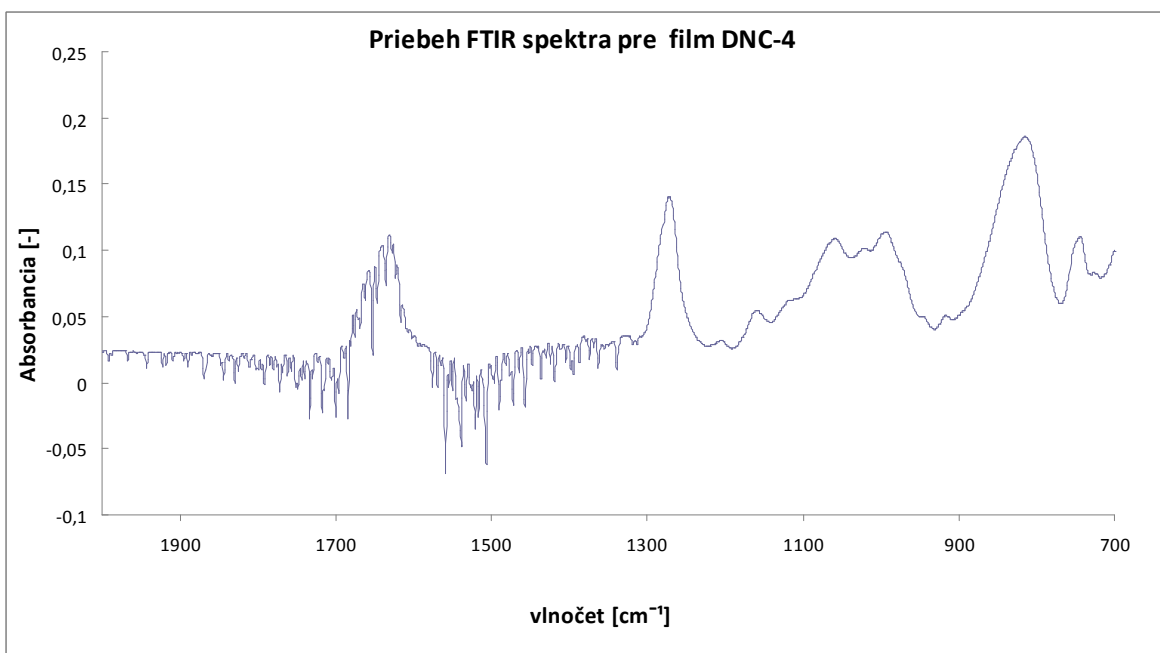
Obr. 40. Priebeh absorpčného spektra FTIR pre film MNC-1



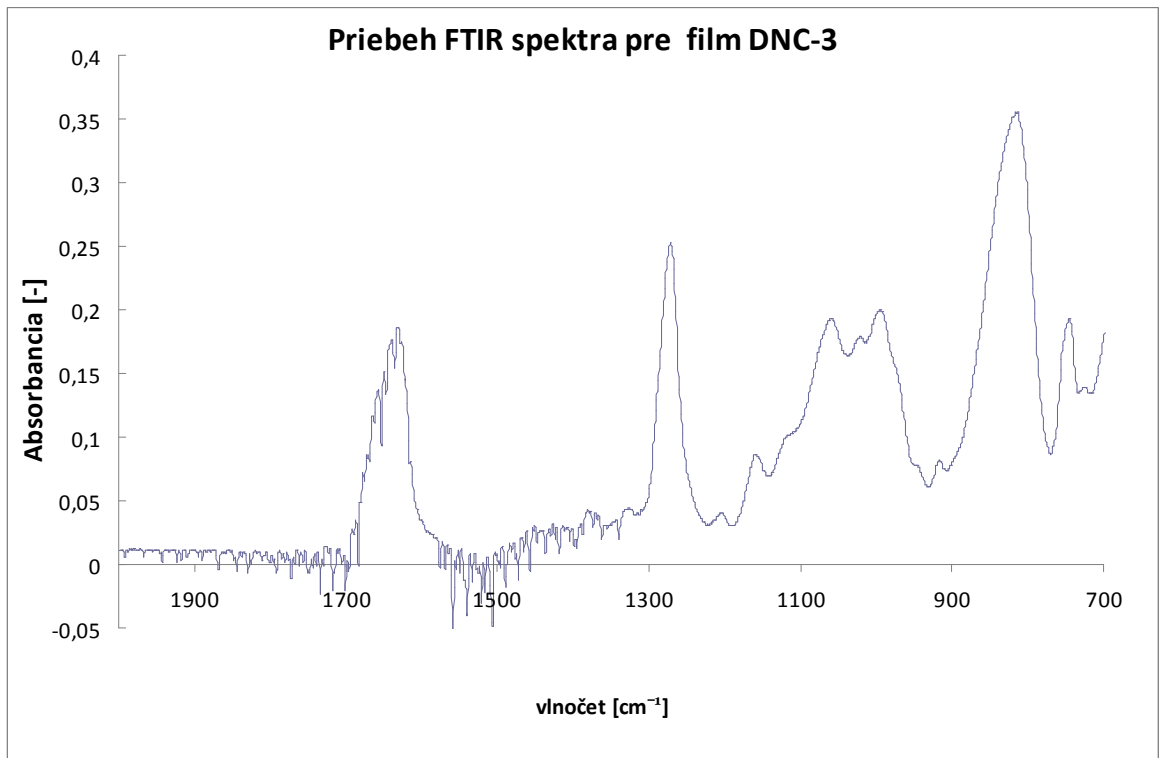
Obr. 41. Priebeh absorpčného spektra FTIR pre film MNC-1



