

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická

Porovnání hodnot vnitřní viskozity stanovené kapilárním viskozimetrem  
a online viskozitním detektorem

Diplomová práce

Josef Sedláček

Diplomová práce

2021

**Univerzita Pardubice**  
**Fakulta chemicko-technologická**  
Akademický rok **2020/2021**

## **ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE**

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Josef Sedláček**  
Osobní číslo: **C19510**  
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Technologie výroby a zpracování polymerů**  
Téma práce: **Porovnání hodnot vnitřní viskozity stanovené kapilárním viskozimetrem a online viskozitním detektorem**  
Zadávací katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

### **Zásady pro vypracování:**

1. Proved'te literární rešerši na téma teorie a význam vnitřní viskozity. Zaměřte se na to, zdali bylo podobné porovnání již publikováno.
2. Kapilárním viskozimetrem změřte vnitřní viskozitu série akrylátových homopolymerů a kopolymerů.
3. Výsledky získané kapilárním viskozimetrem porovnejte s hodnotami stanovenými kombinací gelové permeační chromatografie s online viskozimetrem.
4. Posuďte vliv přítomnosti krátkých postranních větví na hodnoty vnitřní viskozity.
5. Pokud bude nalezena systematická odchylka hodnot vnitřní viskozity stanovené oběma technikami, pokuste se ji vysvětlit.

Vedoucí diplomové práce: **prof. Ing. Štěpán Podzimek, CSc.**  
Datum zadání diplomové práce: **18. 12. 2020**  
Termín odevzdání diplomové práce: **6. 8. 2021**

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 1. 7. 2021

Josef Sedláček

## ANOTACE

Tato diplomová práce pojednává o vnitřní viskozitě polymerů, která je jednou ze základních charakteristik makromolekulárních látek. Z hodnoty vnitřní viskozity lze získat molekulovou hmotnost polymeru pomocí Markovy-Houwinkovy rovnice a dále lze tuto veličinu využít pro výpočet hydrodynamického nebo gyračního poloměru. Nejčastěji hodnotu vnitřní viskozity získáme pomocí kapilárního viskozimetru, nebo pomocí on-line viskozimetru, který je součástí SEC chromatografie. V této práci jsou porovnány hodnoty získané oběma způsoby. Taktéž se práce zaměřuje na matematický popis a vysvětlení vnitřní viskozity jako funkce závislé na hustotním profilu makromolekuly.

## KLÍČOVÁ SLOVA

Vnitřní viskozita, viskozimetrie, kapilární viskozimetr, gelová permeační chromatografie, on-line viskozimetr, hustotní profil makromolekuly, Hagen-Poiseuillův zákon, Markova-Houwinkova rovnice, polymethylmethakrylát (PMMA)

## TITLE

Comparison of intrinsic viscosity values determined by capillary viscometer and online viscometer

## ANNOTATION

This diploma thesis deals with the intrinsic viscosity of polymers, which is one of the basic characteristics of macromolecular substances. From the intrinsic viscosity value, the molecular weight of the polymer can be obtained using the Mark-Houwink equation, and this quantity can be further used by calculating the hydrodynamic or gyration radius. Most often, the intrinsic viscosity value requires the use of a capillary viscometer, or the use of an online viscometer, which is part of SEC (Size Exclusion Chromatography). In this work, the values obtained by both methods are compared. The diploma thesis is also focused on the mathematical description and explanation of intrinsic viscosity as a function dependent on the dense profile of the macromolecule.

## KEYWORDS

Intrinsic viscosity, viscometry, capillary viscometer, gel permeation chromatography, on-line viscometer, density profile of macromolecule, Hagen-Poiseuille's law, Mark-Houwink equation, polymethyl methacrylate (PMMA)

## Poděkování

V úvodu své práce bych rád poděkoval svému vedoucímu diplomové práce prof. Ing. Štěpánu Podzimkovi, CSc. za odborné vedení práce, cenné připomínky a trpělivost. Dále bych chtěl poděkovat paní laborantce Ivetě Rjapošové, která byla velmi ochotná a vysvětlila mi, jak správně postupovat při laboratorní práci týkající se mé diplomové práce. Mé poděkování také patří mým rodičům a přítelkyni za podporu, motivaci, veškerou pomoc a trpělivost se mnou při mém studiu na vysoké škole.

## Obsah

1	Úvod .....	7
2	Vnitřní viskozita .....	9
	2.1 Zředěné roztoky makromolekul .....	9
	2.2 Teorie vnitřní viskozity .....	10
	2.3 Odvození obecné teorie vnitřní viskozity .....	12
	2.3.1 Tažná funkce $\xi(\mathbf{r})$ .....	18
	2.3.2 Průtoková funkce $\kappa \mathbf{r}$ .....	19
	2.3.3 Hustotní profil polymeru .....	21
3	Kapilární viskozimetry .....	24
	3.1 Hagen-Poiseuillův zákon .....	25
	3.2 Vyhodnocení výsledků z kapilárního viskozimetru .....	28
	3.2.1 Postup měření .....	32
	3.2.2 Druhy hydrostatických kapilárních viskozimetrů .....	34
4	On-line viskozimetr .....	35
	4.1 SEC-MALS .....	35
	4.1.1 Princip diferenciálního on-line viskozimetru .....	37
	4.1.2 Princip diferenciálního refraktometru .....	42
5	Vnitřní viskozita a molární hmotnost .....	43
6	Výsledky měření .....	44
	6.1 Hugginsovy diagramy vzorků .....	47
	6.2 Porovnání hodnot $[\eta]$ Ubbelohde s $[\eta]$ Online .....	56
7	Závěr .....	60
8	Zdroje použité literatury .....	62

## 1 Úvod

Stanovení vnitřní viskozity  $[\eta]$  se používá v polymerní chemii zejména při charakterizaci struktury polymerů. Vnitřní viskozita se používá ke klasifikaci polymerů a pomáhá identifikovat aplikace, pro které lze použít konkrétní polymery. V závislosti na typu monomeru, velikosti a molekulární struktuře vykazují polymery jedinečné vlastnosti. Jednou z technik pro charakterizaci makromolekuly je viskozimetrie zředěného roztoku, pomocí které lze určit vnitřní viskozitu a z ní následně molekulovou hmotnost využitím Markovy-Houwinkovy rovnice.<sup>[1]</sup> Ze zředěného roztoku lze získat hodnotu vnitřní viskozity pomocí kapilárních viskozimetrů, u kterých se sleduje čas průtoku malého objemu polymerního roztoku kapilárou. Další způsob, jak zjistit vnitřní viskozitu polymeru, je využití tzv. online viskozimetru zapojeného při gelové permeační chromatografii.

Cílem této diplomové práce je zjistit odchylku těchto dvou způsobů měření. Kapilární viskozimetr pracuje na principu měření času, přičemž se porovnává čas průtoku polymerního roztoku s časem průtoku čistého rozpouštědla. Naopak online viskozimetr pracuje na základě rozdílných tlaků v kapilárním můstku, jehož odezvou je napětí, které je převáděno na tlak a podle Hagen-Poiseuillovy rovnice přepočítáváno na specifickou viskozitu. Princip online diferenciálního viskozimetru je tedy měření specifické viskozity  $\eta_{sp}$ , která se poté vydělí koncentrací stanovenou detektorem, čímž se získá hodnota vnitřní viskozity. Detektorem koncentrace je nejčastěji diferenciální refraktometr, který pracuje na principu rozdílného indexu lomu čistého rozpouštědla a roztoku polymeru.

Tyto dva způsoby měření  $[\eta]$  tedy pracují s jinou veličinou – kapilární vyhodnocuje výsledky z průtokového času a online viskozimetr vyhodnocuje výsledky z napětí tenzometrů v kapilárním můstku, které je převáděno na tlak. Úkolem této diplomové práce je porovnat výsledky z obou metod viskozimetrického měření. Experimentální část práce se zaměřuje na měření vnitřní viskozity vzorků akrylátových polymerů – konkrétně PMMA (polymethylmethakrylátu) a PBMA (polybuthylmethakrylátu). Přídavkem monomeru BMA (buthylmethakrylátu) při syntéze PMMA lze vytvořit kopolymery, které ve své struktuře obsahují krátké větvení způsobené buthylvým substituentem na hlavním řetězci, tedy krátkou uhlovodíkovou větev obsahující čtyři atomy uhlíku. Zajímá nás, zda krátké větvení řetězce bude mít



vliv na hodnotu vnitřní viskozity vzorku. Proto byla pro měření syntetizována řada kopolymerů PMMA-PBMA s různými molárními procenty BMA, abychom zjistili, zda menší či větší podíl krátkých větví na hlavním řetězci ovlivňuje výsledné hodnoty vnitřní viskozity.

Dále nás bude zajímat, zdali jsou odchylky naměřené  $[\eta]$  z kapilárního a online viskozimetru větší u polymerů s větší molekulovou hmotností, nebo u polymerů s nižší molekulovou hmotností, nebo případně, zda je vliv molekulové hmotnosti na odchylky měření vnitřní viskozity kapilárním a online viskozimetrem zanedbatelný. Nakonec byly kromě lineárních homopolymerů a kopolymerů měřeny náhodně větvené vzorky PMMA, který je větvený přídavkem EGDMA (ethylenglykol-dimethylakrylát), což je z hlediska makromolekulární chemie čtyřfunkční monomer, který umožňuje napojit methylnmethakrylát na jednu ze svých dvojných vazeb a díky tomu vytvořit více rozvětvenou strukturu polymeru.

## 2 Vnitřní viskozita

Vnitřní viskozita nám dává informaci o tom, jak se makromolekulární sloučenina chová v rozpouštědle. V podstatě, vnitřní viskozita  $[\eta]$  je míra schopnosti polymeru zvýšit viskozitu rozpouštědla při teoretickém nekonečném zředění. Je jednou ze základních charakterizací polymeru a je široce používána jako vhodný prostředek pro stanovení molekulové hmotnosti polymerů a topologické struktury polymerů. Vnitřní viskozita byla studována téměř od počátků polymerní chemie a je jedním ze základních stavebních kamenů makromolekulární chemie. V posledních letech se pozornost zaměřuje především na vnitřní viskozitu kruhových, hvězdicovitých, dendrimerických a hyperrozvětvených polymerů ve srovnání s jejich lineárními protějšky.<sup>[2]</sup>

### 2.1 Zředěné roztoky makromolekul

Samovolným rozpuštěním makromolekulární látky v kapalině získáme homogenní disperzní soustavu s částicemi koloidní velikosti. Obecně se jako horní hranice koloidní velikosti považuje 1000 nm, což rozpuštěné makromolekuly splňují. Stupeň disperzity je v takovém roztoku konstantní (při zachování konstantních stavových veličin).<sup>[3]</sup> Proces rozpuštění polymeru je často provázen zvětšováním objemu makromolekul v důsledku pohlcování nízkomolekulárního rozpouštědla makromolekulou. Takový proces označujeme jako bobtnání. Polarita polymeru rozhoduje o tom, ve kterém rozpouštědle bude rozpustný dobře a ve kterém bude naopak téměř nerozpustný. Polární makromolekuly jsou rozpustné v polárních rozpouštědlech, a naopak, nepolární jsou rozpustné v nepolárních rozpouštědlech.<sup>[3]</sup> Například tedy polystyren bude rozpustný v benzenu, ale nerozpustný ve vodě. Polyvinylalkohol bude naopak rozpustný ve vodě, neboť obsahuje velké množství polárních skupin OH, ale odolá nepolárním organickým rozpouštědlům. Vzdálenost makromolekul ve zředěných roztocích je dostatečně velká na to, aby byly polymerní molekuly obklopeny pouze částicemi rozpouštědla. Makromolekula v rozpouštědle zaujímá tvar náhodného klubka, které je sestavené z jednotlivých segmentů polymerního řetězce, zaujímajících určité konformační postavení. Tyto konformace se mění v čase v důsledku tepelného pohybu, ovšem jsou do jisté míry omezené různými prostorovými zábranami, z nichž nejdůležitějšími jsou:

- geometrické zábrany:
  - » délky vazeb
  - » vazebné úhly
  - » omezené možnosti rotace v důsledku přítomnosti objemných substituentů
- interakce segmentů makromolekuly mezi sebou  
(kohezní přitažlivé síly, např. vodíkové můstky)
- interakce s molekulami rozpouštědla:
  - » dobrá rozpouštědla
  - » špatná rozpouštědla
  - » "theta" rozpouštědla

Podle afinity polymeru k molekulám rozpouštědla rozlišujeme dobrá, theta (indiferentní) a špatná rozpouštědla. U dobrých rozpouštědel je interakce s nízkomolekulární látkou intenzivní a molekula polymeru vystavuje segmenty svého řetězce co nejvíce do kontaktu s rozpouštědlem. Makromolekula expanduje – zvětšuje svůj objem, a také se prodlužuje střední vzdálenost konců řetězce, takže do klubka mohou pronikat další molekuly rozpouštědla. Naopak u špatných rozpouštědel dochází k opačnému efektu a klubko je více svinuté, neboť dává přednost interakcím mezi vlastními segmenty, nežli s rozpouštědlem. Pokud jsou interakce polymer-polymer a polymer-rozpouštědlo vyrovnané, označujeme toto rozpouštědlo jako tzv. "théta" neboli indiferentní rozpouštědlo. V tomto případě se polymerní řetězce chovají jako hmotné body a v případě náhodného setkání si nijak nepřekázejí ani spolu nijak neinteragují. Theta rozpouštědlo má přitažlivé a odpudivé interakce v rovnováze pouze při určité jediné "theta-teplotě". Tato teplota je v polymerní chemii označována jako Floryho teplota.<sup>[4]</sup> Nad touto teplotou klubko v roztoku expanduje a pod touto teplotou svůj objem zmenšuje. Čím větší je objem klubka, tím větší je viskozita polymerního roztoku.<sup>[3]</sup>

## 2.2 Teorie vnitřní viskozity

První teorie, která se týkala vnitřní viskozity kapalin, byla prezentována Albertem Einsteinem (1906), který se zabýval viskozitou zředěné suspenze malých částic. Při odvozování se soustředil na tok kolem jedné částice. Tato částice je v Einsteinově teorii chápána jako malá nepropustná koule. Dále je nutné uvést, že uvažovaná částice je nedeformovatelná a bez elektrického náboje. V porovnání

s molekulami disperzního prostředí je výrazně větší, ovšem malá ve srovnání s prostorem, ve kterém se pohybuje. Předpokládal, že tok vypadá jako silový dipól v určité vzdálenosti od koule. Einsteinova rovnice vyjadřuje viskozitu zředěného roztoku na koncentraci dispergovaných kulových částic a nebere v úvahu stupeň disperzity (míru rozptýlení částic v rozpouštědle)<sup>[10]</sup>:

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\phi)$$

kde  $\eta_0$  je viskozita čistého rozpouštědla a  $\phi$  je objemový zlomek disperzního podílu

$$\phi = \frac{4}{3}\pi nR^3$$

$\phi$  je objemový zlomek pro  $n$  počet kulatých částic, kde  $R$  je poloměr jedné koule (částice)

Tato představa však neodpovídá realitě, neboť molekuly rozpouštědla jsou schopné částečně proudit skrze polymerní makromolekulu (klubko). Podle této rovnice je viskozita nezávislá na stupni disperzity, což při vyšších koncentracích způsobuje odchylky od experimentálně získaných dat. Bylo zjištěno, že Einsteinova rovnice platí s dostatečnou přesností do objemových zlomků přibližně 0,01.<sup>[3]</sup> Odchylky od Einsteinovy rovnice jsou u polymerních roztoků způsobené nabobtnáním částic v rozpouštědle a interakcemi mezi segmenty řetězců s rozpouštědlem. Pokud se jedná o anizometrické částice, při pohybu v kapalině dochází navíc k jejich rotaci, a to taktéž zvyšuje viskozitu.<sup>[3]</sup> Tato problematika je dále rozepsána v příští kapitole (2.3).

Peter Debye a H. C. Brinkman se na konci čtyřicátých let minulého století věnovali výzkumu koloidních roztoků. Jejich teorie spočívala v zevšeobecnění Einsteinovy teorie. Model tuhé nedeformovatelné koule byl nahrazen protékateľnou kulatou částicí, která brání toku kapaliny svým vnitřkem. Model protékateľné koule postavili na představě rovnoměrně rozloženého systému odporových bodů, které brání průtoku rozpouštědla do určité míry, a to v závislosti na průměrné hustotě makromolekuly – tzv. hustotním profilu polymeru. Získali výsledky, které souhlasily s experimentálně získanými daty. Tato teorie však neposkytovala kvantitativní popis

vnitřní viskozity polymerů kvůli příliš zjednodušené úpravě hustotního profilu polymeru.<sup>[2],[6],[7]</sup>

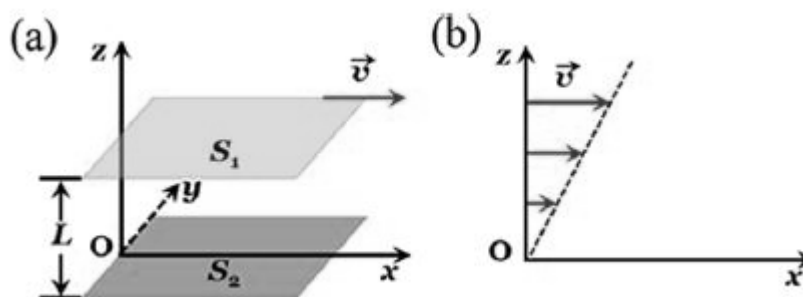
Další důležitou teorií vnitřní viskozity, která rozvinula dosud předešlé, je Kirkwood-Risemanova, nebo obecnější Zimmova teorie, které jsou založeny na hydrodynamických interakcích dvou těles, tzv. sférických prvků neboli korálek (anglicky: spherical elements or "beads" theory). Poskytuje dobrý popis vnitřní viskozity lineárních polymerů, ale ne zcela přesný pro hvězdčovitě, prstencové nebo hyperrozvětvené polymery.<sup>[10]</sup> Více o této problematice je napsáno později v kapitole 2.3.3 Hustotní profil polymeru.

