# VYHODNOCENÍ MĚŘENÍ VISKOZIT ROZTOKŮ POLYMERŮ A CELULÓZ

# PŘEHLED SYMBOLŮ

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Symbol/vzorec** | **Popis** | **Označení** |
| c | koncentrace (g/cm3 ) | c |
| t0 | průtoková doba rozpouštědla (s) | t0 |
| ti,j | průtoková doba roztoku (s) (t 2,1 - prvé měření průtokové doby při druhé koncentraci) | t i,j |
| η | dynamická viskozita [1P-Poise]  [0.1 Nsm-2=0.1 kgsm-1] | ETA |
| ν | kinematická viskozita [1St=Stokes][10-4 m2 s-1] |  |
| η0 | viskozita rozpouštědla | ETA0 |
| ηrel = η/η0 = ηsp + 1 | viskozitní poměr (relativní viskozita) | ETArel |
| ηsp = (η - η0)/ η0 | specifická viskozita | ETAsp |
| ηred = ηsp /c | viskozitní číslo (redukovaná viskozita) (cm3 g-1 ) | ETAsp/c |
| ln ηrel /c = 2.3 log(ηsp + 1)/c | logaritmické viskozitní číslo (cm3 g-1 ) | LNETArel/c |
| [η] = LVN = lim(ηsp /c)  (pro c→0) | limitní viskozitní číslo cm3 g-1 (= 100x vnitřní viskozita při c v g/dl) | LVN |
| [η] = LVN =lim(ln ηrel /c)  (pro c→0) | limitní viskozitní číslo | LVN |
| K, a | Mark-Houwink-Kuhn-Sahuradovy konstanty | K, a |
| kH | Hugginsova konstanta | Kh |
| kM | Martinova konstanta | Km |
| kSB | Schulz - Blaschkeova konstanta | Ksb |
| k KR | Kraemerova konstanta | Kkr |

## Střední doba průtoku

Z provedených měření **t** se vypočte:

a) aritmetický průměr

n

tMEAN = 1/nΣ ti

i=1

kde n je počet měření

b) směrodatná odchylka

s = √(Σ (ti - tMEAN)2)/(n-1)

## VYHODNOCENÍ MĚŘENÍ VISKOZIT ROZTOKŮ POLYMERŮ

### Limitní viskozitní číslo LVN [η]

Limitní viskozitní číslo se stanovuje následujícími metodami:

#### Limitní viskozitní číslo z měření při jedné koncentraci podle Martina

log [η] = log ηred - kM.c

#### Limitní viskozitní číslo z měření při jedné koncentraci podle Schulz-Blaschkeho

[η] = ηred (1 + kSB ηsp)

#### Metoda podle Hugginse

Změřenými body ***ETAsp*** v závislosti na koncentracích ***cj, j=1,2,...,conc*** se prokládá regresní přímka ***y = a + bx*** tak, že vždy pro jednu hodnotu ***cj***  platí ***rep*** hodnot ***(ETAsp)i*** z opakovaných měření pro tuto koncentraci. Přímka je proložena body

(ETAsp)i /cj = LVN + Kh (LVN)2 cj

Po extrapolaci na hodnotu c = 0 obdržíme limitní viskozitní číslo LVN [ml/g] a Hugginsovu konstantu

Kh = b/(LVN)2

kde b je směrnice regresní přímky a

(ETAsp)i = (ti /t0 ) - 1 , i=1,2,...,rep.conc

***rep*** počet opakovaných měření pro jednu koncentraci

***conc*** počet měřených koncentrací

t0 doba průtoku rozpouštědla

ti doby průtoku roztoku polymeru s proměnnou koncentrací

Místo ***ETAsp*** může být použito relativní viskozity ***ETArel***, kde

(ETArel)i = (ti /t0 ), i=1,2,...,rep.conc

a použité veličiny mají stejný význam jako pro ETAsp.

#### Metoda podle Kraemera

Stejným postupem jako ad a) se prokládá regresní přímka

ln(ETArel)i /cj = LVN + Kkr (LVN)2 cj

a získá se hodnota LVN a Kraemerova konstatnta Kkr.