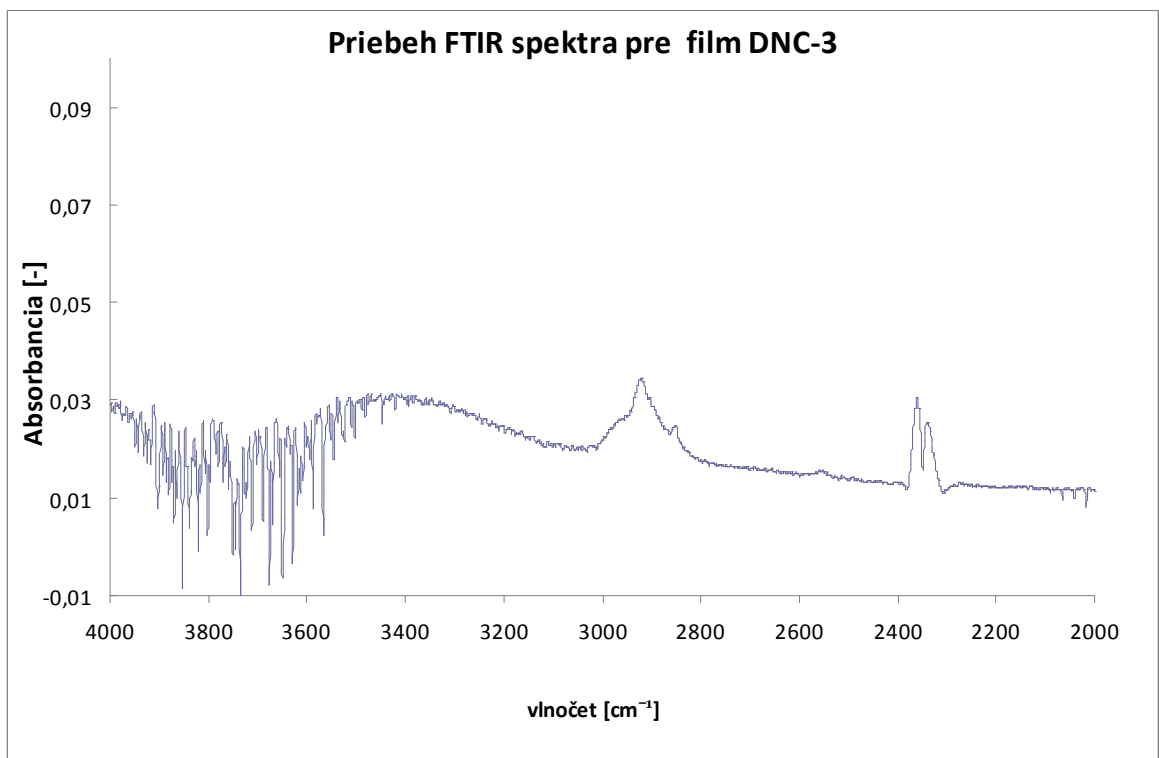
Obr. 42. Priebeh absorpčného spektra FTIR pre film DNC-4



Obr. 43. Priebeh absorpčného spektra FTIR pre film DNC-4



Obr. 44. Priebeh absorpčného spektra FTIR pre film DNC-3



Obr. 45. Priebeh absorpčného spektra FTIR pre film DNC-3

11 VÝSLEDKY A DISKUSIA

11.1 Viskozitné chovanie roztokov nitrocelulózy

Pri porovnaní výnosov $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \cdot c}$ je funkciou koncentrácie c s výnosmi $\frac{\ln(\eta_{rel})}{c}$ je funkciou

koncentrácie c , sme došli k záveru, že výhodnejším pre stanovenie limitného viskozitného čísla $[\eta]$ je druhý typ výnosu (Obr. 18 a Obr. 21).

Platnosť Hugginsovej rovnice pre koncentračnú závislosť viskozity vzoriek študovaných v tejto práci je zreteľná. Vypočítané hodnoty limitných viskozitných čísel a príslušných Hugginsových konštánt sú v priložených tabuľkách (Tab. 5).

Pozoruhodná je exponenciálna závislosť kinematickej viskozity vzoriek MNC-1 a DNC-E9, ktorú možno vysvetliť vysokými hodnotami limitných viskozitných čísel (a tým aj molekulovej hmotnosti). Toto súvisí s vyššou mierou zbalenia polymérnych klobiek a so zmenou ich prietočnosti molekulami rozpúšťadla (tzn. výrazne odlišným voľným objemom). Jednoznačný dôkaz možno získať iba meraním rozptylu svetla na základe veľkosti radiačnej obálky a koeficientu ε , resp. zo závislosti indukčnej periódy t_Q a u_{RC} na molekulovej hmotnosti z kinetických dát difúzneho procesu rozpúšťania.

Zmenám tejto konfigurácie musia odpovedať i hodnoty rozdielnych vnútorných tlakov, vyjadrujúcich intenzitu zdieľania hybnosti segmentov reťazových molekúl nitrocelulózy navzájom a s molekulami rozpúšťadla zvlášť.

Vzhľadom k tomu, že v literatúre neboli nájdené konštanty k a a Mark-Houwinkovej rovnice, nebolo možné vykonať prepočet limitného viskozitného čísla $[\eta]$ na \bar{M}_v . Pre mononitráty a dinitráty celulózy. Súbežne s našimi experimentmi boli merané hodnoty \bar{M}_n osmometrickou metódou. Výsledky týchto meraní po vyhodnotení budú použité pre stanovenie k a a hodnôt Mark-Houwinkovej rovnice.

11.2 Odparovanie rozpúšťadla z roztokov nitrocelulózy

Odparovanie rozpúšťadla roztokov nitrocelulózy uvedených v experimentálnej časti na nasledujúcich obrázkoch (Obr. 23-28) predstavuje dôležitý technologický parameter súvisiaci s rýchlosťou solidifikácie polymérneho filmu na povrchu tuhého objektu.

Vzhľadom k tomu, že v priebehu procesu odparovania sa podstatne menia v jednotlivých časových okamžikoch koncentračné podmienky, nemožno predpokladať, že Raoultov zákon platí rovnako pre všetky zloženia. Skutočnosť časovej premeny koncentrácie sa odrazí aj v platnosti Clausius-Clapeyronovej rovnice, v ktorej dve premenné – parciálny tlak rozpúšťadla nad roztokom a hodnota výparného tepla vyjadrená za stálych tlakových podmienok ako zmena entalpie rozpúšťadla – sa stávajú taktiež časovo závislými veličinami.

Na druhú stranu, možno využiť túto skutočnosť k výpočtu koncentračnej závislosti výparného tepla. Jeho hodnota je v priamej súvislosti so zmenou štruktúry solidifikovanej sústavy – koncentrácie medzireťazcového pôsobenia a to rovnako z hľadiska entalpie a entropie. Determinujúcim faktorom z tohto pohľadu je najmä schopnosť vytvárať vnútorný voľný objem vo vrstve.