### 2.3 Odvození obecné teorie vnitřní viskozity

Vnitřní viskozita je definována jako míra schopnosti vysokomolekulární látky zvýšit viskozitu roztoku, ve kterém je rozpuštěna v koncentraci limitně se blížící nule, tedy při teoretickém nekonečném zředění. Je známa také jako "limitní viskozitní číslo" nebo též Staudingerův index a značí se nejčastěji řeckým písmenem éta v hranatých závorkách. Získáme jí ze vztahu<sup>[2]</sup>:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c}$$

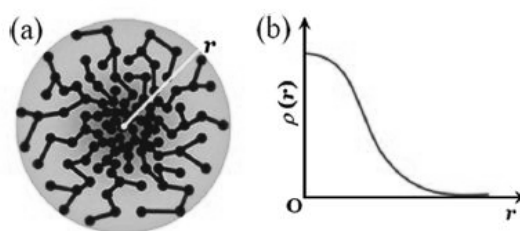
kde  $\eta_0$  je viskozita čistého rozpouštědla,  $c$  je koncentrace a  $\eta$  je viskozita roztoku polymeru v daném rozpouštědle. Při odvozování limitního viskozitního čísla vycházíme ze schématu lineárního rovnoměrného smykového toku rozpouštědla. Toto proudění označujeme též jako laminární a můžeme ho rozdělit do vrstev se stejnou rychlostí toku  $\vec{v}$  ve směru  $x$  (obrázek 1).



Obrázek 1 - lineární rovnoměrný smykový tok, jinak také označován jako laminární proudění. Slouží pro popis toku kapaliny při malých rychlostech trubici kruhového průřezu.<sup>[2]</sup>

Rychlost  $\vec{v}$  se mění lineárně ve směru osy  $z$  a z makroskopického hlediska můžeme tento nárůst definovat jako konstantní smykovou deformaci, která bývá často označována jako  $\dot{\gamma}$ . Pokud se do toku rozpouštědla přidá molekula polymeru, která má  $N$  počet monomerních jednotek, bude bránit průtoku rozpouštědla a zároveň zachytí některé molekuly rozpouštědla v oblastech s vyšší hustotou segmentů řetězce. Hmotný střed polymerního klubka pak bude mít stejnou rychlost jako rozpouštědlo v dané vrstvě laminárního toku, zatímco na monomery polymeru, vyskytující se mimo hmotný střed, budou působit různé třecí síly. Polymerní klubko, které lze znázornit jako propustnou kouli se sférickou symetrií (jako je znázorněno na obrázku 2a) se bude díky tomu pohybovat pomaleji a otáčet se s úhlovou rychlostí  $\omega$  kolem osy  $y$ . Bude takto rotovat proto, že jeho přítomnost narušuje lineárnost toku rozpouštědla a tato toková turbulence způsobuje rotaci makromolekuly.<sup>[2]</sup>

Hustota monomerních segmentů klesá se vzdáleností  $r$  jako je znázorněno na grafu vpravo (2b).



Obrázek 2 - znázorňuje schematické rozložení segmentů polymerního řetězce; představu makromolekulárního klubka se sférickou symetrií.<sup>[2],[8]</sup>

Makromolekula s sebou přenáší molekuly rozpouštědla zachycené v oblasti s nejvyšší hustotou monomerů, což přispívá k disipaci neboli přeměně jednoho druhu energie na jiný. Míra disipace je v podstatě podíl ztracené energie (práce  $\Delta\dot{w}$ ) ku celkové energii, kterou mají pohybující se částice v případě ustáleného toku ( $\dot{w}_0$ ). Tuto energetickou ztrátu můžeme zapsat následovně<sup>[2]</sup>:

$$w = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\Delta\dot{w}}{\dot{w}_0 c}$$

Následně můžeme tuto disipaci energie spojit s vnitřní viskozitou vynásobenou v čitateli i jmenovateli čtvercem rychlosti smykové deformace  $\dot{\gamma}$ :

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta \dot{\gamma}^2 - \eta_0 \dot{\gamma}^2}{\eta_0 c \dot{\gamma}^2} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\Delta\dot{w}}{\dot{w}_0 c}$$

kde  $\dot{w}_0 = \eta_0 \dot{\gamma}^2$  je míra disipace energie na jednotku objemu čistého rozpouštědla,  $\eta$  je viskozita polymerního roztoku a  $\Delta w = \eta \dot{\gamma}^2 - \eta_0 \dot{\gamma}^2$  je disipace energie na jednotku objemu při zavedení makromolekuly do toku rozpouštědla. Správnost této matematické úpravy si ověříme například pomocí jednotek, které musí na obou stranách rovnice  $\dot{w} = \eta \cdot \dot{\gamma}^2$  souhlasit.

Energie [J] při průtoku za 1 sekundu prostorem o teoretickém objemu  $1 \text{ m}^3$ :

$$J \cdot \frac{s}{\text{m}^3} = N \cdot m \cdot \frac{s}{\text{m}^3} = \frac{\text{kg} \cdot m}{\text{s}^2} \cdot m \cdot \frac{s}{\text{m}^3} = \frac{\text{kg}}{\text{s} \cdot m}$$

Viskozita [Pa.s]:

$$\text{Pa} \cdot s = \frac{N}{\text{m}^2} \cdot s = \frac{\text{kg} \cdot m}{\text{s}^2 \cdot \text{m}^2} \cdot s = \frac{\text{kg}}{\text{s} \cdot m}$$

### Disipace energie v roztoku makromolekul

Ztráta energie při toku makromolekuly v roztoku se skládá ze dvou složek. Jednak dochází k disipaci energie kvůli změně směru toku rozpouštědla v důsledku narušení hydrodynamiky lineárního toku přítomností velké molekuly. Tuto složku si označíme jako  $\dot{w}_1$ . Dále dochází ke ztrátám způsobeným třením při rotaci polymerního klubka okolo osy  $y$  při laminárním toku. Tuto složku označíme jako  $\dot{w}_2$ .<sup>[2]</sup> Poté můžeme vyjádřit vnitřní viskozitu pomocí součtu obou těchto složek jako:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\dot{w}_1 + \dot{w}_2}{\dot{w}_0 c} = \frac{(\dot{w}_1 + \dot{w}_2)V}{\eta_0 \dot{\gamma}^2 N}$$

kde koncentraci vyjádříme jako  $c = V/N$  a hmotnost všech monomerů je brána jako jednotná. Oba typy energetické ztráty jsou však ve skutečnosti ovlivněny dalšími hydrodynamickými interakcemi většího či menšího dosahu, které však nelze do obecné rovnice zcela přesně zahrnout. Tyto nedostatky se řeší fenomenologicky, zavedením tzv. "středního pole". Konkrétně se jedná o zavedení dvou funkcí, které jsou závislé na vzdálenosti  $\vec{r}$  od těžiště makromolekuly. Pokud tedy chceme odvodit obecnou rovnici pro vnitřní viskozitu, budeme potřebovat vyjádřit jak  $\dot{w}_1$ , tak  $\dot{w}_2$  pomocí matematických funkcí, které mají jedinou proměnnou – hustotní profil molekuly.<sup>[7],[8]</sup>

Jedná se o "tažnou" funkci  $\xi(\vec{r})$ , jež představuje podíl rozpouštědla, které je zachyceno a následně vláčeno makromolekulou. Dále tzv. "průtokovou" funkcí  $\kappa(\vec{r})$ , která

představuje podíl rozpouštědla, které polymerním klubkem proteče. Obě tyto funkce jsou závislé na hustotním profilu polymeru, u kterého předpokládáme sférickou symetrii kolem těžiště. Můžeme tedy říci, že jak  $\xi(\vec{r})$  tak  $\kappa(\vec{r})$  jsou závislé na radiální souřadnici  $\vec{r}$ , která představuje vzdálenost monomerů od středu (těžiště) molekuly. Pokud tedy chceme odvodit obecnou rovnici pro vnitřní viskozitu, budeme potřebovat odvodit vztahy pro  $\dot{w}_1$  a  $\dot{w}_2$  pomocí nově stanovených matematických funkcí.<sup>[2]</sup>

### Odvození vztahu pro $\dot{w}_1$

Abychom získali  $\dot{w}_1$ , budeme vycházet z Einsteinovy rovnice pro viskozitu suspenze tuhých částic.<sup>[2],[5]</sup> Podle Einsteinovy teorie bude pro danou tuhou částici disipace energie na jednotku objemu následující:

$$\dot{w}_{sph} = 2,5 \cdot \phi \eta_0 \dot{\gamma}^2 \text{ (sph jako sphere = koule)}$$

Problém tohoto vztahu je, že výsledek není závislý na poloměru koule nebo na počtu rozpuštěných molekul, ale pouze na objemovém zlomku  $\phi$ . Tuto rovnici je proto potřeba zobecnit a zohlednit fakt, že makromolekula je pro rozpouštědlo částečně propustná. Pokud těžiště polymerního klubka umístíme do středu souřadnicového systému, můžeme odvodit vztah pro objem molekul rozpouštědla  $V_s$  (z anglického solvent), které jsou vláčeny makromolekulou:

$$V_s = \int [1 - v_m \cdot \rho(r)] \cdot \xi(\vec{r}) \cdot 4\pi r^2 dr$$

kde  $v_m$  je objem monomeru a  $\rho(r)$  je hustotní profil monomeru,  $\xi(\vec{r})$  je již zmiňovaná "tažná" funkce a  $4\pi r^2$  je povrch koule. Následně si rozepíšeme objemový zlomek  $\phi$  z Einsteinovy rovnice jako podíl jednotlivých objemů  $V_m$  a  $V_s$  ku celkovému objemu

$$\dot{w}_1 = 2,5 \cdot \eta_0 \dot{\gamma}^2 \cdot \frac{V_m + V_s}{V} = 2,5 \cdot \eta_0 \dot{\gamma}^2 \cdot \frac{1}{V} (Nv_m + V_s)$$

kde  $V_m$  je celkový objem monomerů,  $V_s$  je objem molekul rozpouštědla vláčených makromolekulou,  $N$  je počet monomerů a  $v_m$  je objem jednoho monomeru. Za  $V_s$  poté můžeme dosadit předešlou rovnici a dostaneme vztah:

$$\dot{w}_1 = 2,5 \cdot \eta_0 \dot{\gamma}^2 \cdot \frac{1}{V} (Nv_m + \int [1 - v_m \cdot \rho(r)] \cdot \xi(\vec{r}) \cdot 4\pi r^2 dr)$$



## Odvození vztahu pro $\dot{w}_2$

Pro odvození disipace  $\dot{w}_2$  je zapotřebí počítat s vektory, neboť  $\dot{w}_2$  je způsobena třením molekuly při rotačním pohybu makromolekuly v roztoku. Bude nás zajímat točivý moment molekuly  $\vec{M}$ . Opět umístíme těžiště polymeru do středu souřadnicového systému. Stanovíme si vektor pro průměrnou rychlost monomeru  $\vec{u}(\vec{r})$  ve vzdálenosti  $\vec{r}$  od středu:

$$\vec{u}(\vec{r}) = (\omega z, 0, -\omega z)$$

Následně si pomocí průtokové funkce  $\kappa(\vec{r})$  stanovíme relativní rychlost monomeru vzhledem k rozpouštědлу  $\vec{u}_{re}(\vec{r})$  a třecí sílu  $\vec{F}(\vec{r})$  působící na monomer<sup>[2]</sup>:

$$\vec{u}_{re}(\vec{r}) = -\kappa(\vec{r}) \cdot (\dot{\gamma}z - \omega z, 0, \omega z)$$

$$\vec{F}(\vec{r}) = \mu \kappa(\vec{r}) \cdot (\dot{\gamma}z - \omega z, 0, \omega z)$$

kde  $\dot{\gamma}$  je rychlost smykové deformace,  $z$  je souřadnice na svislé ose,  $\omega$  je úhlová rychlost rotace makromolekuly a  $\mu$  je translační třecí koeficient monomeru. Celkový točivý moment  $\vec{M}$  makromolekuly v roztoku se dá vypočítat skalárním součinem vzdálenosti  $\vec{r}$  a třecí síly  $\vec{F}$ :

$$\vec{M} = \vec{r} \times \vec{F}(\vec{r})$$

Pro jednotlivé směry os lze rozepsat:

$$M_x = \mu\omega \sum xy \kappa(r)$$

$$M_y = \mu(\dot{\gamma} - \omega) \sum z^2 \kappa(r) - \mu\omega \sum x^2 \kappa(r)$$

$$M_z = -\mu(\dot{\gamma} - \omega) \sum yz \kappa(r)$$

Suma je součet souřadnicových hodnot všech monomerů v molekule. V ustáleném toku platí, že  $\sum x^2 = \sum z^2$ , neboť molekula rotuje ve směru osy  $y$ . Z rovnice pro  $M_y$  je patrné, že  $\mu(\dot{\gamma} - \omega)\kappa(r)$  musí být rovno  $\mu\omega\kappa(r)$ , z čehož můžeme odvodit maximální hodnotu úhlové rychlosti:

$$\left. \begin{array}{l} \mu(\dot{\gamma} - \omega)\kappa(r) = \mu\omega\kappa(r) \\ \dot{\gamma} - \omega = \omega \end{array} \right\} \omega_{max} = \frac{\dot{\gamma}}{2}$$

Díky tomuto poznatku můžeme relativní rychlost monomeru vůči rozpouštědлу popsat jako:

$$\vec{u}_{re}(\vec{r}) = -\kappa(\vec{r}) \cdot (\dot{\gamma}z/2; 0; \dot{\gamma}x/2)$$

Pokud chceme získat disipaci energie  $\dot{w}_2$ , vyjádříme si nejprve hustotu rychlosti třecí disipace  $\rho_{w2}(r)$  vynásobením všech proměnných.<sup>[2]</sup> Poté získáme frikční disipaci energie na jednotku objemu  $\dot{w}_2$  integrací  $\rho_{w2}(r)$ :

$$\rho_{w2}(r) = \rho(r) \cdot \vec{F}(\vec{r}) \cdot \vec{u}_{re}(\vec{r}) = \rho(r) \cdot \mu \dot{\gamma}^2 \cdot [\kappa(r)]^2 \cdot \frac{x^2 + z^2}{4}$$

$$\dot{w}_2 = \frac{2}{3V} \pi \mu \dot{\gamma}^2 \int \rho(r) [\kappa(r)]^2 r^4 dr$$

### Dosazení a vyjádření obecné rovnice vnitřní viskozity

Dosazením  $\dot{w}_1$  a  $\dot{w}_2$  do rovnice o vnitřní viskozitě získáme finální tvar obecné rovnice následujícím postupem:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\dot{w}_1 + \dot{w}_2}{\dot{w}_0 c} = \frac{(\dot{w}_1 + \dot{w}_2)V}{\eta_0 \dot{\gamma}^2 N} = \frac{\dot{w}_1 V}{\eta_0 \dot{\gamma}^2 N} + \frac{\dot{w}_2 V}{\eta_0 \dot{\gamma}^2 N}$$

Dosazení za  $\dot{w}_1$  a  $\dot{w}_2$ :

$$[\eta] = \frac{V}{\eta_0 \dot{\gamma}^2 N} \cdot 2,5 \eta_0 \dot{\gamma}^2 \frac{1}{V} (N v_m + V_s) + \frac{V}{\eta_0 \dot{\gamma}^2 N} \cdot \frac{2}{3V} \pi \mu \dot{\gamma}^2 \int \rho(r) [\kappa(r)]^2 r^4 dr$$

$$[\eta] = 2,5 \cdot \left( v_m + \frac{1}{N} \int [1 - v_m \cdot \rho(r)] \cdot \xi(\vec{r}) \cdot 4\pi r^2 dr \right) + \frac{2\pi\mu}{3\eta_0 N} \cdot \int \rho(r) [\kappa(r)]^2 r^4 dr$$

Za koeficient tření monomeru  $\mu$  můžeme dosadit vztah  $\mu = 6\pi\eta_0\sigma$ , kde  $\sigma$  je tzv Stokesův poloměr monomeru.<sup>[9]</sup> Dostaneme tak obecné vyjádření vnitřní viskozity:

$$[\eta] = 2,5 \cdot \left( v_m + \frac{1}{N} \int [1 - v_m \cdot \rho(r)] \cdot \xi(\vec{r}) \cdot 4\pi r^2 dr \right) + \frac{4\pi\sigma}{N} \cdot \int \rho(r) [\kappa(r)]^2 r^4 dr$$

Funkcemi  $\xi(\vec{r})$  a  $\kappa(r)$  korigujeme nedostatky Einsteinovy teorie viskozity, protože jimi do rovnice zahrneme energetické ztráty (disipace) způsobené interakcemi makromolekula-rozpouštědlo.