#### Metoda podle Hellera

Stejným postupem jako ad a) se prokládají tři regresní přímky

1. cj /(ETAsp)i = 1/LVN1 - Kh1 c j

2. c j /ln(ETArel) i = 1/LVN2 - (Kh2 - 0.5) c j

3. (c j /(ETAsp) i +c j /ln(ETArel i))/2 = 1/LVN3 - (Kh3 -0.25)c j

a získá se hodnota

LVN = (LVN1 +LVN2 +LVN3 )/3

a Hugginsova konstanta

Kh = (Kh1 +Kh2 +Kh3 )/3

#### Metoda podle Schulze - Blaschkeho

Stejným postupem jako ad a) se prokládá regresní přímka body

(ETAsp)i /c j = LVN + Ksb LVN ETAsp

Po extrapolaci na hodnotu c = 0 obdržíme limitní viskozitní číslo LVN [ml/g] a Schulz-Blaschkeovu konstantu Ksb.

#### Výpočet s extrapolací na nulový rychlostní gradient

Viz příloha: Gradient Dependence of Viscosity of Cellulose Tricarbanilate in Tetrahydrofuran. I. Kossler, J. Danihelka, M. Netopilík, Polymer Bulletin 3, 559-564 (1980)

### Viskozitní střední molární hmotnost MV

se vypočte podle vzorce

LVN = KHW MVaw

kde ***KHW*** [ml/g] a ***aw*** jsou empirické konstanty Mark - Houwink - Kuhn - Sahuradovy rovnice obvykle značené ***K, a*** pro daný systém polymer - rozpouštědlo. Dále platí

∞

Σ mi M ia

i=0

MV = ( ⎯⎯⎯⎯⎯⎯ )1/a

m

Potom střední molární hmotnost bude

MV = (LVN/KHW)1/aw

### Polymerační stupeň DP

DP = MV / M0

kde M0 je konstituční strukturní jednotka.

## VYHODNOCENÍ MĚŘENÍ VISKOZIT ROZTOKŮ CELULÓZ

### Rozpouštědlo KUOXAM, norma ON 50 0278

Výpočet limitního viskozitního čísla se neprovádí. Výpočet dynamické viskozity se provede podle vztahu:

η = F t

η dynamická viskozita [mPa.s]

F kapilární faktor [mPa]

t doba průtoku roztoku celulózy v [s]

Faktor F vypočteme na základě měření průtokové doby kalibrační kapaliny za předpokladu, že je známá její dynamická viskozita podle vztahu:

F = η0 ηCEL /(h0 t0)

η0 dynamická viskozita kalibrační kapaliny [mPa.s]

h0 hustota kalibrační kapaliny v [g/ml]

t0 průtoková doba kalibrační kapaliny v [s]

ηCEL hustota roztoku celulózy, a to:

podle ON 50 0278 a TGL 25 118 pro 1% roztok ηCEL = 0.94 g/ml

### Rozpouštědlo KUEN, normy ČSN 50 02 01, ISO 5351

#### Výpočet limitního viskozitního čísla podle Martina

ln [η] = ln ((t/ t0-1)/c) - k [η] c

[η] limitní viskozitní číslo [ml/g]

k empirická konstanta, jejíž hodnota je k = 0.13

c koncentrace celulózy v [g/ml] v připra veném roztoku

t0 průtoková doba rozpouštědla [s]

t průtoková doba roztoku celulózy [s]

Podle normy TAPPI T 230 om - 82 se provádí výpočet dynamické viskozity podle vztahu:

h = F t

η dynamická viskozita [mPa.s]

F kapilární faktor [mPa]

t doba průtoku roztoku celulózy v [s]

Faktor F vypočteme na základě měření průtokové doby kalibrační kapaliny za předpokladu, že je známá její dynamická viskozita podle vztahu:

F = η0 ηCEL /(h0 t0)

η0 dynamická viskozita kalibrační kapaliny [mPa.s]

h0 hustota kalibrační kapaliny v [g/ml]

t0 průtoková doba kalibrační kapaliny v [s]

ηCEL hustota roztoku celulózy, a to:

pro 0.5% roztok ηCEL = 1.052 g/ml

### Rozpouštědlo EWNN, norma ISO 5351/2

#### Výpočet limitního viskozitního čísla podle Schulze - Blaschkeho:

[η] = (t/ t0 -1)/(1 + k(t/ t0 -1))c

[η] limitní viskozitní číslo [ml/g]

k empirická konstanta, jejíž hodnota je k = 0.3

c koncentrace celulózy v gramech na mililitr v připraveném roztoku

t0 průtoková doba rozpouštědla [s]

t průtoková doba roztoku celulózy [s]