V prvej časti odparovacieho procesu, ako je zrejmé z priložených obrázkov (Obr. 23-Obr. 28), je dominantným procesom rýchlosť odparovania z povrchu kvapaliny, pričom povrchové koncentračné žriedlo je súvislé v čase, obnovované difúziou molekúl rozpúšťadla z vnútra systému. Po vytvorení určitého stacionárneho stavu rýchlosť difúzie molekúl rozpúšťadla z vnútra systému klesá, dôsledkom čoho je na kinetických krivkách zreteľné oneskorenie, ktoré má charakter kinetického oneskorenia (Time-Lag).

Výraznej solidifikácie sa dosiahne v jednotlivých prípadoch teplotného režimu

- pri 45°C po 50 minútach,
- pri 50°C po 30-45 minútach,
- pri 55°C táto hodnota zostáva takmer nezmenená.

Posledne menovaná skutočnosť svedčí o tom, že v časovom priebehu procesu odparovania dochádza k trvalej reštrukturalizácii medzifázového rozhrania “solidifikovaný film/okolitá atmosféra”. Povrchová vrstvička sa chová ako izotropný zdroj. V tejto perióde významnú rolu hrajú taktiež desorpcia rozpúšťadla zo solvatovaných reťazcov polymérov, ktorá sa zrejme riadi Smoluchovského zákonom [22].

Zložitosť popisu tohto procesu vyplýva, z rozdielnej pevnosti fyzikálnych väzieb molekúl rozpúšťadla so segmentmi polymérnych reťazcov. Rozdielnosť údajov pre mononitrocelulózu a dinitrocelulózu je daná rozdielnosťou v obsahu voľných

hydroxylových skupín. So zvyšujúcim sa obsahom nitrátových skupín vzrastá hydrofobita systému a intenzita medzimolekulového pôsobenia s rozpúšťadlom.

11.3 UV-VIS spektroskopia

Súvislé absorpčné pásy pozorovateľné na obrázkoch (Obr. 31 - Obr. 37) zobrazujúce závislosť absorpcie na vlnovej dĺžke študovaných nitrátov celulózy sa zásadne neodchyľujú od tých uvedených v literatúre [23] [1].

Ako je známe, UV- spektrá polymérnych systémov sú ľahko ovplyvniteľné prítomnosťou zložiek s vysokou hodnotou mólovej absorpcie. Medzi takéto patrí, v prípade celulózy, predovšetkým zvyškový lignín. Tejto skutočnosti bola venovaná pozornosť už pri výbere východiskovej suroviny, vyrobenej kanadskou firmou SIMONS INC., a starostlivému vyzrážaniu produktu nitrácie tak, aby sa všetok lignín s charakteristickou izoprénovou, fenolickou a chromoforickou skupinou nedostal do skúmaných vzoriek. Boli využité aj poznatky zhromaždené v monografii Blažeja a Šuteho.[24]

Pre skúmanie čistoty polymérnych systémov na báze celulózy sa javia výhodnejšie UV spektrá než spektrálne charakteristiky IČ (rozdiel v molových absorpciách je 10^3 až $10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$).

Absencia aromatických zložiek v uvedených produktoch na obrázku (Obr. 31-Obr. 37) je zrejماً z monolitického charakteru absorpčných pásov a lineárnej hrany v oblasti 300nm. Jednoznačný charakter východiskovej celulózy v prípade skúmaných vzoriek mononitrocelulózy a dinitrocelulózy sa prejavuje aj takmer jednoznačnou polohou hrany absorpčného pásu a jeho strmosťou, a to rovnako v oboch prípadoch.

Zvláštnu pozornosť zasluhuje absorpčné spektrum vzorky DNC-E9, ktorej odpovedá aj najvyššia hodnota limitného viskozitného čísla. Zreteľná prítomnosť dvoch hrán absorpčného pásu – 230-250nm a 250-300nm – je zrejme spôsobená prítomnosťou dvoch substituovaných zložiek dinitrocelulózy. Ako postrehol už L.-Ö. Sundelef [25] reaktivita polymérnych systémov na báze celulózy výrazne závisí od molekulovej hmotnosti, pričom zložky o nižších hodnotách sú schopné vytvárať agregáty vyznačujúce sa veľkým fázovým rozhraním a voľným objemom. Dôsledkom toho je zvýšená hodnota difúzneho koeficientu v roztokoch s vyššou hodnotou než v roztokoch zriedenejších. Možno teda predpokladať,

že v prípade nitrácie heterofázovej sústavy “celulóza/nitračná zmes ” môžu jednotlivé frakcie celulózy byť Nitrované do zložiek s rozdielnym stupňom nitrácie.

11.4 FTIR spektroskopia

Z priložených FTIR spektier je zrejmé, že základné frekvencie reflektujú symetrické valenčné kmity voľných OH skupín, zreteľných hlavne u mononitroderivátov celulózy v oblasti 3570 cm^{-1} a symetrických valenčných kmitov OH skupín spojených vodíkovými mostíkmi 3330 cm^{-1} .

Karboxylové skupiny, ktoré sú premietané do tejto časti spektra sú podľa všetkého dôsledkom oxidačného pôsobenia kyseliny dusičnej v nitračnej zmesi. Je možné ich očakávať hlavne pri koncových méroch modifikovaného polysacharidu – 1740 cm^{-1} . Pre kvantitatívne stanovenie koncentrácie nitroesterových skupín nitrocelulóзовých derivátov sú najčastejšie využívané asymetrické kmity N=O pri 1650 cm^{-1} rovnako ako symetrické kmity pri 1280 cm^{-1} . Uvedené spektrá (Obr. 40-Obr. 45) dostatočne demonštrujú, že sa jedná o predpokladaný produkt a to o mononitrocelulózu a dinitrocelulózu.

ZÁVER

Bola študovaná závislosť viskozity mononitrátov a dinitrátov celulózy na koncentrácii roztokov v 1-methoxypropanole. Na základe koncentračných závislostí $\frac{\ln \eta_{rel}}{c}$ boli extrapoláciou zistené hodnoty $[\eta]$ a zo smernice tejto závislosti hodnoty Hugginsových konštánt k_H .