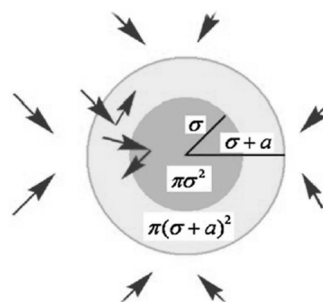
Lze dokázat, že pokud tuto finální rovnici redukuje dosazením mezních hodnot 0 a 1 za funkce  $\xi(\vec{r})$  a  $\kappa(r)$ , dostaneme tvar původních teorií vnitřní viskozity, které byly publikované v dřívější době. Pokud dosadíme za  $\xi(\vec{r}) = 1$  a  $\kappa(r) = 0$ , a  $R$  bude vzdálenost od středu až po okraj polymerního klubka, dostaneme Einsteinovu rovnici

pro suspenzi tuhých částic o poloměru  $R$ . Pokud za  $R$  dosadíme hydrodynamický poloměr klubka  $R_h$ , dostaneme vnitřní viskozitu podle Zimmova model  $[\eta] = 10\pi R_h^2/3N$ . Pro obecnější případy potřebujeme určit hustotní profil polymeru  $\rho(r)$  a závislost  $\xi(\vec{r})$  a  $\kappa(r)$  na  $\rho(r)$ .<sup>[2]</sup>

### 2.3.1 Tažná funkce $\xi(\vec{r})$

Tažná funkce je definována tak, že člen  $[1 - \xi(\vec{r})]$  můžeme interpretovat jako pravděpodobnost, kdy molekula rozpouštědla není zachycena a následně tažena makromolekulou, takže polymerním klubkem projde. Tato pravděpodobnost závisí na hustotním profilu polymeru a klesá směrem ke středu klubka, kde jsou monomery akumulovány více než ve vnějších vrstvách. Nejprve si definujeme efektivní "oblast zachycení"  $s$  (podle obrázku 3):

$$s = \pi(\sigma + a)^2$$



Obrázek 3 - schematické znázornění oblasti zachycení rozpouštědla makromolekulou.

kde parametr  $a$  představuje rozsah interakce mezi monomery a rozpouštědlem. Je jediným nastavitelným parametrem a je nezávislý na molekulové hmotnosti nebo struktuře polymeru. Dále si stanovíme tenkou sférickou vrstvu o tloušťce  $dr$ , která se nachází ve vzdálenosti  $(r - dr)$  od středu klubka. Celková zachytná plocha v této vrstvě je  $S = 4\pi r^2 \cdot \rho(r) \cdot s \cdot dr$ . Následně si určíme pravděpodobnost, že molekula rozpouštědla nebude zachycena makromolekulou. Ve vzdálenosti  $r$  si tuto pravděpodobnost označíme jako  $n$ , ve vzdálenosti  $(r - dr)$  si tuto vzdálenost označíme jako  $n'$ . Pro podíl těchto pravděpodobností platí:

$$\frac{n'}{n} = \frac{4\pi r^2 - 4\pi r^2 \rho(r) s dr}{4\pi r^2}$$

Z tohoto tvaru lze pak snadno vyjádřit integrovatelný tvar rovnice:

$$\frac{n - n'}{n} = \frac{dn}{n} = \rho(r) s dr$$

Tento vztah můžeme integrovat a postupnou úpravou rovnice vyjádřit vztah pro  $\xi(\vec{r})$ :

$$\int_1^{1-\xi(\vec{r})} \frac{dn}{n} = \int_\infty^r \rho(r) s dr$$

$$\ln[1 - \xi(\vec{r})] = -s \int_r^\infty \rho(r) dr \quad \rightarrow \quad \ln 1 - \ln \xi(\vec{r}) = -s \int_r^\infty \rho(r) dr$$

$$\xi(\vec{r}) = 1 - \exp \left[ -s \int_r^\infty \rho(r) dr \right]$$

Tímto způsobem jsme odvodili závislost tažné funkce  $\xi(\vec{r})$  na hustotním profilu polymeru  $\rho(r)$ , kde  $r$  je vzdálenost od těžiště polymerního klubka.<sup>[2],[7],[8]</sup>

### 2.3.2 Průtoková funkce $\kappa(r)$

Nejen, že sebou polymerní klubko vláčí molekuly rozpouštědla, ale také se podílí na změně toku rozpouštědla ve svém okolí. Jedná se tedy o jistý druh turbulentního proudění v okolí makromolekuly. Každý monomer má jinou rychlost, než by měl v případě nerušeného lineárního toku všech molekul jedním směrem bez interakcí. Stejně tak i molekuly rozpouštědla proplouvají v bezprostředním okolí klubka jinou nežli nerušenou rychlostí.<sup>[2]</sup> Rychlost molekul rozpouštědla v blízkosti monomeru můžeme vyjádřit jako

$$\vec{v}_i = \vec{v}_{i0} + \sum_{j \neq i} T_{ij} \vec{f}_j$$

kde  $\vec{v}_{i0}$  je nerušená rychlost molekul rozpouštědla a  $T_{ij}$  je tenzor hydrodynamické interakce. Tento tenzor nám v podstatě říká, jak silně působí turbulentní síla  $\vec{f}_j$  na molekulu rozpouštědla v blízkosti *i-tého* monomeru při přesunu z *i-té* pozice do *j-té* pozice.<sup>[11],[12]</sup>

Pokud chceme vyjádřit třecí sílu působící na monomer, musíme si stanovit určitou rychlost monomeru  $\vec{u}_i$ . Od této rychlosti je potřeba odečíst nerušenou rychlost molekul rozpouštědla  $\vec{v}_{i0}$  a dále součin tenzorů  $T_{ij}$  a sil  $\vec{f}_j$  pro všechny ostatní monomery.<sup>[13]</sup>

Dále nesmíme zapomenout na to, že celý rozdíl rychlostí musíme vynásobit translačním třecím koeficientem monomeru  $\mu$ :

$$\vec{f}_i = \mu \left( \vec{u}_i - \vec{v}_{i0} - \sum_{j \neq 1} T_{ij} \cdot \vec{f}_j \right)$$

Autoři Kirkwood-Risemanovy teorie dále postupovali tak, že tento vztah roznásobili členem  $(r - r_i)$  nebo též  $dr$ , aby do rovnice dostali prostorové proměnné (tedy  $r$  – souřadnici od středu, těžiště) a následně integrovali podle  $r$

$$\vec{f}(\vec{r}) = \mu \left( \vec{u}(\vec{r}) - \vec{v}_0(\vec{r}) - \int_r^{r-r_i} d\vec{r} \rho(\vec{r}) \cdot T(\vec{r}) \cdot \vec{f}(\vec{r}) \right)$$

Nakonec byla provedena aproximace, která spočívá v tom, že vytkneme  $\vec{f}(\vec{r})$  před integrál, protože se předpokládá, že její velikost hodnotu integrálu neovlivňuje zdaleka tolik, jako funkce hustotního profilu  $\rho(\vec{r})$ .<sup>[2]</sup> Poté už jen vynásobíme závorku třecím koeficientem a vyjádříme třecí sílu  $\vec{f}(\vec{r})$ :

$$\vec{f}(\vec{r}) = \mu \left( \vec{u}(\vec{r}) - \vec{v}_0(\vec{r}) - \vec{f}(\vec{r}) \int_r^{r-r_i} d\vec{r} \rho(\vec{r}) \cdot T(\vec{r}) \right)$$

$$\vec{f}(\vec{r}) = \mu [\vec{u}(\vec{r}) - \vec{v}_0(\vec{r})] - \mu \vec{f}(\vec{r}) \int_r^{r-r_i} d\vec{r} \rho(\vec{r}) \cdot T(\vec{r})$$

$$1 = \frac{\mu [\vec{u}(\vec{r}) - \vec{v}_0(\vec{r})]}{\vec{f}(\vec{r})} - \mu \int_r^{r-r_i} d\vec{r} \rho(\vec{r}) \cdot T(\vec{r})$$

$$\vec{f}(\vec{r}) = \frac{\mu [\vec{u}(\vec{r}) - \vec{v}_0(\vec{r})]}{1 - \int_r^{r-r_i} d\vec{r} \rho(\vec{r}) \cdot T(\vec{r})}$$

Pokud vyjdeme z rovnice pro třecí sílu působící na monomer, kterou jsme popisovali v kapitole 2.3, můžeme tyto dva vztahy dát do rovnosti  $\vec{F}(\vec{r}) = \vec{f}(\vec{r})$ :

$$\vec{F}(\vec{r}) = \mu \kappa(\vec{r}) \cdot (\dot{\gamma}z - \omega z, 0, \omega z)$$

$$\vec{f}(\vec{r}) = \frac{\mu [\vec{u}(\vec{r}) - \vec{v}_0(\vec{r})]}{1 - \int_r^{r-r_i} d\vec{r} \rho(\vec{r}) \cdot T(\vec{r})}$$

$$\mu \kappa(\vec{r}) \cdot (\dot{\gamma}z - \omega z, 0, \omega z) = \frac{\mu [\vec{u}(\vec{r}) - \vec{v}_0(\vec{r})]}{1 - \int_r^{r-r_i} d\vec{r} \rho(\vec{r}) \cdot T(\vec{r})}$$

Vykrátíme na obou stranách koeficient  $\mu$  a také souřadnicové hodnoty vektoru rotace – tedy souřadnice  $(\dot{\gamma}z - \omega z, 0, \omega z)$  můžeme vykrátit s rozdílem vektorů  $\vec{u}(\vec{r}) - \vec{v}_0(\vec{r})$ . Poté je do finální rovnice přidána pravděpodobnost, že molekula rozpouštědla nebude zachycena makromolekulou, což jsme v předchozí kapitole odvodili jako rozdíl  $[1 - \xi(\vec{r})]$ . Tímto způsobem jsme došli k definici průtokové funkce  $\kappa(\vec{r})$ :

$$\kappa(\vec{r}) = [1 - \xi(\vec{r})] \cdot \frac{1}{1 - \int_r^{r-r_i} d\vec{r} \rho(\vec{r}) \cdot T(\vec{r})}$$

### 2.3.3 Hustotní profil polymeru

Jak je vidět z odvozených rovnic pro tažnou funkci  $\xi(\vec{r})$  i pro průtokovou funkci  $\kappa(\vec{r})$ , jediným vstupním parametrem těchto rovnic je hustotní profil monomerů v polymeru  $\rho(\vec{r})$ . V předchozím textu je zmíněno, že makromolekulární klubko je chápáno jako propustná koule se sférickou symterií, kde hustota monomerů se se vzdáleností od těžiště molekuly zmenšuje. Takový model lze dobře matematicky vyjádřit Gaussovou funkcí.

Graf Gaussovy funkce má typický symetrický "zvonovitý" průběh a obecný tvar rovnice pro tuto funkci je:

$$f(x) = a \cdot \exp\left(-\frac{(x-b)^2}{2c^2}\right)$$

kde parametr  $a$  je výška vrcholu křivky, parametr  $b$  popisuje polohu středu vrcholu a parametr  $c$  určuje šířku křivky. Gaussova funkce je často používána ve statistice k popisu normálního rozdělení, obecně pro popis hustoty pravděpodobnosti. Proto se dobře hodí i pro popis hustotního profilu makromolekuly, kde největší hustota monomerů v makromolekule je u středu a následně se hustota s rostoucím  $r$  zmenšuje. Pro molekulu s gyračním poloměrem  $R_g$  bude závislost hustoty monomerů na vzdálenosti od těžiště  $r$  následující:

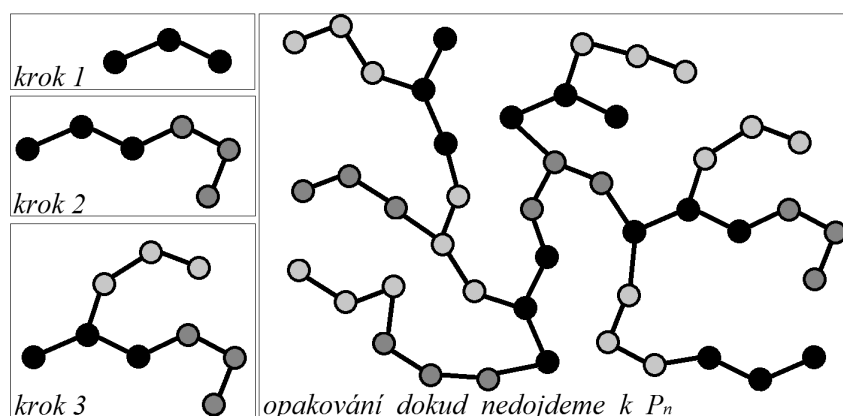
$$\rho(r) = N \left(\frac{3}{2\pi R_g^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3r^2}{2R_g^2}\right)$$

Tato představa je vhodná pro lineární polymery v theta stavu, tedy když jsou přitažlivé síly řetězec-řetězec a řetězec-rozpouštědlo v rovnováze a klubko může vypadat více či méně tak, jako je znázorněno na obrázku 2. Gaussovo rozložení už však není příliš

vhodné pro popis hvězdicových, dendrimerických nebo hustě rozvětvených polymerů.<sup>[2],[14]</sup>

Autoři článku "Vnitřní viskozita polymerů: Obecná teorie založená na modelu částečně propustné koule"<sup>[2]</sup> provedli rozsáhlé MonteCarlo simulace, aby lépe porozuměli problematice hustotního profilu jiných než lineárních polymerů. Metoda MonteCarlo (dále MC) je třída algoritmů, pomocí kterých lze simulovat a zkoumat náhodné jevy. Základní myšlenkou této metody je určit střední hodnotu, která je výsledkem náhodného děje. V podstatě se vytvoří počítačový model popisovaného děje, kde hraje velkou roli náhodný jev, a po proběhnutí velkého množství simulací se data zpracují klasickými statistickými metodami. Například pro hyperrozvětvené polymery se vygenerovala topologická struktura polymerního klubka následujícím způsobem:

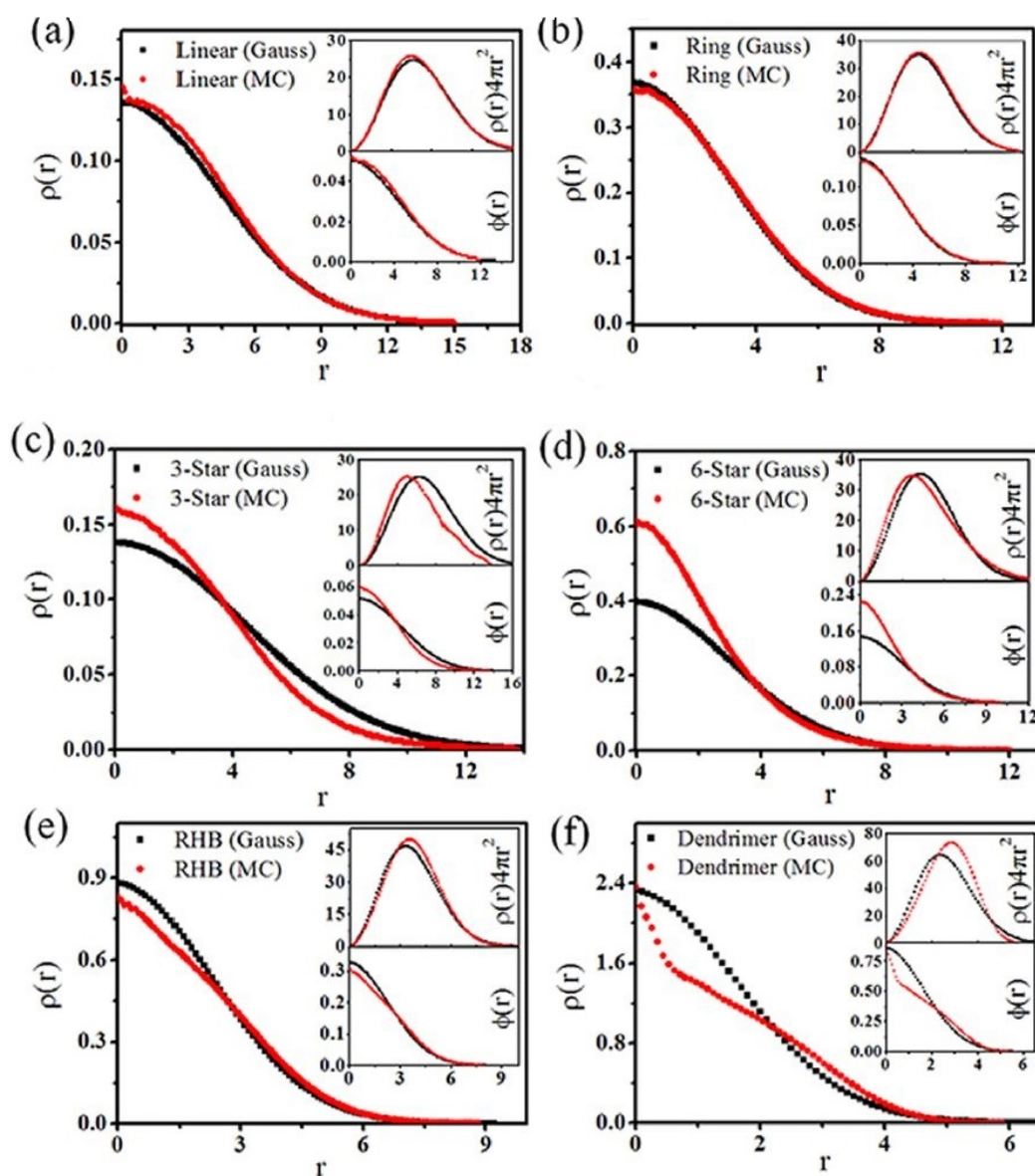
- » krok 1 – začátek: třífunkční monomer č. 1
- » krok 2 – napojení dalšího třífunkčního monomeru č. 2 na jednu funkční skupinu začínajícího monomeru, a to pouze tak, jak dovolí volný prostor. Nový monomer nemůže zaujmout takovou konformaci, aby vnikl do prostoru prvního monomeru – může být napojen pouze při dodržení tzv. vyloučeného objemu<sup>[2]</sup>
- » krok 3 – napojení dalšího monomeru na první, který má volné již pouze dvě funkční skupiny
- » další kroky – stejným způsobem se postupuje, dokud se nedosáhne požadovaného polymerního stupně  $P_n$ .



Obrázek 4 - grafické znázornění vygenerování rozvětveného polymeru algoritmem MonteCarlo.

Dále autoři článku porovnávali hustotní profily z MC simulací s Gaussovou funkcí a to při použití stejného gyračního poloměru  $R_g$ . Na obrázku 5 je vidět porovnání pro

jednotlivé strukturální typy polymerů. Z grafů je patrné, že u některých struktur je dosaženo velmi dobré shody s Gaussovou křivkou při zachování stejného  $R_g$ . U lineárního a prstencového polymeru se křivky z MC simulace téměř shodují s Gaussovou funkcí. V případě tříramenných hvězdicových polymerů již dochází k odchylce, která se dá vysvětlit tím, že porovnáváme molekulu se stejným gyračním poloměrem. Gyrační poloměr  $R_g$  nám v podstatě říká, jak je rozdělená hmota okolo těžiště molekuly. U tříramenné hvězdice bude samozřejmě vyšší hustota monomerů v těžišti než v případě lineárního polymeru. U šestiramenné hvězdice je tento rozdíl ještě patrnější, což lze vidět na grafu z obrázku 5(d).<sup>[2]</sup>



Obrázek 5 - porovnání MC simulací s Gaussovou křivkou.<sup>[2]</sup>



### 3 Kapilární viskozimetry

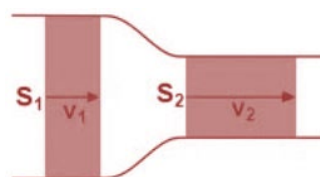
Jak již bylo zmíněno v předešlé kapitole o vnitřní viskozitě, existují různé způsoby, jak limitní viskozitní číslo určit experimentálně. Jedním z nejrozšířenějších a nejdéle používaných způsobů je viskozimetrie zředěného roztoku polymeru za pomoci kapilárního viskozimetru. Viskozimetr obsahuje kapiláru ve svislé poloze, která je definována svou délkou a poloměrem. Metoda spočívá v měření doby průtoku různých koncentrací polymerních roztoků a funguje na základě platnosti Hagen-Poiseuillova zákona, jehož odvození vychází z Newtonova viskozitního zákona. Předpokládáme, že roztok polymeru je natolik zředěný, že se chová jako newtonská kapalina.

Z pohledu proudění kapaliny trubicí rozeznáváme dva základní druhy a sice ustálený tok, kdy rychlost proudící kapaliny se s časem nemění, a neustálený, kdy je rychlost s časem proměnná. Při odvozování Newtonova i Hagen-Poiseuillova zákona je nutné uvažovat pouze ustálený tok, aby se mohlo počítat s konstantní rychlostí a v rovnicích by tak nefigurovala další proměnná. Pokud uvažujeme ustálený tok ideální kapaliny, můžeme říci, že rychlost všech částic v pozorovaném toku je stejná. Z toho můžeme vyvodit, že při ustáleném toku proteče za daný čas  $t$  vždy stejný objem kapaliny  $V$ . Tomuto vztahu říkáme rovnice kontinuity:

$$Q_V = \frac{V}{t} = \frac{S \cdot l}{t} = \frac{S \cdot v \cdot t}{t} = S \cdot v$$

kde  $Q_V$  je objemový průtok [ $\text{m}^3/\text{s}$ ],  $t$  je čas průtoku,  $l$  je délka trubice a  $v$  je rychlost proudění kapaliny trubicí. Pokud se jedná o uzavřenou trubicí, musí platit, že průtok trubicí je neustále konstantní bez ohledu na šířku trubice. Proto můžeme vyjádřit vztah<sup>[16]</sup>:

$$Q_1 = Q_2$$
$$S_1 \cdot v_1 = S_2 \cdot v_2$$



Obrázek 6 - znázornění rovnice kontinuity.

Z toho nám vyplývá, že pokud zúžíme průřez na jedné straně trubice, například na polovinu, rychlost průtoku kapaliny v této části trubice se zdvojnásobí. Tuto skutečnost ilustruje obrázek 6. Tato rovnice však platí jen pro ideální kapalinu a neplatí tedy v případě měření s kapilárním viskozimetrem. Ideální kapalina je aproximací reálné

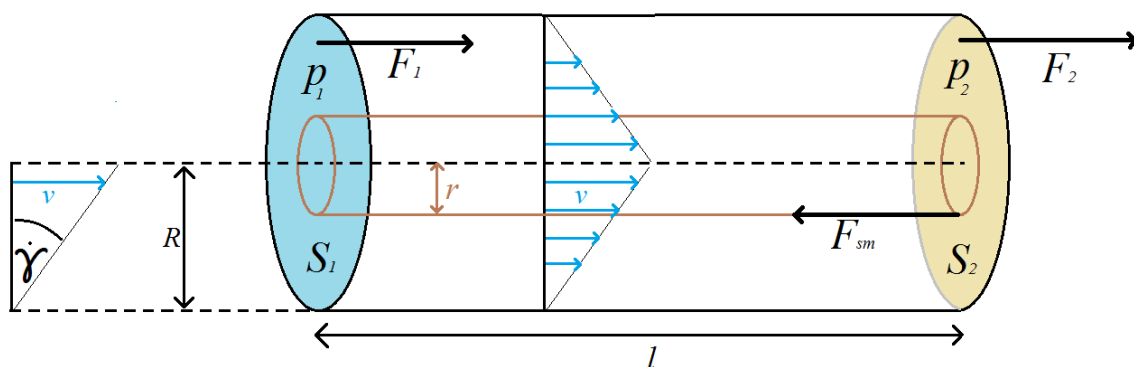
kapaliny, která slouží pro snadnější fyzikální popis dějů týkajících se především dynamiky kapalin neboli toku. Základní rozdíl mezi ideální a reálnou kapalinou je, že ideální kapalina má nulovou viskozitu, což můžeme chápat tak, že v ní neprobíhá žádné vnitřní tření a molekuly dané látky spolu nijak neinteragují. Každá se chová individuálně podle fyzikálních zákonů, které popisují tok kapaliny jako celek. Jedná se o tzv "dokonalou tekutost". Tato představa samozřejmě neodpovídá zcela přesně reálné kapalině. Pokud tedy chceme měřit viskozitu kapaliny, musíme brát v úvahu reálnou kapalinu a pro objemový průtok  $Q_V$  vyjádřit závislost na nějaké další proměnné veličině. Touto veličinou bude rozdíl tlaků na začátku a konci trubice a vyskytuje se právě v Hagen-Poiseuillově zákoně.<sup>[16]</sup>

### 3.1 Hagen-Poiseuillov zákon

Laminární proudění reálné kapaliny kapilárou si můžeme rozdělit do jednotlivých vrstev molekul kapaliny, které se pohybují stejnou rychlostí (znázorněno na obrázku 7). Pokud se zaměříme na dvě sousední vrstvy pohybující se různými rychlostmi, dochází mezi jejich molekulami ke smykovému napětí. Toto napětí způsobuje vazkost kapaliny, jiným slovem viskozitu. Newtonův viskozitní zákon definuje, že velikost tohoto napětí je úměrná rozdílu rychlostí mezi vrstvami. Dynamická viskozita je poté konstanta charakteristická pro danou kapalinu:

$$\tau = \eta \cdot \frac{dv}{dr}$$

kde  $\tau$  je smykové (tečné) napětí,  $\eta$  je dynamická viskozita,  $v$  je rychlost dané vrstvy a  $r$  je vzdálenost od středové osy kapiláry ve směru toku. Člen  $\frac{dv}{dr}$  se taky někdy označuje jako rychlost deformace a bývá označován  $\dot{\gamma}$ . Viskozita je tedy konstantou úměrnosti mezi smykovým napětím a rychlostí deformace a dává nám informaci o tom, jak kapalina reaguje na vnější sílu (jak rychle se deformuje její tok).<sup>[17]</sup>



Obrázek 7 – rychlostní profil kapilárou pro vysvětlení Hagen-Poiseuilleova zákona.

Na obrázku 7 je znázorněn tzv rychlostní profil toku kapilárou. Při odvození vztahu pro objemový průtok vycházel Poiseuill z následujících předpokladů<sup>[18]</sup>:

- Kapalina je newtonská (smykové napětí je úměrné rozdílu smykových rychlostí)
- Jedná se o ustálený laminární tok (rychlost  $\vec{v}$  je v každé vrstvě konstantní)

Z obrázku je patrné, že vrstvy uprostřed trubice proudí rychleji než vrstvy u stěny, a proto se do oblasti označené dolním indexem 2 dostanou dříve. Na plochu  $S_2$  tedy dorazí více molekul kapaliny, než kolik jich je přítomno na počáteční ploše  $S_1$ . Z toho lze usoudit, že tlak  $p_2$  bude větší než tlak  $p_1$  na začátku.

Na proudící kapalinu musí působit určitá síla, která ji pohání kapilárou dopředu určitou rychlostí  $\vec{v}$ . Zároveň zde působí i síla opačného směru, která je způsobená viskozitním odporem kapaliny. Z druhého Newtonova pohybového zákona víme, že síla je závislá na hmotnosti a zrychlení a zároveň zrychlení určuje, jak se mění rychlost v čase:

$$F = m \cdot a = m \cdot \frac{dv}{dt} \qquad \frac{dv}{dt} = konst. \Rightarrow F = konst.$$

Pokud má být proudění ustálené, výsledný vektor rychlosti  $\vec{v}$  musí být stejně velký po celou dobu průtoku kapilárou a musí tedy platit, že člen  $dv/dt$  je konstantní. Jinými slovy, rychlost  $\vec{v}$  musí být neměnná v čase, takže i výsledná síla působící na proudovou trubici musí být konstantní. Proto si dáme do rovnosti rozdíl sil působících na podstavy trubice a smykovou sílu, působící na stěně proudové trubice. ( $S_{sm}$  je obsah stěny pláště pomyslné proudové trubice znázorněné červeně na obrázku 7)<sup>[18]</sup>

$$F_2 - F_1 = F_{sm}$$

$$S_2 \cdot p_2 - S_1 \cdot p_1 = S_{sm} \cdot \tau$$

$$\pi r^2 p_2 - \pi r^2 p_1 = 2\pi r \cdot l \cdot \tau$$

$$\pi r^2 (p_2 - p_1) = 2\pi r l \tau$$

$$\pi r^2 (p_2 - p_1) = 2\pi r l \eta \frac{dv}{dr}$$

V posledním kroku byl za tečné napětí  $\tau$  dosazen Newtonův viskozitní zákon. Pokud se má kapalina kapilárou pohybovat dopředu, musí být rychlost uvnitř kapiláry nenulové kladné číslo a tuto rychlost si vyjádříme následovně úpravou předchozí rovnice:

$$\frac{dv}{dr} = -\frac{\pi r^2 (p_2 - p_1)}{2\pi r l \eta} = -\frac{r(p_2 - p_1)}{2 l \eta}$$

Tento vztah můžeme integrovat:

$$\int dv = \int -\frac{r(p_2 - p_1)}{2 l \eta} dr$$

$$v = \frac{-(p_2 - p_1)r^2}{4 l \eta} + k$$

Dále předpokládáme okrajovou podmínku, že při malých rychlostech má kapalina u stěny trubice, tedy ve vzdálenosti  $r = R$ , rychlost  $v = 0$ . Tuto podmínku dosadíme za integrační konstantu, čímž dostaneme rovnici pro výpočet rychlosti dané vrstvy laminárního toku v závislosti na vzdálenosti  $r$  od středové osy kapiláry o průměru  $R$ .<sup>[18]</sup>

$$k = \frac{(p_2 - p_1)R^2}{4 l \eta}$$

$$v = \frac{-(p_2 - p_1)r^2}{4 l \eta} + \frac{(p_2 - p_1)R^2}{4 l \eta} = \frac{p_2 - p_1}{4 l \eta} (R^2 - r^2)$$

Z předchozí kapitoly z rovnice kontinuity víme, že průtok za jednotku času můžeme počítat jako součin konstantní rychlosti a proměnného obsahu plochy průřezu trubice (širší a zúžený = kapilára).

$$Q = \frac{dV}{dt} = \int_{S_1}^{S_2} v \cdot dS$$

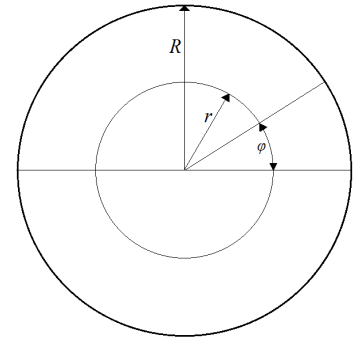
Pokud za rychlost dosadíme předchozí odvozený vztah, postupnou úpravou a integrací dostaneme Hagen-Poiseuillovu rovnici. Integraci provedeme v polárních souřadnicích  $r$  a  $\varphi$  (obrázek 8), kde  $r$  je vzdálenost od středu a  $\varphi$  je úhlová vzdálenost od 0 do  $2\pi$ .

$$Q = \int_{S_1}^{S_2} v \cdot dS = \int_0^{2\pi} \int_0^l \frac{p_2 - p_1}{4 l \eta} (R^2 - r^2) \cdot r dr d\varphi$$

$$Q = 2\pi \cdot \frac{p_2 - p_1}{4 l \eta} \cdot \left[ R^2 \int_0^R r dr - \int_0^R r^3 dr \right]$$

$$Q = \pi \cdot \frac{p_2 - p_1}{2 l \eta} \cdot \left( \frac{R^4}{2} - \frac{R^4}{4} \right)$$

$$Q = \frac{V}{t} = \frac{\pi(p_2 - p_1)R^4}{8 l \eta}$$



Obrázek 8 - polární souřadnice.

### 3.2 Vyhodnocení výsledků z kapilárního viskozimetru

Jak již bylo řečeno, měření je založeno na Poiseuillově rovnici. Jedná se ale o měření viskozity, proto si z poslední uvedené rovnice vyjádříme  $\eta$ :

$$\eta = \frac{\pi \cdot \Delta p \cdot R^4 \cdot \tau}{8 \cdot l \cdot V}$$

Rozdíl tlaků  $\Delta p$  je dán hydrostatickým tlakem v kapiláře, která je ve viskozimetru ve svislé poloze, a tedy hnací silou působící na kapalinu je síla gravitační. Hydrostatický tlak se obecně vyjádří jako  $p = h\rho g$ . Pokud tento vztah dosadíme do poslední rovnice, získáme:

$$\eta = \frac{\pi \cdot h\rho g \cdot R^4 \cdot \tau}{8 \cdot l \cdot V}$$

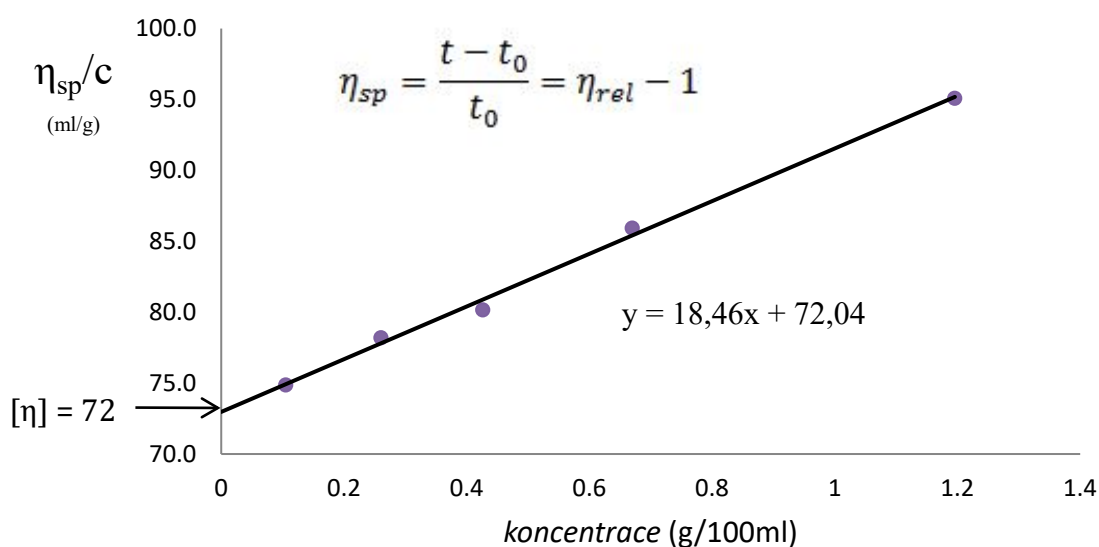
Jedinou proměnnou veličinou na pravé straně rovnice je čas, neboť všechny ostatní parametry, jako třeba průměr  $R$  a délka kapiláry  $l$ , jsou konstanty pro daný viskozimetr. Měření tedy spočívá ve stopování času, za který proteče přesně daný objem kapaliny  $V$  kapilárnou. Jedná se o měření relativní, což znamená, že se na viskozimetru nejprve změří viskozita srovnávací kapaliny, u které známe přesnou dobu průtoku, a poté na tom samém viskozimetru proces opakujeme s měřenou kapalinou.

$$\frac{\eta}{\eta_{ref}} = \frac{\tau}{\tau_{ref}} \cdot \frac{\rho}{\rho_{ref}}$$

$$\frac{\frac{\eta}{\rho}}{\frac{\eta_{ref}}{\rho_{ref}}} = \frac{\nu}{\nu_{ref}} = \frac{\tau}{\tau_{ref}} = \eta_{rel}$$

Jednoduchou úpravou jsme získali podíl kinematických viskozit ( $\eta/\rho$ ), který se rovná podílu časů měřené a srovnávací kapaliny. To je vlastně důkazem, že změřením času průtoků můžeme získat relativní viskozitu. V případě polymerních roztoků se jako referentní látka používá čisté rozpouštědlo, jenž musí mít vždy kratší dobu průtoku než roztok. I slabé koncentrace některých dlouhých makromolekul v rozpouštědle pak dokáží průtok kapilárou velmi opozdit.

Kromě relativní viskozity můžeme dále určovat specifickou viskozitu. Popisuje, o kolik se změnila viskozita polymerního roztoku oproti čistému rozpouštědлу. Právě specifickou viskozitu využijeme při vyhodnocování výsledků. Vytvoříme si graf, ve kterém na osu y vyneseme specifickou viskozitu vztaženou na hmotnostní koncentraci polymeru v roztoku a na osu x koncentraci. Následně provedeme extrapolaci do nulové koncentrace a dostaneme limitní viskozitní číslo neboli vnitřní viskozitu. Tento graf se nazývá Hugginsův diagram.<sup>[1]</sup>



Obrázek 9 - příklad konkrétního Hugginsova diagramu s hodnotou vnitřní viskozity a rovnicí popisující přímku lineární závislosti  $\eta_{sp}/c$  na koncentraci.