V prípade mononitrátov celulózy rozdielny charakter závislosti kinematickej viskozity na koncentrácii zreteľne vykazuje MNC-1, ktorej exponenciálna závislosť svedčí o vysokej molekulovej hmotnosti, čo potvrdzuje aj hodnota limitného viskozitného čísla $[\eta] = 0,903_4$. Rovnaký efekt vykazujú aj vzorky dinitrátov celulózy DNC-E9, DNC 2,3 a 4. V prípade dinitrátov je možné túto skutočnosť vysvetliť zmeneným charakterom hydrofility (znížená veľkosť) oproti vzorkám mononitrátov celulózy.

V experimentálnej časti tejto diplomovej práce bola ďalej študovaná rýchlosť odparovania rozpúšťadla (1-methoxypropanolu) z roztokov mononitrátov a dinitrátov celulózy pri teplotách 45°C, 50°C, 55°C. Časové závislosti vo všetkých prípadoch majú exponenciálny charakter s výraznou indukčnou periódou, po ktorej dochádza k invariantnosti rýchlosti odparovania na čas. Strmá zdanlivo lineárna časť v závislosti hmotnosti filmu na čas vo všetkých študovaných prípadoch je pod časový interval 50 minút. V tejto súvislosti mierne odlišný charakter pri vzorkách MNC-1 a DNC-E9 je dôsledkom vysokej molekulovej hmotnosti s vyšším stesnením polymérnych klbkov.

Charakteristické spektrá UV a FTIR namerané a uvedené v tejto diplomovej práci sa neodlišujú od rovnakých uvedených v literatúre, a boli preto vzaté za základ jednoznačnej identifikácie vzoriek.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] BLAŽEJ, Anton. *Chémia dreva*. Bratislava: ALFA, 1975.
- [2] SLÁVIK, Ivan. *Celulóza a jej chemické spracovanie*. Bratislava : Slovenská akadémia vied, 1953. 224 s.
- [3] <<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/3/3e/Cellulose-2D-skeletal.png>> [online] [cit.10.5.2010]
- [4] KLEM, Dieter ; SCHMAUDER, Hans Peter; HEINZE, Thomas. *Biopolymers : Vol 5. Polysaccharides I*. [online]. Münster : Wiley -VCH, 2002 [cit. 2010-05-10]. *Cellulose*, s.275 - 287. Dostupné z WWW: <http://www.wiley-vch.de/books/biopoly/pdf_v06/bpol6010_275_287.pdf>.
- [5] BRYDSON, J. *Plastic Materials* [online]. 7th Edition. Amsterdam : Elsevier, 1999 [cit. 2010-05-10]. Dostupné z WWW: <www.knovel.com>. ISBN 0-7506-4132-0.
- [6] <<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/8/83/Nitrocellulose-2D-skeletal.png>> [on-line] [cit.10.5.2010]
- [7] MOORE, Walter J. *Fyzikální chemie*. Praha : SNTL, 1981. Spektroskopie a fotochemie, s. 740-760.
- [8] KALOUS, Vítěz . *Jak moderní chemie zkoumá strukturu molekul*. Praha : SNTL, 1983. Absorpce elektromagnetického záření, s. 14-17.
- [9] <http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC4/Kap_III/vibra_1.gif > [on-line] [cit.10.5.2010]
- [10] *INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIA*. Laboratórium spektrálnych metód. FCHPT STU. Dostupné z WWW: <http://www.chtf.stuba.sk/kach/lab_533.php>
- [11] KOVÁČ, Štefan ; LEŠKO, Ján. *Spektrálne metódy v organickej chémii*. 1. Bratislava : ALFA, 1980. 486 s.
- [12] <<http://www.ptli.com/testlopedia/images/FTIR-atomic-vibrations.jpg>> [on-line] [cit.10.5.2010]
- [13] < <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/2/20/EM-Spektrum.svg> > [on-line] [cit.10.5.2010]

- [14] HAKEN,WOLF.*Molekülphysik und quantenchemie*. Springer. Berlin.5.vydanie. 2006. 530s. Dostupné z WWW: <<http://books.google.com/>>
- [15] GÜNZLER, H.; BÖCK, H. *IR-Spektroskopie : Eine Einführung*. Weinheim : Verlag Chemie, 1975. 363 s. ISBN 3-527-21043-1.
- [16] SEGLA. Peter. *Prednášky zo spektrálnych metód*. FCHPT STU Bratislava[on-line] [cit.10.5.2010] Dostupné z WWW: <<http://www.chtf.stuba.sk/kach/segla/>>
- [17] <<http://userpage.chemie.fu-berlin.de/~tlehmann/gp/uv.pdf>>
- [18] BARTOVSKÁ, Lidmila; ŠIŠKOVÁ, Marie . *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav* [online]. Praha : Vydavatelství VŠCHT, 2005 [cit. 2010-05-16]. Dostupné z WWW: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-579-X/pages-img/>. ISBN 80-7080-579-X.
- [19] BOHDANECKÝ, M. *Malé makromolekulární monografie*. Praha : Československá akademie věd, 1971. Viskozimetrie, s. 207-239.
- [20] MSDS-Material Safety Data Sheet.1-METHOXY-2-PROPANOL. [cit.10.5.2010] Dostupné z WWW: <<http://www.jtbaker.com/msds/englishhtml/M2600.htm>>
- [21] WEIN, Ondřej. *Úvod do reologie*. Brno : VUT Brno, 1994. 84 s.
- [22] HEIMENZ,P.C.Principles of Colloid and Surface Chemistr. ed.M.DEKKER Inc. New York. 1986
- [23] MATHLOUTHI, M. KÖNIG,J.L. *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*. Vol.44. p. 7-89. 1986
- [24] BLAŽEJ,A. ŠUTY,L. *Rastlinné fenolové zlúčeniny*.ALFA.Bratislava.1973
- [25] Ber.Bundesgesellschaft.Vol.83. p. 329-342.1979.
- [26] PELIKÁN, Peter, et al. *Fyzikální chemie : Struktura hmoty*. Brno : VUTIUM, 2000. 238 s. ISBN 80-214-1583-5.

ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A ZKRATIEK

a	Konštanta Mark-Houwinkovej rovnice
B	Empirická rotačná konštanta
c	Rýchlosť svetla
c	Koncentrácia roztoku
cm	Jednotka dĺžky (rovnako ako nm, mm, m)
DNC- E9,2,3,4	Označenie vzoriek dinitrátov nitrocelulózy s rozdielnou molekulovou hmotnosťou
du/dy	Gradient rýchlosti
E	Energia
E_e	Energia elektrónového spektra
E_v	Energia vibračného spektra
E_r	Energia rotačného spektra
FTIR	Fourier Transformation Infrared Spectroscopy
h	Planckova konštanta
IČ, IR	Označenie pre infračervené elektromagnetické žiarenie
J	Rotačné kvantové číslo
k	Konštanta Mark-Houwinkovej rovnice
L	Označenie dĺžky kapiláry viskozimetra
MNC 1,2,3	Označenie vzoriek mononitrocelulóz s rozdielnou molekulovou hmotnosťou
η	Dynamická viskozita
$[\eta]$	Limitné viskozitné číslo
ν	Kinematická viskozita
UV-VIS	Označenie ultrafialovej a viditeľnej časti svetelného spektra

ZOZNAM OBRÁZKOV

Obr. 1. Molekulová štruktúra celulózy[3].....	12
Obr. 5. Štruktúra molekuly nitrocelulózy[6].....	19
Obr. 7. Vibračné energetické hladiny dvojatómovej molekuly [9].....	23
Obr. 8. Príklady vibračných foriem pre trojatómovú molekulu [12]	24
Obr. 9. Energetické hladiny rotačných spektier [14]	26
Obr. 10. Elektromagnetické spektrum s popisom viditeľnej oblasti [13].....	29
Obr. 11. Absorpcia žiarenia systémom	29
Obr. 12. Typy elektrónových prechodov[17].....	30
Obr. 13. Posuny absorpčného pásu pôsobením vonkajších vplyvov [17]	31
Obr. 14. Štruktúra 1-methoxy-2-propanolu a fyzikálne hodnoty [20].....	37
Obr. 15. Vzorky MNC-3 (vľavo) a DNC-E9 (vpravo)	37
Obr. 16. Vodný kúpeľ Julabo s možnosťou regulácie teploty vody (vľavo); Ubbelohdeho viskozimeter (vpravo)	38
Obr. 22. Porovnanie priebehu odparovania v dvoch typoch sušiarňí	43
Obr. 23. Priebeh procesu odparovania rozpúšťadla z roztokov pri teplote 45°C	45
Obr. 24. Priebeh procesu odparovania rozpúšťadla z roztokov pri teplote 45°C	45
Obr. 25. Priebeh procesu odparovania rozpúšťadla z roztokov pri teplote 50°C	46
Obr. 26. Priebeh procesu odparovania rozpúšťadla z roztokov pri teplote 50°C	46
Obr. 27. Priebeh procesu odparovania rozpúšťadla z roztokov pri teplote 55°C	47
Obr. 28. Priebeh procesu odparovania rozpúšťadla z roztokov pri teplote 55°C	47
Obr. 29. Film DNC-E9 (vľavo) a film MNC-1 (vpravo).....	48
Obr. 30. UV-VIS spektrofotometer Helios Alpha – Thermo Spectronic.....	49
Obr. 31. Absorpčné UV - spektrum pre film MNC-1 odparovaný pri teplote 45°C	50
Obr. 32. Absorpčné UV - spektrum pre film MNC-2 odparovaný pri teplote 45°C	50
Obr.38. FTIR-8601 PC Shimadzu	54
Obr.39. FTIR-8601 PC Shimadzu –nástavec pre kryštálovú techniku	55
Obr. 40. Priebeh absorpčného spektra FTIR pre film MNC-1.....	56
Obr. 41. Priebeh absorpčného spektra FTIR pre film MNC-1.....	56
Obr. 42. Priebeh absorpčného spektra FTIR pre film DNC-4	57
Obr. 43. Priebeh absorpčného spektra FTIR pre film DNC-4	57
Obr. 44. Priebeh absorpčného spektra FTIR pre film DNC-3	58

Obr. 45. Priebeh absorpčného spektra FTIR pre film DNC-3	58
--	----

ZOZNAM TABULIEK

Tab. 1. Využitie nitrocelulóz v závislosti na obsahu dusíku [5].....	18
Tab. 2. Tabuľka vybraných fyzikálnych konštánt[8]	20
Tab. 3. Prehľad vzťahov a veličín používaných v spektroskopii [8].....	21
Tab. 4. Prehľad využívaných spektroskopických metód a charakteristika príslušných optických spektier [7]	27
Tab. 6. Charakteristiky roztokov	44
Tab. 7. Časové intervaly pozorovania zmien hmotnosti vzoriek pri odparovaní	44