Z grafu lze také získat Hugginsovu konstantu  $k_H$  ze směrnice přímky, tedy z hodnoty před proměnnou  $x$  (koncentrace), podle následující rovnice:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H[\eta]^2c + \dots$$

V tomto konkrétním případě z obrázku 9 lze získat Hugginsovu konstantu následovně:

$$y = 18,46x + 72,04$$

$$[\eta] = 72,04; \quad c = 0,01 \left( \frac{g}{100ml} \right)$$

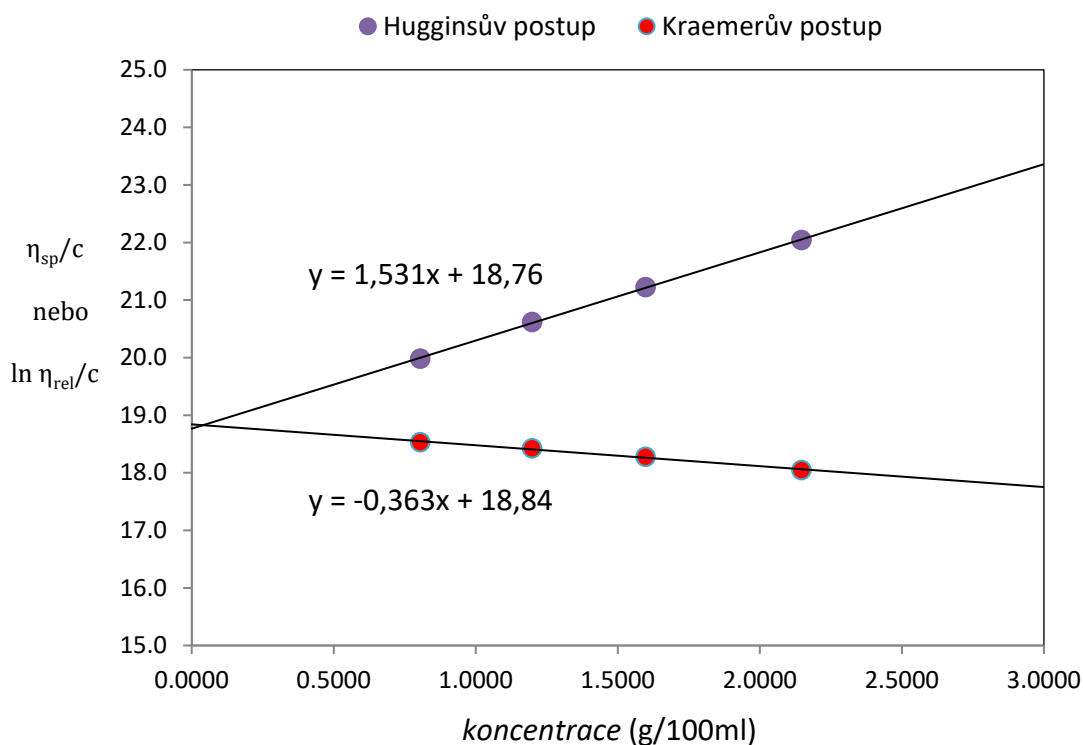
$$18,46 = k_H [\eta]^2 c$$

$$k_H = \frac{18,46}{[\eta]^2 c} = \frac{18,46}{72,04^2 \cdot 0,01} = 0,356$$

U polymerů v termodynamicky dobrých rozpouštědlech má  $k_H$  obvykle hodnotu v rozmezí 0,25 až 0,35, zatímco vyšší hodnoty 0,5 až 1 jsou typické pro špatná rozpouštědla. Hugginsovu konstantu lze tedy použít jako měřítko kvality rozpouštědla pro daný polymer. Kraemer navrhl alternativní postup, tzv Kraemerovu rovnici:

$$\frac{\ln \eta_{rel}}{c} = [\eta] + k_K [\eta]^2 c + \dots$$

kde  $k_K$  je Kraemerova konstanta.<sup>[1]</sup> Pro polymery v dobrých rozpouštědlech je  $k_K$  negativní a vzájemný vztah obou konstant je  $k_H - k_K = 0,5$ .<sup>[1]</sup> Nejpřesnější postup stanovení vnitřní viskozity podle Hugginsova a Kraemerova postupu je znázorněn na obrázku 10:



Obrázek 10 - popis Hugginsova a Kraemerova postupu při stanovení vnitřní viskozity (vytvořeno z vlastních naměřených hodnot pro vzorek č. 6)

Pokud je známa konstanta  $k_H$  nebo  $k_K$ , umožňují Hugginsova nebo Kraemerova rovnice výpočet vnitřní viskozity z měření v jednom bodě. Měření pro více koncentrací a extrapolací postup by však měl být upřednostňován pro přesnější stanovení vnitřní viskozity. Z grafu je patrné, že oba tyto postupy vedou k téměř stejné hodnotě  $[\eta]$ .<sup>[1]</sup>

Pro měření se vzorek obvykle připravuje jako zásobní roztok, který se ředí přidáním rozpouštědla k přípravě koncentrační řady o nízkých koncentracích. Přesnější postup je však připravit každou koncentraci zvlášť, čímž se eliminují náhodné chyby během přípravy zásobního roztoku. Počáteční koncentrace by měla poskytovat specifickou viskozitu  $\eta_{sp}$  přibližně 0,8 a u nejzředěnějšího roztoku by měla mít nejmenší hodnotu 0,15. Pod touto hodnotou specifické viskozity již dochází k velkým nepřesnostem v měření, neboť časy průtoku roztoku kapilárou jsou velmi blízké času samotného rozpouštědla. Nejdůležitějším parametrem při stanovování  $[\eta]$  je však linearita závislosti, a to bez zakřivení při vyšších koncentracích. Dalším důležitým požadavkem je, že roztok lze považovat za dostatečně zředěný, aby bylo možné předpokládat, že jsou polymerní klubka dostatečně vzdálená od sebe a nedochází zde k výrazným interakcím polymer-polymer, ale naopak především polymer-rozpouštědlo.<sup>[1]</sup>

Pokud je roztok naplněn makromolekulami natolik, že se již polymerní klubka začínají proplétat, jedná se o tzv. kritickou koncentraci  $c^*$ . Této koncentrace je dosaženo, když je objemový podíl polymeru  $\varphi = 1$ . Potom lze z Einsteinovy rovnice pro suspenzi tuhých kulovitých částic odhadovat, že kritickou koncentraci dosáhneme při:

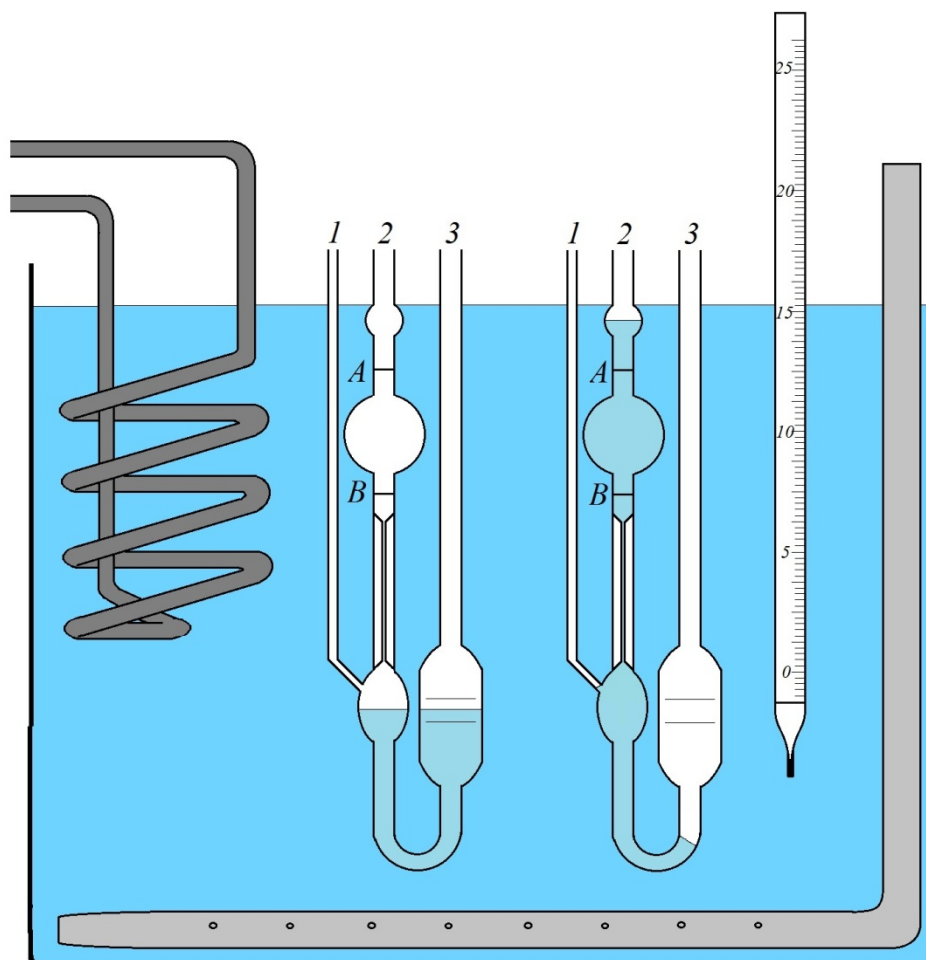
$$c^* \approx \frac{2,5}{[\eta]}$$

Kritická koncentrace je nepřímo úměrná vnitřní viskozitě a stanovení vnitřní viskozity by mělo být provedeno pod  $c^*$ , aby byla zajištěna přesná lineární extrapolace. Při měření se tedy nemusí striktně dodržet nejvyšší hodnota  $\eta_{sp} \leq 0,8$ , nicméně je to nepsané pravidlo, protože je nutné držet se při experimentu vždy pod kritickou koncentrací. Viskozimetr by měl být zvolen tak, aby se čas čistého rozpouštědla pohyboval okolo 100 s.<sup>[1]</sup> Kratší časy by znamenaly příliš krátkou kapiláru nebo příliš malý měřený objem. Naopak vyšší časy jsou zbytečné, protože zpomalují celý proces měření a snižují efektivnost práce v laboratoři. Při měření v rámci této diplomové práce bylo dosaženo 114 s pro průtok čistého rozpouštědla, konkrétně tetrahydrofuranu.



### 3.2.1 Postup měření

Na obrázku 9 je schéma Ubbelohdeho viskozimetru, který se nachází v temperované vodní lázni. Ta je opatřena topením, proudovým chlazením a teploměrem napojeným na termostat. Při měření musí být zapnuté jak topení, tak chlazení studenou vodou, aby se teplota měření dala udržovat přesně podle nastavení termostatu.



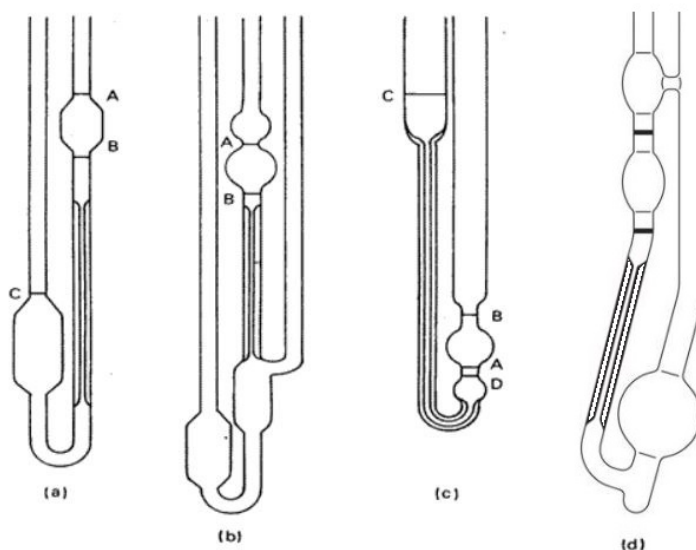
Obrázek 11 - schématické znázornění kapilárního Ubbelohdeho viskozimetru v temperované lázni opatřené teploměrem, topením a proudovým chlazením studenou vodou napojené na termostat.

Nejprve je potřeba připravit koncentrační řadu roztoků polymeru, a to nejlépe den před měřením, aby se vzorky polymeru v rozpouštědle zcela rozpustily. Když jsou vzorky rozpouštěné, vytemperujeme lázeň s vodou na teplotu měření, což v případě této diplomové práce bylo 25 °C. Měříme vždy nejprve od nejmenší koncentrace postupně celou koncentrační řadu daného polymeru ve stejném rozpouštědle.

Viskozimetr naplníme měřenou kapalinou přes trubici označenou na obrázku číslem 3. Plníme tak dlouho, dokud hladina roztoku nedosáhne mezi dvě rysky, které jsou vyznačené na větší spodní baňce, jako je vidět na viskozimetru vlevo. Tento krok je vhodné provádět přes filtr napojený na dávkovací stříkačku. Je poměrně důležité filtraci nevynechat, protože ve vzorku může být přítomno malé množství prachu nebo dalších nerozpustných nečistot, které by měly znatelný vliv na průtok kapilárou. Takto naplněný viskozimetr umístíme do temperační lázně a necháme alespoň 7 minut temperovat, abychom měli jistotu, že roztok uvnitř má správnou teplotu k měření. Pokud se výsledky jednotlivých časů liší více jak o jednu sekundu, často to bývá právě teplotou, která potřebuje svůj čas, neboť teplo skrz vodní lázeň musí přes sklo viskozimetru dojít k roztoku zcela, nejen u stěny skleněné trubice. Poté je potřeba nasát měřený roztok do horní kulaté baňky, jako je vidět na obrázku 9 vpravo. Tento krok je možné provádět například pomocí pipetovacího balonku, který stlačený usadíme na trubici číslo 2. Poté prstem ucpeeme trubici číslo 1 a nasajeme roztok přes kapiláru nahoru. Hladina roztoku by poté měla dosahovat přibližně do půlky menší horní baňky. Po uvolnění trubice 1 se uvnitř viskozimetru vyrovnají tlaky, sundáme balonek a kapalina začne protékat kapilárou zpět dolů. Změříme dobu, za kterou kapalina urazí vzdálenost od rysky A po rysku B. Měření provádíme několikrát, obzvláště pokud je u stejné koncentrace rozdíl průtokových časů větší než 1 sekunda. Z naměřených hodnot nakonec spočítáme průměr.

Po konci měření je potřeba viskozimetr vyčistit a připravit na další měření. Roztok vylijeme a následně viskozimetr několikrát propláchneme rozpouštědlem. Propláchnutý viskozimetr je poté nutné ještě odsát od zbytkových kapek rozpouštědla, obzvláště pokud chceme ihned provádět další měření. Tento krok je nejlepší provádět přes vakuum. Při měření této diplomové práce bylo postupováno i tak, že se odsátí zbytku tetrahydrofuranu, kterým byl viskozimetr proplachován, provádělo pouze pomocí laboratorního balonku. To však nemělo téměř vůbec žádný účinek. Je totiž velice důležité, aby kapilára po vyčištění zůstala zcela prázdná. Výsledky potom totiž nejsou reprodukovatelné a body v Hugginsově diagramu nemusí splňovat lineární závislost.

### 3.2.2 Druhy hydrostatických kapilárních viskozimetrů



Obrázek 12 - příklady hydrostatických kapilárních viskozimetrů.  
(a - Ostwaldův, b - Ubbelohdeho, c - s reverzním prouděním, d - Cannon-Fenskeho)<sup>[19]</sup>

Všechny hydrostatické kapilární viskozimetry mají jedno společné. Obsahují baňku, do které můžeme přes kapiláru dostat kapalinu podtlakem a po vyrovnání tlaků proudí kapilárou zpět. Hnací silou je vlastní tíhové působení kapaliny. Vyrábí se téměř výhradně ze skla a jejich cena není v porovnání s jinými laboratorními přístroji příliš vysoká. Například společnost Verkon s.r.o. prodává Ubbelohdeho typ viskozimetru s průměry kapilár od 0,5 do 3 mm za 5 430 Kč.<sup>[20]</sup>

Nejčastěji používaný typ je Ubbelohdeho viskozimetr, dále také Ostwaldův, Cannon-Fenskeho nebo viskozimetr s reverzním prouděním. Tyto viskozimetry jsou schopny vysoce přesného měření viskozity a poskytují reprodukovatelné hodnoty. Dají se používat mnoho let, pokud je dbáno na jejich řádné vyčištění, kterým zabráníme zanesení kapiláry. Jednotlivé typy jsou uvedeny na obrázku 10. Pro všechny z nich však platí jistá omezení:

- lze s nimi měřit pouze newtonská kapalina
- koncentrace polymerních roztoků musí být velmi malé (okolo 0,1 g/ml)

## 4 On-line viskozimetr

Online viskozimetry jsou přístroje, které dokáží velmi přesně změřit vnitřní viskozitu polymerního roztoku a nejčastěji se používají při GPC – gelové permeační chromatografii. Tato metoda se také označuje jako SEC z anglického Size Exclusion Chromatography a je nejpoužívanější metodou pro stanovení molárně hmotnostní distribuce makromolekul. Princip online diferenciálního viskozimetru je měření malé přírůstkové viskozity v kapilárním můstku, tedy rozdíl mezi viskozitou polymerního roztoku a čistého rozpouštědla. Tento rozdíl je specifická viskozita  $\eta_{sp}$ , která se poté vydělí koncentrací stanovenou detektorem koncentrace. Tím je nejčastěji diferenciální refraktometr, který pracuje na principu rozdílného indexu lomu čistého rozpouštědla a roztoku polymeru. Pokud tedy známe  $\eta_{sp}$  a koncentraci, můžeme z těchto dat určit i vnitřní viskozitu  $[\eta]$ .

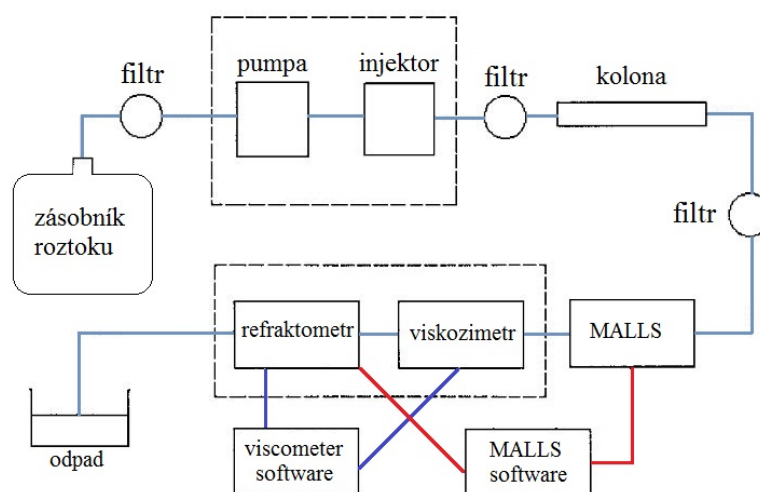
Vnitřní viskozita je velmi dobrá informace o sledovaném polymeru, nicméně stává se ještě užitečnější ve spojení s dalšími metodami, především s víceúhlovým rozptylem světla (multi-angle light scattering MALS). Proto se tyto metody často spojují do jednoho měřicího zařízení SEC-MALS.<sup>[1]</sup>

### 4.1 SEC-MALS

SEC je kapalinová chromatografie separující molekuly dle jejich velikosti, přesněji podle jejich hydrodynamického objemu. Vzorek polymeru obsahuje různé dlouhé molekuly, jejichž hmotnostní distribuci potřebujeme zjistit. Tuto směs různých dlouhých molekul rozpustíme a ve formě velmi zředěného roztoku dávkujeme do chromatografické kolony. Kolona je naplněna porézními částicemi (gelem) a je promývána eluentem – mobilní fází. Menší makromolekuly mohou pronikat do menších pórů. S rostoucí velikostí makromolekul objem pórů, do kterých makromolekuly mohou vzhledem ke své velikosti pronikat, se postupně zmenšuje a eluční objem tudíž klesá. SEC má jedno významné omezení, kterým je obtížnost kalibrace pomocí standardů o známé molární hmotnosti. Takovým standardem bývá nejčastěji polymer s úzkou distribucí molekulové hmotnosti. Omezení metody GPC je dáno tím, že tyto standardy jsou k dispozici pouze pro velmi úzké spektrum polymerních materiálů, neboť standardy jednoho typu nemohou být správnou kalibrační metodou pro polymery jiného typu – např. kalibrací získanou pomocí polystyrenových standardů lze přísně vzato použít pouze pro charakterizaci polystyrenu. Toto omezení se v praxi mnohdy

neuplatňuje a polystyrenová kalibrace je používána i pro stanovení molární hmotnosti jiných polymerů. Získané hodnoty jsou však a priori nesprávné a lze je použít především pro srovnávací účely mezi polymery stejného druhu (stejného chemického složení). Existuje i způsob, jak kalibraci získanou pomocí polystyrenu přepočítávat na kalibraci platnou i pro jiný polymer, nicméně tento způsob má též řadu omezení.<sup>[1]</sup>

Jistým řešením je tzv. univerzální kalibrace, která funguje na principu měření koncentrace pomocí refraktometru a specifické viskozity pomocí online viskozimetru. Nejefektivnějším a nejmodernějším řešením je však použití detektoru, který přímo měří molární hmotnost polymerních molekul eluujících z kolon SEC přístroje. Takovým detektorem je víceúhlový rozptylový fotometr (MALS). Základní schéma propojení SEC-MALS chromatografie znázorňuje následující obrázek 11:



Obrázek 13 - schématické propojení SEC-MALS přístroje

Data z MALS, online viskozimetru i diferenciálního refraktometru se vyhodnocují jedním softwarem. Vnitřní viskozita je stanovena z hodnot specifické viskozity, molární hmotnost z intenzity rozptýleného světla při nulovém úhlu. Koncentrace eluujících molekul, která je potřeba pro výpočet jak vnitřní viskozity, tak molární hmotnosti, se stanovuje z odezvy diferenciálního refraktometru. Vzhledem k tomu, že se tato diplomová práce zabývá porovnáním hodnot vnitřní viskozity z online viskozimetru s hodnotami z kapilárního viskozimetru, bude v následující části diplomové práce popsán princip online viskozimetru.

Typický separační rozsah SEC je přibližně  $10^2$  až  $10^7$  g/mol, takže menší a větší molekuly s různorodou molekulovou hmotností lze oddělit podle velikosti pórů náplně. Přestože lze analyzovat polymery o molární hmotnosti až kolem  $10^8$  g/mol, při vysokých molekulových hmotnostech zpravidla dochází k degradaci polymeru ve smyku při průtoku kolonou. V zásadě může být jakýkoli typ vzorku analyzován pomocí SEC za předpokladu, že může být rozpuštěn a že mezi vzorkem a stacionární fází nejsou žádné entalpické interakce. Pomocí SEC se dají měřit i neznámé směsi za účelem stanovení přítomnosti malých molekul, oligomerů a polymerních složek.<sup>[1]</sup>

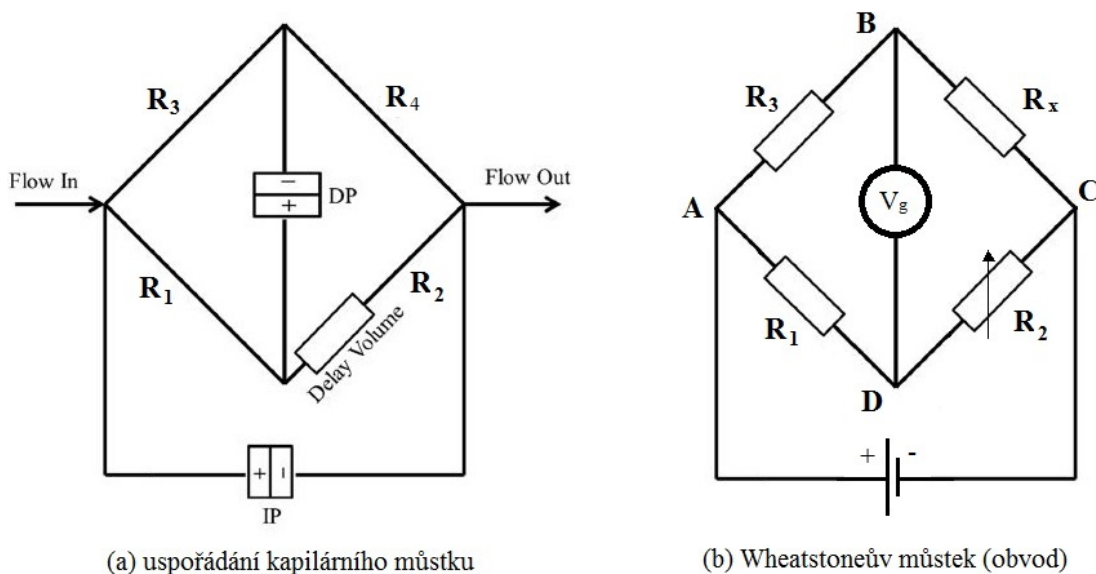
#### 4.1.1 Princip diferenciálního on-line viskozimetru

Nejjednodušší typ viskozimetru je jednodukapilární viskozimetr, ve kterém je snímač tlaku připojen ke kapiláře. U této kapiláry známe délku a vnitřní průměr. Snímač tlaku pracuje na principu měření odporu a napětí, které je v každém momentu převáděno na tlak. Pomocí získaného údaje tlaku se následně vypočítá viskozita každého *i-tého* "řezu" chromatografickou kolonou použitím dříve popsaného Poiseuilleova zákona, čímž se získá specifická viskozita  $\eta_{sp}$  roztoku pomocí rovnice:

$$\eta_{sp,i} = \frac{\eta_i - \eta_0}{\eta_0} = \frac{P_i - P_0}{P_0} = \frac{V_i - V_0}{V_0}$$

Dolní index 0 je určen k označení výchozích hodnot rozpouštědla. Zvláštními výhodami jednodukapilárních viskozimetrů je jejich jednoduchost, neboť je zapotřebí pouze trubice a snímač. Navíc také není nutná žádná kalibrace snímače, protože je přítomen pouze jeden snímač. Tento typ viskozimetru je však extrémně citlivý i na nejmenší výkyvy průtoku kapilárou, což je hlavní důvod, proč se v současné době již nepoužívá. Nicméně princip jeho funkce platí i pro dále popsané diferenciální viskozimetry.

Naprosto nejpoužívanějším typem diferenciálního SEC on-line viskozimetru je takový, který je znázorněn na následujícím schématu vlevo:



Obrázek 14 - schématické znázornění uspořádání kapilárního a Wheatstoneova můstku.

Schéma nalevo popisuje průtok kapaliny kapilárním můstkem, přičemž tento můstek je v podstatě analogií tzv elektrického Wheatstoneova obvodu (schéma napravo). Tento obvod je elektrický můstek, který slouží pro měření malých odporů nebo malých změn elektrického odporu. Je složen ze dvou větví, ADC a ABC, přičemž mezi body B a D je zapojeno měřidlo napětí  $V_g$ . Ve větvi ADC máme odpor  $R_1$  a  $R_2$  a ve druhé větvi ABC máme přítomen odpor  $R_3$  a  $R_x$  přičemž  $R_x$  je neznámý. Pokud vyjdeme z úvahy, že mezi body B a D je nulové napětí a jedná se tedy o tzv vyvážený můstek, musí platit následující:

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_3}{R_x}$$

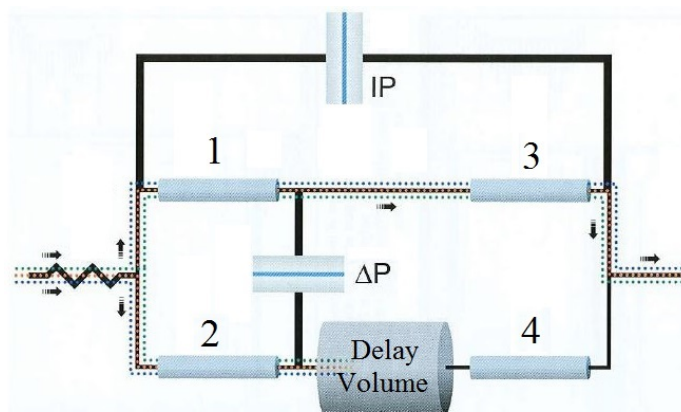
z čehož vyplývá:

$$R_x = \frac{R_2 \cdot R_3}{R_1}$$

Wheatstoneův můstek se velmi často používá právě pro výchylkové (diferenciální) měřicí přístroje, kde odpor může být zprostředkován například odporovým teploměrem, nebo právě např. odporovým tenzometrem. Právě takové tenzometry neboli snímače tlaku, jsou použity v diferenciálních on-line viskozimetrech.

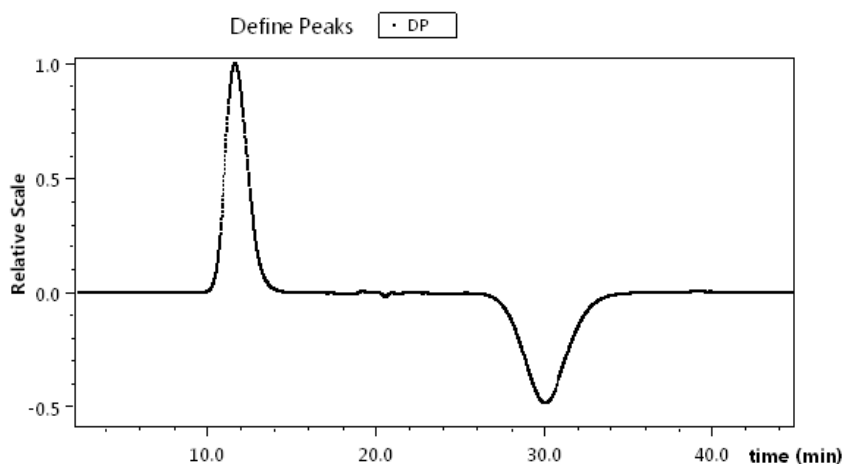
Zjednodušené schéma detektoru viskozity je velmi podobné. Můstek se skládá ze 4 kapilár, které jsou na obrázku 12 vlevo označeny  $R_1$  až  $R_4$ . "Delay Volume" je

zadržovací nádrž, která zpožďuje průtok do kapiláry číslo  $R_2$ . Snímač IP (z anglického "inlet pressure") měří rozdíl vstupního a výsledného tlaku napříč celým kapilárním můstkem a snímač DP (differential pressure) měří rozdíl tlaků mezi větvemi můstku  $\Delta P$ . Pro lepší ilustraci uspořádání kapilár v můstku poslouží obrázek 15:



Obrázek 15 - schéma online viskozimetru.

Kapilární můstek je nejprve promýván čistým rozpouštědlem a rozdíl tlaků  $\Delta P$  je konstantní, neboť v obou větvích můstku protéká pouze čisté rozpouštědlo. Poté proběhne nástřik vzorku polymeru ve formě zředěného roztoku v tomtéž rozpouštědle do kolony. Následně se roztok se vzorkem vyskytuje v kapilárách 1, 2 a 3, ale v kapiláře č. 4 je stále rozpouštědlo, protože byl roztok zadržen v zadržovací koloně Delay Volume. Po určité době měření dojde k opačné situaci, kdy vzorek kapilárami 1 až 3 zcela protekl a vyskytuje se v nich již pouze rozpouštědlo, ale v kapiláře č. 4 se stále nachází roztok polymeru dříve zadržený uvnitř Delay Volume. Tyto dvě situace lze dobře vysledovat na odezvě online viskozimetru, který nám poskytne následující graf:





Graf popisuje hodnotu  $\Delta P$  tak, jak je zaznamenávána v čase. První kladný pík signalizuje první popisovanou situaci, tedy vzorek v kapilárách 1 až 3 a čisté rozpouštědlo v kapiláře 4. Okolo 30 minuty sledujeme opačný pík, který popisuje rozdíl tlaků, když je v kapilárách 1 až 3 již pouze rozpouštědlo a kapilárou 4 teprve začíná protékat roztok se vzorkem. Delay Volume může mít buď jeden konkrétní objem, nebo se u novějších viskozimetrů může vyskytovat několik nastavitelných objemových komor, které lze měnit podle potřeby (podle šířky chromatografického píku). U on-line viskozimetrů se viskozita v každém jednotlivém chromatografickém řezu počítá podle rovnice:

$$\eta_{sp,i} = \frac{4DP}{IP_i - 2DP_i} = \frac{4K_{DP}V_{DP,i}}{K_{IP}V_{IP,i} - 2K_{DP}V_{IP,i}}$$

$IP_i$  a  $DP_i$  jsou signály z tlakových snímačů (hodnoty tlaků).  $K_{IP}$  a  $K_{DP}$  jsou kalibrační konstanty těchto tlakových snímačů a  $V_{IP,i}$  a  $V_{DP,i}$  jsou napětí spojená s příslušnými odezvami na každém chromatografickém řezu. Tento vztah byl odvozen následujícím způsobem:

Máme k dispozici dvě hodnoty - vstupní tlak můstku  $P_i$  měřený vzhledem k výstupu (ve schématu označeno jako snímač IP), a rozdílový tlak ve kterémkoli čase měření  $\Delta P$  (ve schématu snímač DP). Rozdílový tlak je tlaková ztráta  $P_1$  na větvi  $R_3 R_4$  odečtená od tlakové ztráty  $P_2$  na "zpožděné" větvi můstku  $R_1 R_2$ .<sup>[21]</sup>

$$\frac{\Delta P}{P_i} = \frac{P_2 - P_1}{P_i}$$

Protože však skrz kapiláry  $R_3$  a  $R_4$  protéká ten samý roztok a není zpožděn přítomností čistého rozpouštědla v Delay Volume, tak platí  $P_1 = 2P_1$ . Proto můžeme upravit tento vztah následujícím způsobem:

$$\frac{\Delta P}{P_i} = \frac{P_2 - 2P_1}{2P_1}$$

$$\frac{\Delta P}{P_i} = \frac{1}{2} \left( \frac{P_2}{P_1} - 1 \right)$$

Poté za tlaky dosadíme vztah z Poiseuillesova zákona:

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{\eta_0 Q_2}{\eta Q_1}$$

kde  $Q_1$  a  $Q_2$  jsou objemové průtoky skrz příslušné větve můstku ( $Q_1$  odpovídá nezpožděné větvi  $R_3$  a  $R_4$ ),  $\eta$  je viskozita polymerního roztoku a  $\eta_0$  je viskozita čistého rozpouštědla. Poměr průtoků  $Q_2 / Q_1$  je roven inverznímu poměru celkového odporu na každé straně můstku:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \left( \frac{\text{odpor zpožděné větve můstku}}{\text{odpor nezpožděné větve můstku}} \right)^{-1}$$

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \left( \frac{R_1 + R_2}{R_3 + R_4} \right)^{-1} = \frac{R_3 + R_4}{R_1 + R_2} = \frac{\eta + \eta_0}{\eta + \eta_0} = \frac{2\eta}{\eta + \eta_0}$$