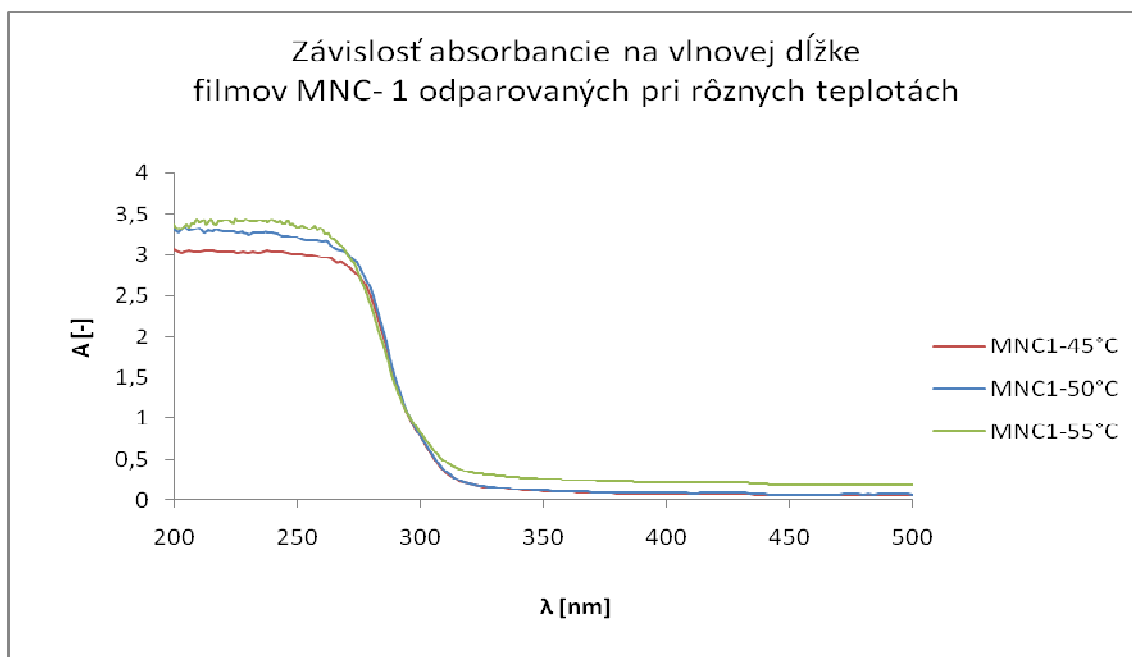
ZOZNAM PRÍLOH

PRÍLOHA P I: ABSORPČNÉ SPEKTRÁ NITRÁTOV CELULÓZY ZÍSKANÉ UV-VIS
SPEKTROSKOPIOU

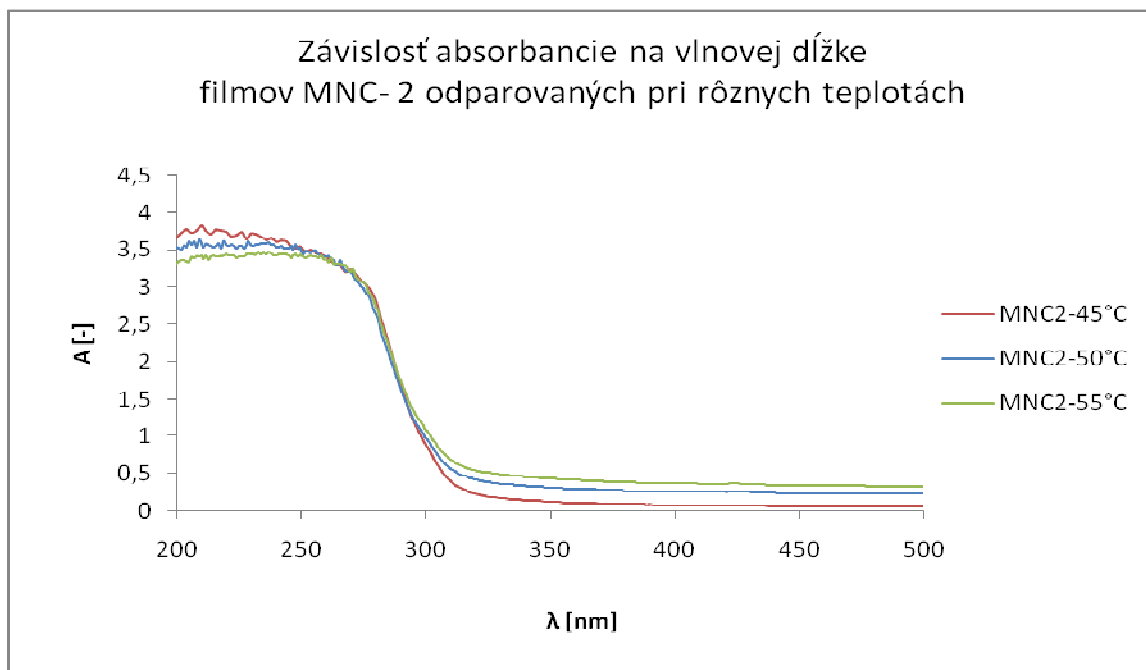
PRÍLOHA P II: TABUĽKY NAMERANÝCH HODNOT REOLOGICKÝCH VELIČÍN
V ZÁVISLOSTI NA KONCENTRACI ROZTOKOV

PRÍLOHA P III: TABUĽKY NAMERANÝCH HODNOT HMOTNOSTÍ VZORIEK PRI
ODPAROVANÍ ROZPÚŠŤADLA Z ROZTOKOV

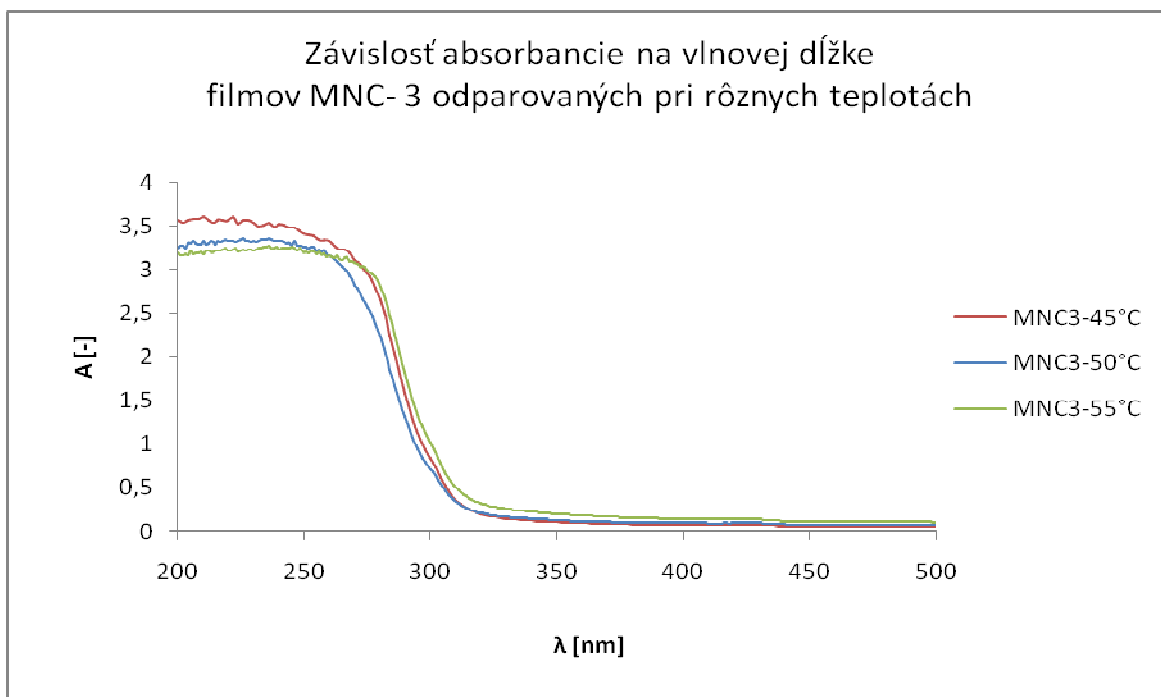
PRÍLOHA P I: ABSORPČNÉ SPEKTRÁ NITRÁTOV CELULÓZY ZÍSKANÉ UV-VIS SPEKTROSKOPIOU



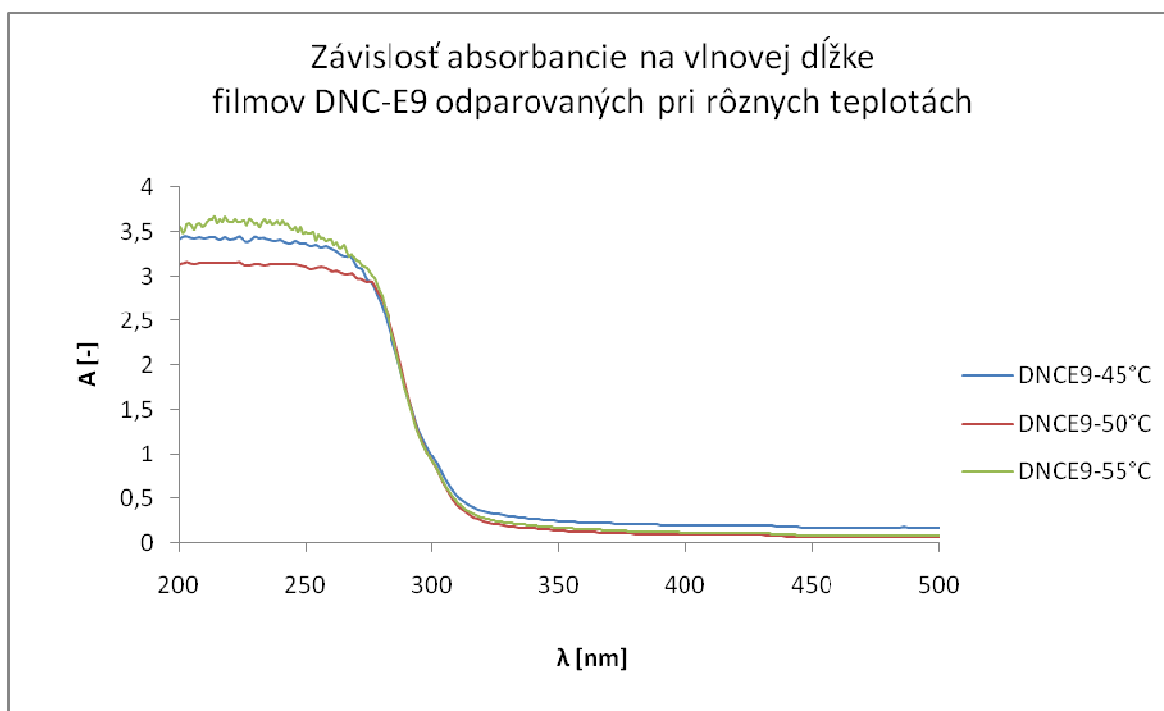
Obrázok 1. UV- spektrum filmov MNC-1 odparovaných pri troch teplotách



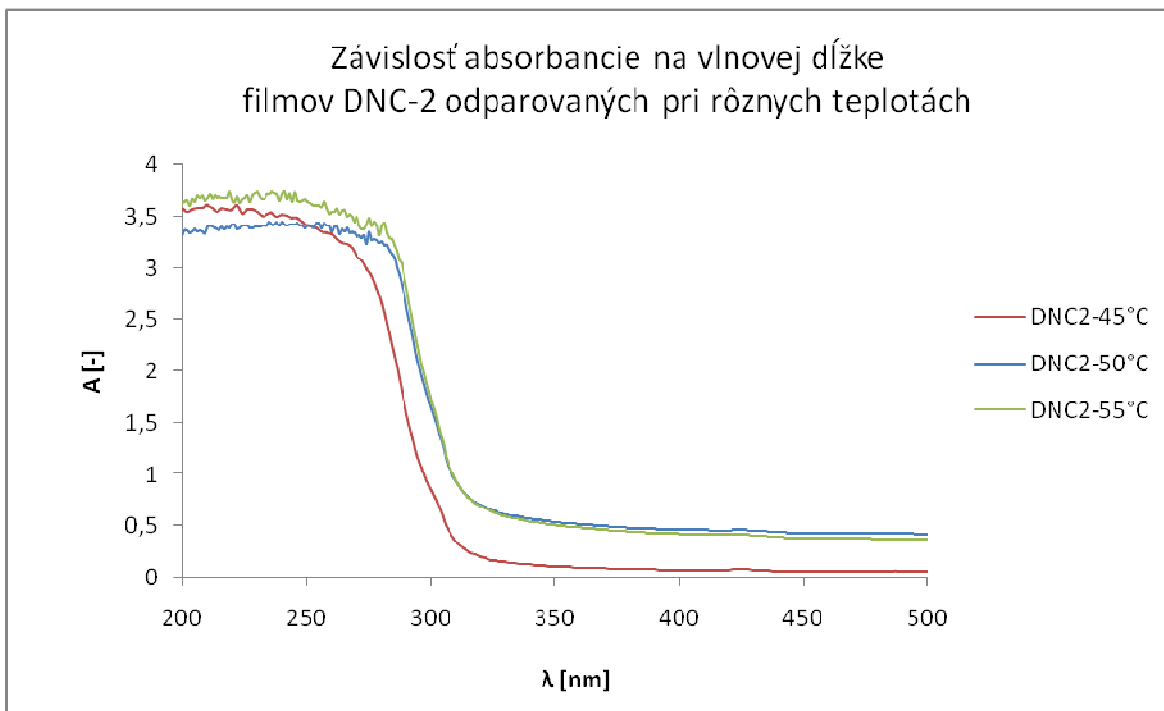
Obrázok 2. UV- spektrum filmov MNC-2 odparovaných pri troch teplotách