Nyní máme k dispozici 4 rovnice, jejichž kombinací dostaneme výslednou rovnici, se kterou počítá software vyhodnocující data z SEC on-line diferenciálního viskozimetru:

$$\boxed{\frac{\Delta P}{P_i} = \frac{1}{2} \left( \frac{P_2}{P_1} - 1 \right)}$$

$$\boxed{\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{2\eta}{\eta + \eta_0}}$$

$$\boxed{\frac{P_2}{P_1} = \frac{\eta_0}{\eta} \cdot \frac{Q_2}{Q_1}}$$

$$\boxed{\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}}$$

Postup odvození této finální rovnice je následující:

$$\frac{\Delta P}{P_i} = \frac{1}{2} \left( \frac{P_2}{P_1} - 1 \right) = \frac{1}{2} \left( \frac{\eta_0}{\eta} \cdot \frac{Q_2}{Q_1} - 1 \right) = \frac{1}{2} \left( \frac{\eta_0}{\eta} \cdot \frac{2\eta}{\eta + \eta_0} - 1 \right)$$

$$\frac{\Delta P}{P_i} = \frac{1}{2} \left( \frac{2\eta_0}{\eta + \eta_0} - 1 \right) = \frac{1}{2} \left( \frac{2\eta_0}{\eta + \eta_0} - \frac{\eta_0}{\eta_0} \right) = \frac{1}{2} \left( \frac{2\eta_0^2 - \eta_0(\eta + \eta_0)}{\eta_0(\eta + \eta_0)} \right)$$

$$\frac{\Delta P}{P_i} = \frac{1}{2} \left( \frac{\eta_0^2 - \eta_0\eta}{\eta_0^2 + \eta_0\eta} \right) = \frac{1}{2} \left( \frac{\eta_0 - \eta}{\eta_0 + \eta} \right) = -\frac{1}{2} \left( \frac{\eta - \eta_0}{\eta + \eta_0} \right)$$

Záporné znaménko před pravou stranou rovnice můžeme ignorovat, neboť se jedná o změnu tlaku a v konečném důsledku to pouze změni směr osy  $y$  v chromatografu. Následně vyjdeme z definice pro specifickou viskozitu:

$$\left. \begin{aligned} \eta_{sp} &= \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \eta - \eta_0 &= \eta_{sp}\eta_0 \\ \eta &= \eta_0(\eta_{sp} + 1) \end{aligned}$$

Poté už jen stačí tyto dva vztahy dosadit do předchozího vzorce pro  $\frac{\Delta P}{P_i}$  a vyjádřit rovnici pro specifickou viskozitu:

$$\frac{\Delta P}{P_i} = \frac{1}{2} \left( \frac{\eta_{sp} \eta_0}{\eta_0 (\eta_{sp} + 1) + \eta_0} \right) = \frac{1}{2} \left( \frac{\eta_{sp} \eta_0}{\eta_0 [(\eta_{sp} + 1) + 1]} \right)$$

$$\frac{\Delta P}{P_i} = \frac{\eta_{sp}}{2\eta_{sp} + 4}$$

$$2\eta_{sp} \frac{\Delta P}{P_i} + 4 \frac{\Delta P}{P_i} = \eta_{sp}$$

$$2\eta_{sp} \frac{\Delta P}{P_i} - \eta_{sp} = -4 \frac{\Delta P}{P_i}$$

$$\eta_{sp} = \frac{-4 \frac{\Delta P}{P_i}}{2 \frac{\Delta P}{P_i} - 1} \cdot 1 = \frac{-4 \frac{\Delta P}{P_i}}{2 \frac{\Delta P}{P_i} - 1} \cdot \frac{(-P_i)}{(-P_i)} = \frac{4\Delta P}{P_i - 2\Delta P}$$

$$\eta_{sp} = \frac{4DP}{IP_i - 2DP_i}$$

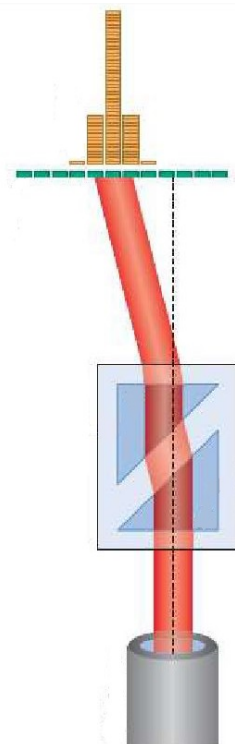
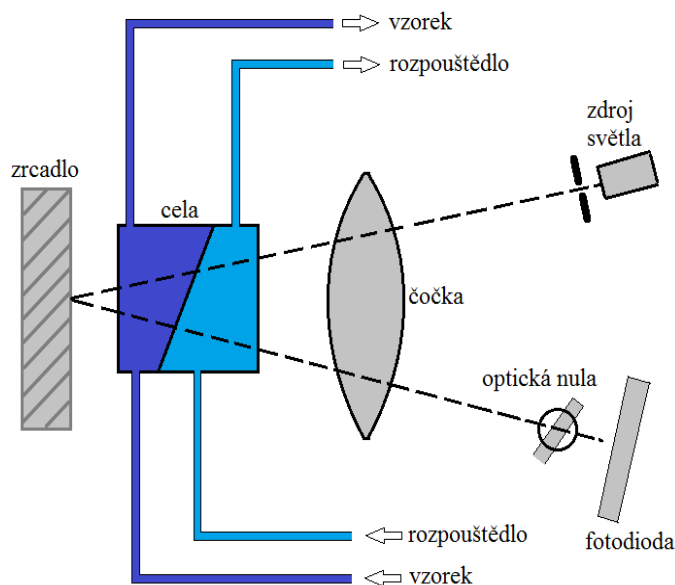
Tímto způsobem byla odvozena rovnice, se kterou pracuje software vyhodnocující údaje z on-line viskozimetru.<sup>[21]</sup>

#### 4.1.2 Princip diferenciálního refraktometru

Každý přístroj SEC vyžaduje alespoň jeden detektor koncentrace, aby bylo možné detekovat frakce eluované z kolony. Nejvíce používanými jsou detektory indexu lomu (RI), dále však existují i jiné koncentrační detektory, nejčastěji založené na absorpci UV záření (ty však v experimentální části nebyly použity).

Detektory RI reagují na změnu indexu lomu  $n$  a v podstatě měří vychýlení světelného paprsku. Rozdíl indexu lomu čisté mobilní fáze a mobilní fáze obsahující elující molekuly je úměrný vychýlení světelného paprsku, jehož poloha je registrována fotodiodou a výstupem z detektoru je napětí. Obrázek 16 ukazuje, jak toho lze dosáhnout použitím průtokové cely detektoru rozdělené úhlopříčně na dvě části. Cela tedy obsahuje stranu obsahující vzorek naplněnou odtokem z kolony a referenční stranu obsahující pouze rozpouštědlo. Pokud obě strany obsahují stejnou mobilní fázi, je detektor v optické rovnováze. Když se roztok polymeru objeví v jedné části průtokové cely, index lomu na straně obsahující vzorek se změní a světelný paprsek se vychýlí.

Optická nula posunuje polohu paprsku na fotodiody. V obrázku 16 napravo je znázorněno, jak funguje detekce pomocí pole fotodiód.



Obrázek 16 - znázornění úhlopříčně rozdělené průtokové cely vzorku a čistého rozpouštědla. Vpravo princip detekce polem fotodiód.

## 5 Vnitřní viskozita a molární hmotnost

Vztah mezi vnitřní viskozitou a molární hmotností je dán Mark-Houwinkovou rovnicí (také nazývanou Mark-Houwink-Kuhn nebo Mark-Houwink-Kuhn-Sakurada):

$$[\eta] = KM^a$$

kde  $K$  a  $a$  jsou konstanty pro daný polymer, rozpouštědlo a teplotu. Vnitřní viskozita polydisperzního polymeru souvisí s distribucí molární hmotnosti a získaná vnitřní viskozita je hmotnostní průměr<sup>[1]</sup>:

$$[\eta] = \sum_i w_i [\eta]_i$$

kde  $w_i$  je hmotnostní zlomek polymerní frakce o vnitřní viskozitě  $[\eta]_i$ . Do této rovnice můžeme následně dosadit Mark-Houwinkovu rovnici:

$$[\eta] = \sum_i w_i KM_i^a$$

$$M = \left( \frac{[\eta]}{K} \right)^{\frac{1}{a}} = \left( \frac{\sum_i w_i K M_i^a}{K} \right)^{\frac{1}{a}} = \left( \sum_i w_i M_i^a \right)^{\frac{1}{a}} = M_v$$

Díky tomuto poznatku můžeme říci, že vnitřní viskozita pro polydisperzní vzorky je jejich hmotnostní průměr (střední viskozitní molární hmotnost). Parametry  $K$  a  $a$  lze nalézt v literatuře. Exponent  $a$  je charakteristický pro určité uspořádání řetězce a pohybuje se v rozmezí 0 až 2. Teoreticky, pokud by byl exponent roven nule, jednalo by se o kompaktní kouli. Naopak při druhém extrému  $a \approx 2$ , polymerní klubko by bylo zcela rozpletené (expandovaná tyčovitá struktura).<sup>[1]</sup>

Pro experimentální stanovení parametrů  $K$  a  $a$  je potřeba mít sérii vzorků s úzkou distribucí molární hmotnosti se známými hodnotami vnitřní viskozity a molární hmotnosti. Logaritmus vnitřní viskozity je vyneseno proti logaritmu molekulové hmotnosti (získané z GPC-MALS). Hodnotu  $a$  získáme ze směrnice přímky a  $\log K$  je zjištěn průsečíkem přímky s osou  $\log[\eta]$ .

$$\log[\eta] = \log K + a \times \log M$$

Parametry  $K$  a  $a$  by měly být vždy uváděny nejen s rozpouštědlem a teplotou, ale také s počtem vzorků a jejich rozsahem molární hmotnosti a polydisperzitou a metodou stanovení molární hmotnosti. Obecně platí, že by měly být upřednostňovány hodnoty získané metodou rozptylu světla.

## 6 Výsledky měření

V experimentální části této diplomové práce byly měřeny časy průtoků polymerních roztoků, které byly následně porovnávány s časy čistého rozpouštědla. Z údajů koncentrace a časů průtoků byly následně vytvořeny Hugginsovy diagramy pro každý jednotlivý vzorek, ze kterých byla následně extrapolací do nulové koncentrace zjištěna hodnota vnitřní viskozity  $[\eta]$  pro každý vzorek a podle rovnice přímky lineární závislosti byla vypočtena Hugginsova konstanta  $k_H$ . Takto získaná hodnota vnitřní viskozity byla následně porovnána s hodnotou zjištěnou on-line viskozimetrem z gelové permeační chromatografie. Jednotlivé Hugginsovy diagramy jsou uvedené v následujícím oddíle 6.1. a porovnání hodnot Ubbelohde-Online i s procentuální odchylkou jsou uvedeny v oddíle 6.2., kde jsou též v tabulkách 2 až 5 uvedeny hodnoty hmotnostních středů molekulových hmotností jednotlivých vzorků získaných z GPC,

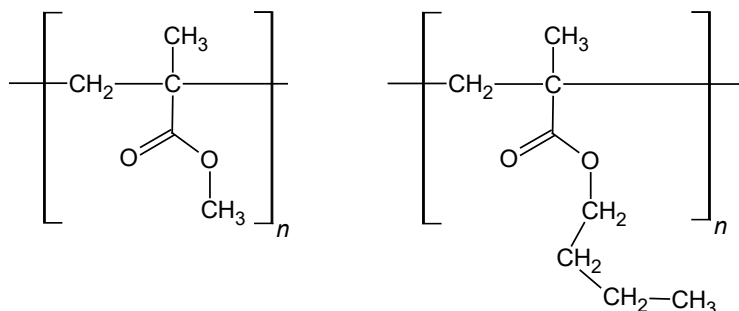
index polydisperzity  $M_w/M_n$  a Hugginsova konstanta pro každý vzorek. Seznam proměřovaných vzorků je v následující tabulce 1:

Seznam vzorků pro stanovení vnitřní viskozity	
1.	PMMA, nižší $M$
2.	PMMA, vyšší $M$
3.	PBMA, nižší $M$
4.	PBMA, vyšší $M$
5.	Kopolymer PMMA-PBMA nižší $M$ , 1 % BMA
6.	Kopolymer PMMA-PBMA nižší $M$ , 3 % BMA
7.	Kopolymer PMMA-PBMA nižší $M$ , 5 % BMA
8.	Kopolymer PMMA-PBMA nižší $M$ , 10 % BMA
9.	Kopolymer PMMA-PBMA nižší $M$ , 20 % BMA
10.	Kopolymer PMMA-PBMA vyšší $M$ , 1 % BMA
11.	Kopolymer PMMA-PBMA vyšší $M$ , 3 % BMA
12.	Kopolymer PMMA-PBMA vyšší $M$ , 5 % BMA
13.	Kopolymer PMMA-PBMA vyšší $M$ , 10 % BMA
14.	Kopolymer PMMA-PBMA vyšší $M$ , 20 % BMA
15.	Větvený PMMA 0,01 % EGDMA
16.	Větvený PMMA 0,05 % EGDMA
17.	Větvený PMMA 0,10 % EGDMA
18.	Větvený PMMA 0,20 % EGDMA

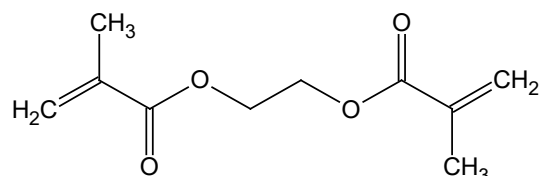
Tabulka 1 - seznam vzorků, u kterých byla stanovována vnitřní viskozita

PMMA – polymethylmethakrylát  
 PBMA – polybuthylmethakrylát  
 EGDMA – ethylenglykol-dimethylakrylát  
 BMA – monomer buthylmethakrylát

Polymery byly připraveny roztokovou radikálovou polymerací 50 % roztoku monomeru v toluenu. Iniclace byla provedena pomocí AIBN (azobisisobutyronitril). Polymerace byla uskutečněna v uzavřených skleněných lahvičkách o objemu 100 ml v sušárně nastavené na 80 °C. Po 8 hodinách polymerace byly roztoky přesráženy hexanem a vysrážený polymer byl sušen při 50 °C ve vakuové sušárně. Nejprve byly proměřeny homopolymery PMMA a PBMA, jejichž strukturní vzorce jsou následující (PMMA vlevo, PBMA vpravo):



Zabudováním monomeru BMA do řetězce PMMA můžeme dosáhnout krátkého větvení, čímž vytvoříme kopolymer PMMA-PBMA. Množství krátkých větví na hlavním řetězci pak můžeme nastavit podle toho, kolik molárních procent BMA při syntéze použijeme. Dále byly proměřovány i vzorky PMMA, které byly větveny pomocí monomeru EGDMA – ethylenglykol-dimethylakrylátu. Tento monomer je vícefunkční, díky čemuž umožňuje větvení hlavního řetězce PMMA, a jeho strukturální vzorec je následující:



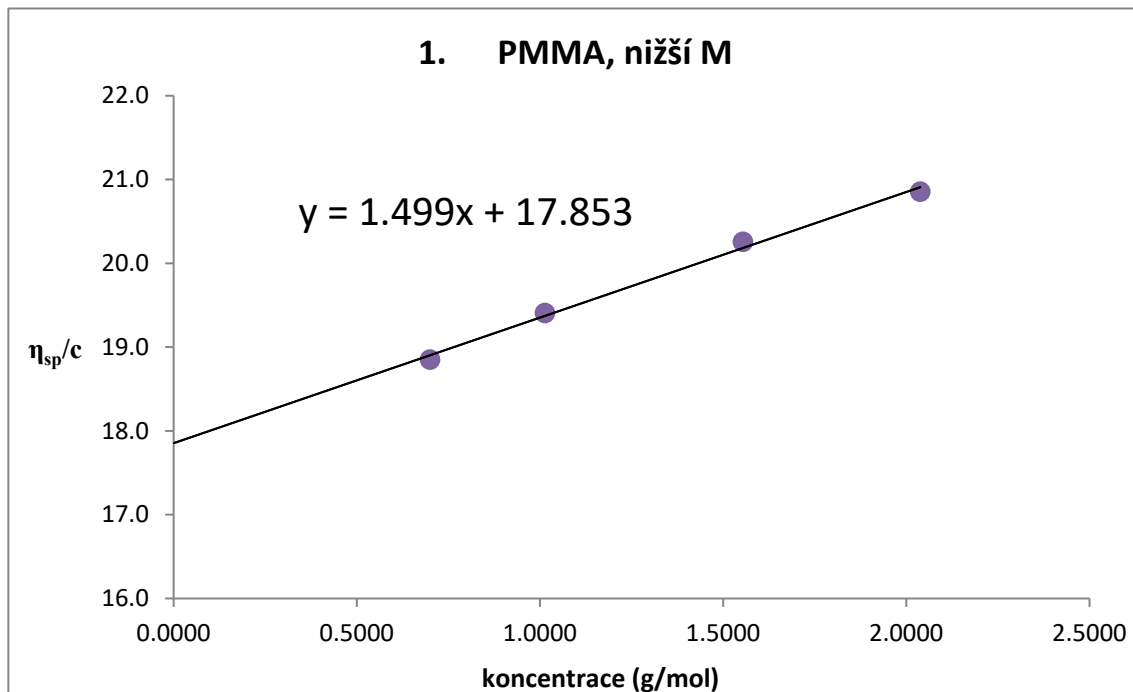
Měření metodou GPC spojenou s detektorem MALS a online viskozimetrem bylo provedeno pomocí kapalinového chromatografu firmy Agilent 1260 Infinity II sestávajících se z čerpadla a autosampleru. Detektory byly DAWN 18-úhlový fotometr, ViscoStar online viskozimetr a Optilab diferenciální refraktometr (vše od firmy Wyatt Technology). Separace byla provedena pomocí dvou kolon PLgel Mixed-C 300 × 7,5 mm. Jako mobilní fáze byl použit tetrahydrofuran (THF) při průtoku 1 ml/min. Vzorky byly připraveny jako roztoky v THF o koncentraci přibližně 2,5 mg/ml. (Přístroje, na kterých bylo měření prováděno, jsou na obrázku 17).