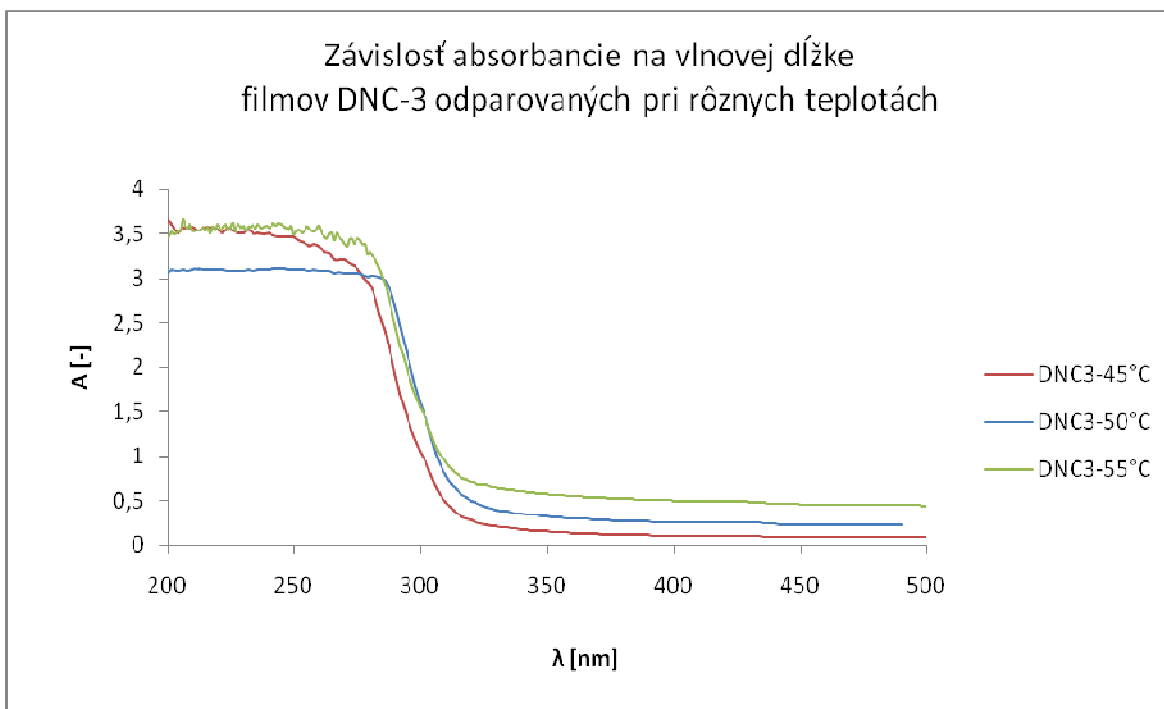
Obrázok 3. UV- spektrum filmov MNC-3 odparovaných pri troch teplotách



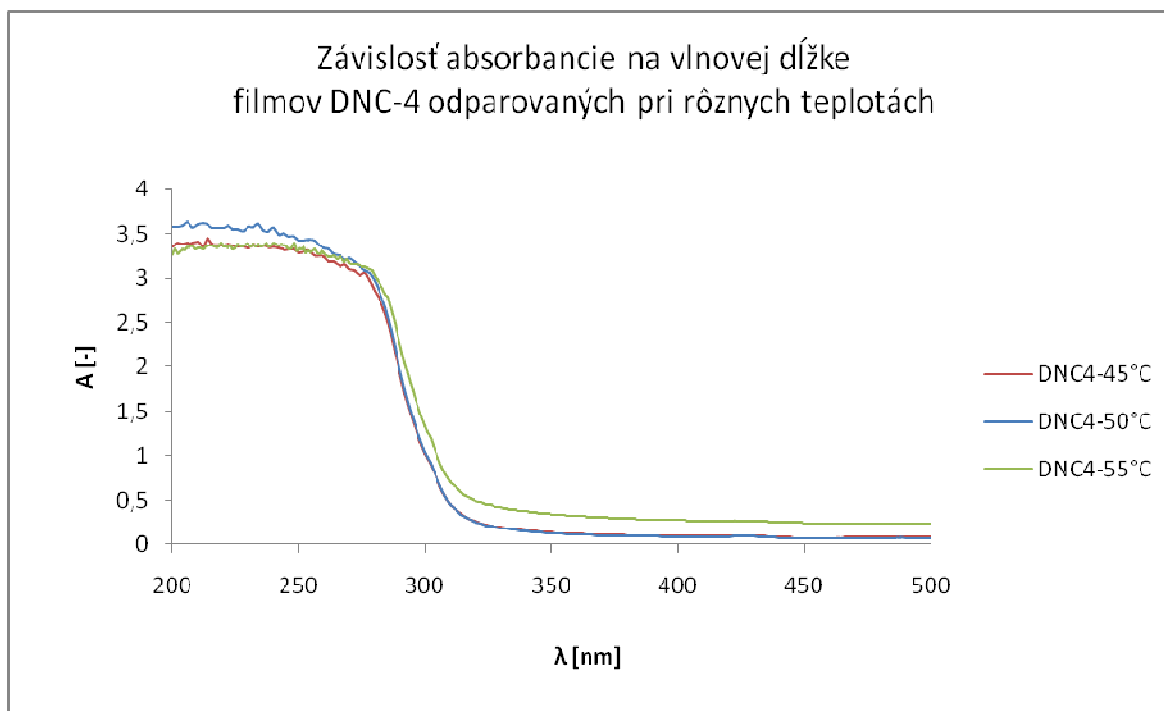
Obrázok 4. UV- spektrum filmov DNC-E9 odparovaných pri troch teplotách



Obrázok 5. UV- spektrum filmov DNC-2 odparovaných pri troch teplotách



Obrázok 6. UV- spektrum filmov DNC-3 odparovaných pri troch teplotách



Obrázok 7. UV- spektrum filmov DNC-4 odparovaných pri troch teplotách