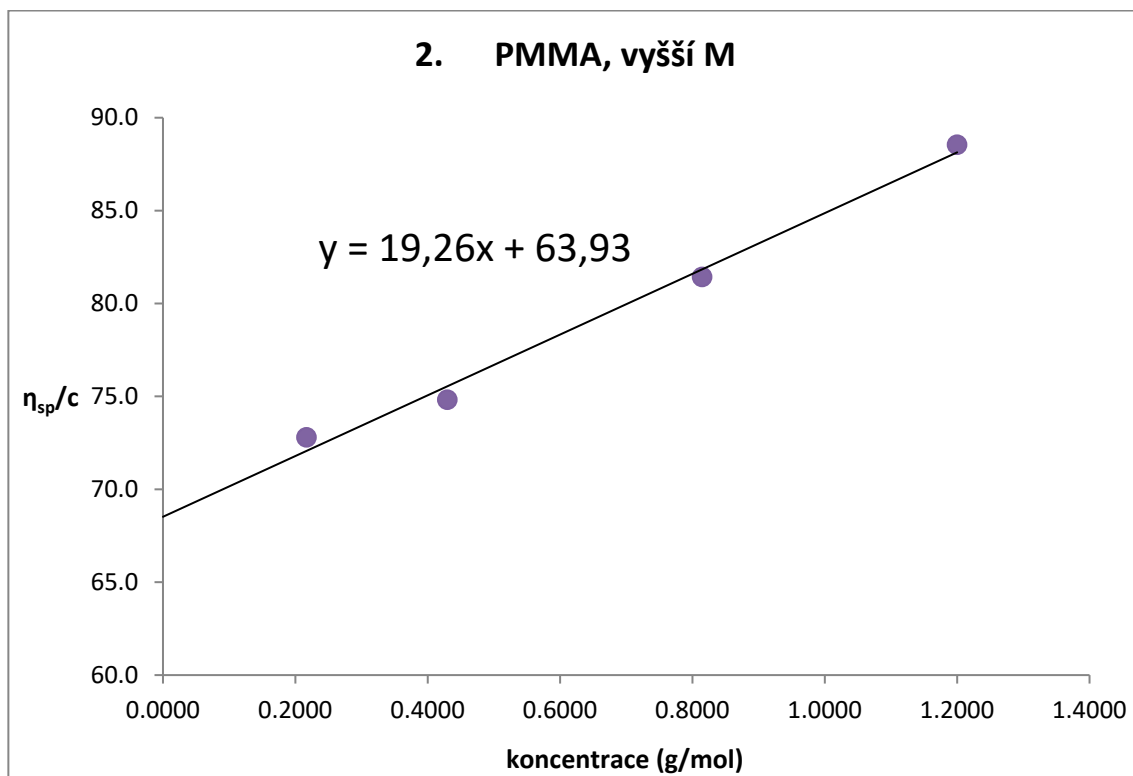
Obrázek 17 - Agilent 1260 Infinity II, DAWN 18-úhlový fotometr, ViscoStar online viscometer, Optilab diferenciální refraktometr

## 6.1 Hugginsovy diagramy vzorků

V následující části uvádím výsledné Hugginsovy diagramy pro jednotlivé vzorky. Měření bylo prováděno na Ubbelohdeho kapilárním viskozimetru při teplotě 25 °C. Čas průtoku čistého rozpouštědla tetrahydrofuranu byl při této teplotě 114 s. Na ose y je specifická viskozita/koncentrace ( $\eta_{sp}/c$ ); na ose x je koncentrace v jednotkách g/100ml.

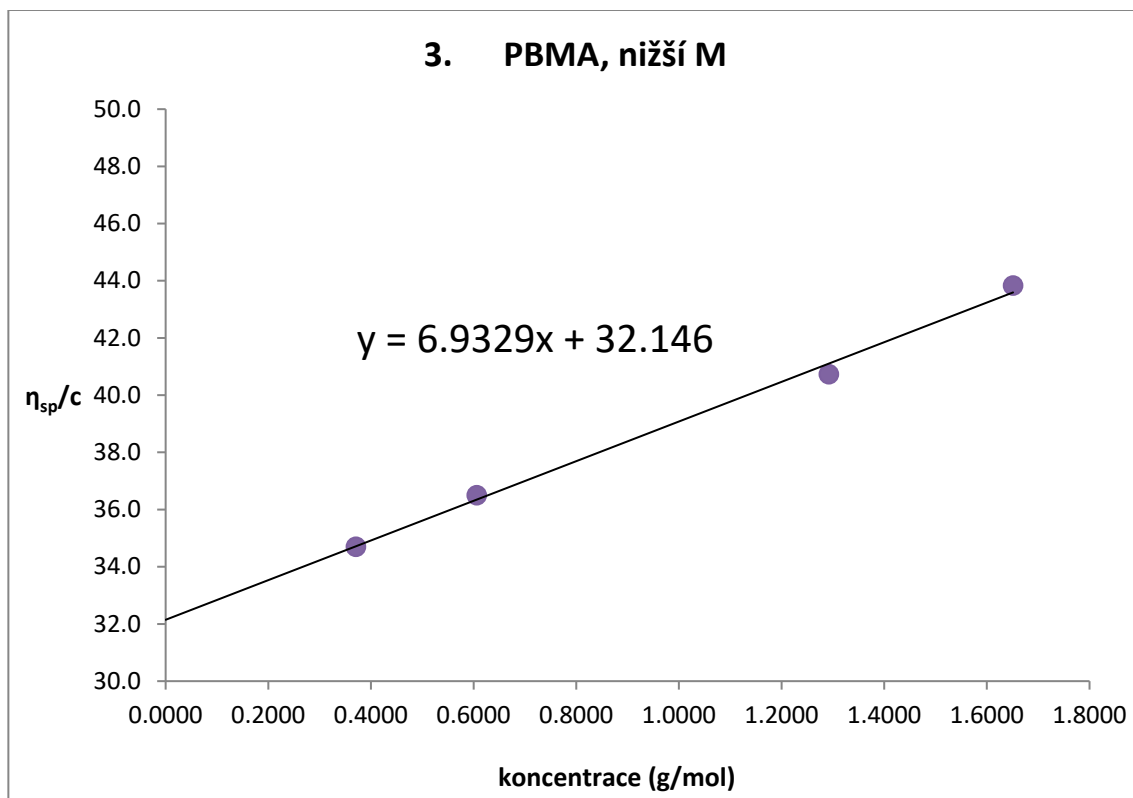


Graf 1 - Vzorek: PMMA o nižší molární hmotnosti

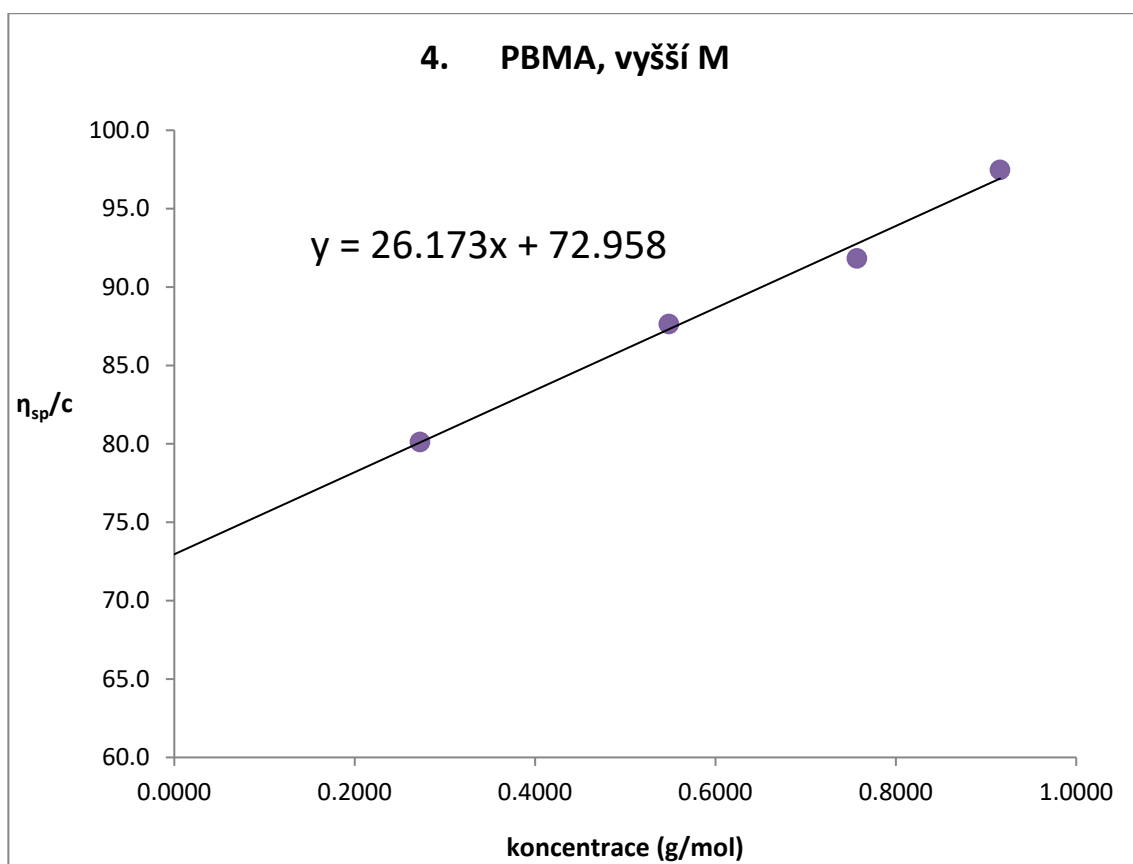


Graf 2 - Vzorek: PMMA o vyšší molární hmotnosti.

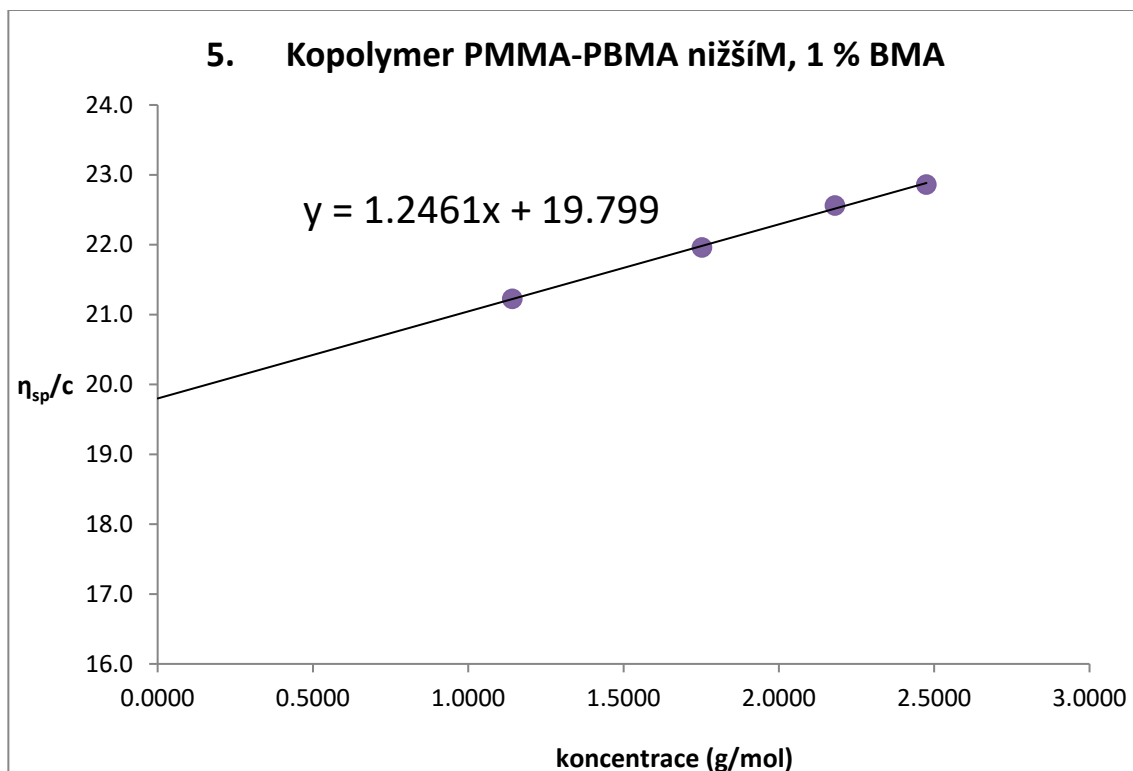




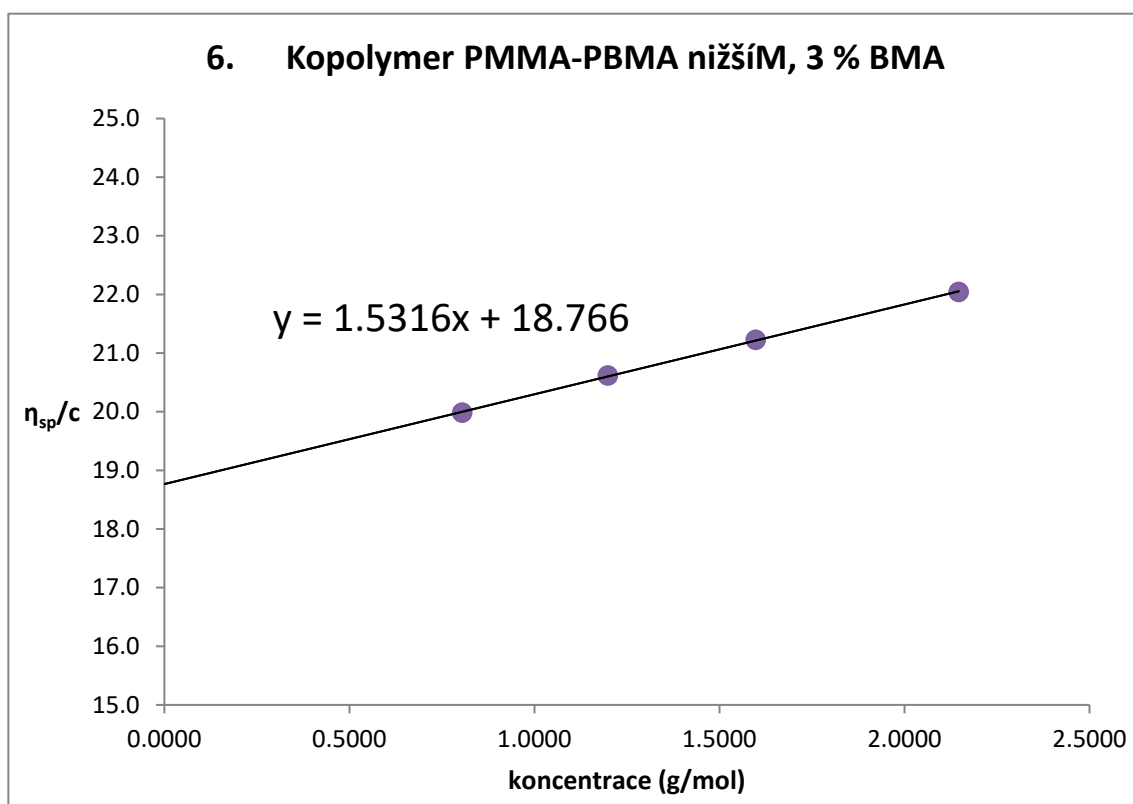
Graf 3 - Vzorek: PBMA o nižší molární hmotnosti.



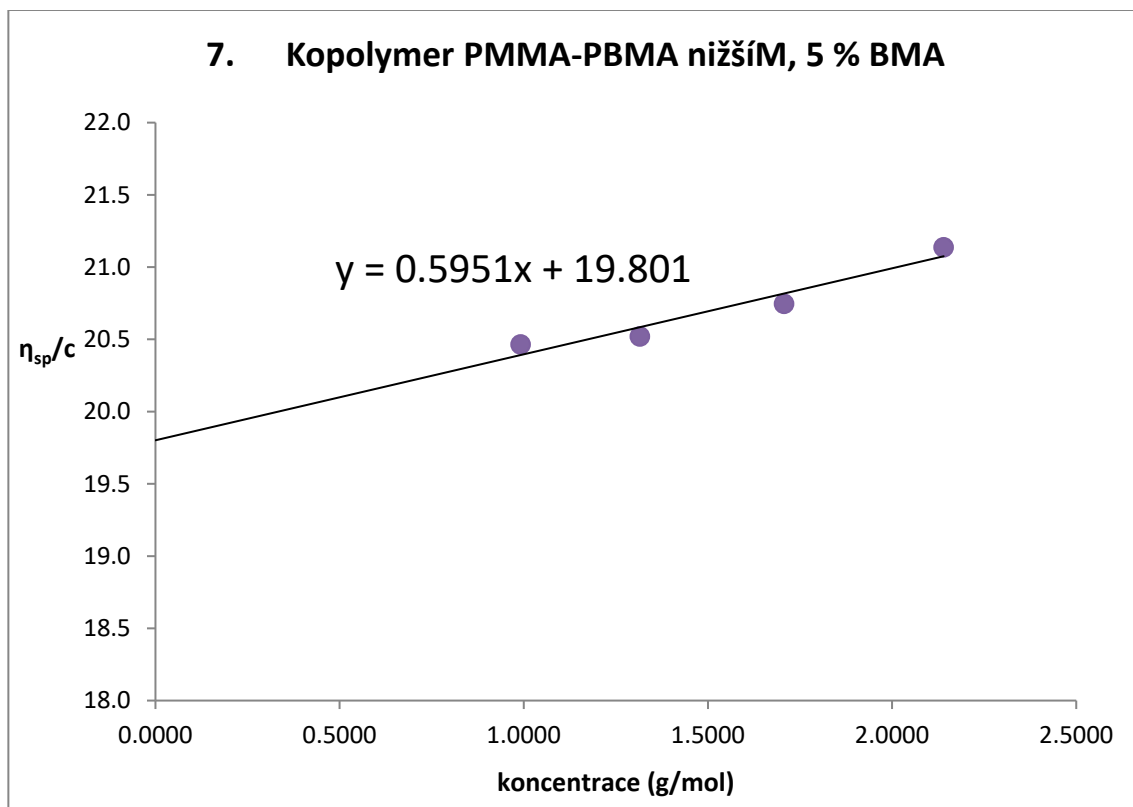
Graf 4 - Vzorek: PBMA o vyšší molární hmotnosti.



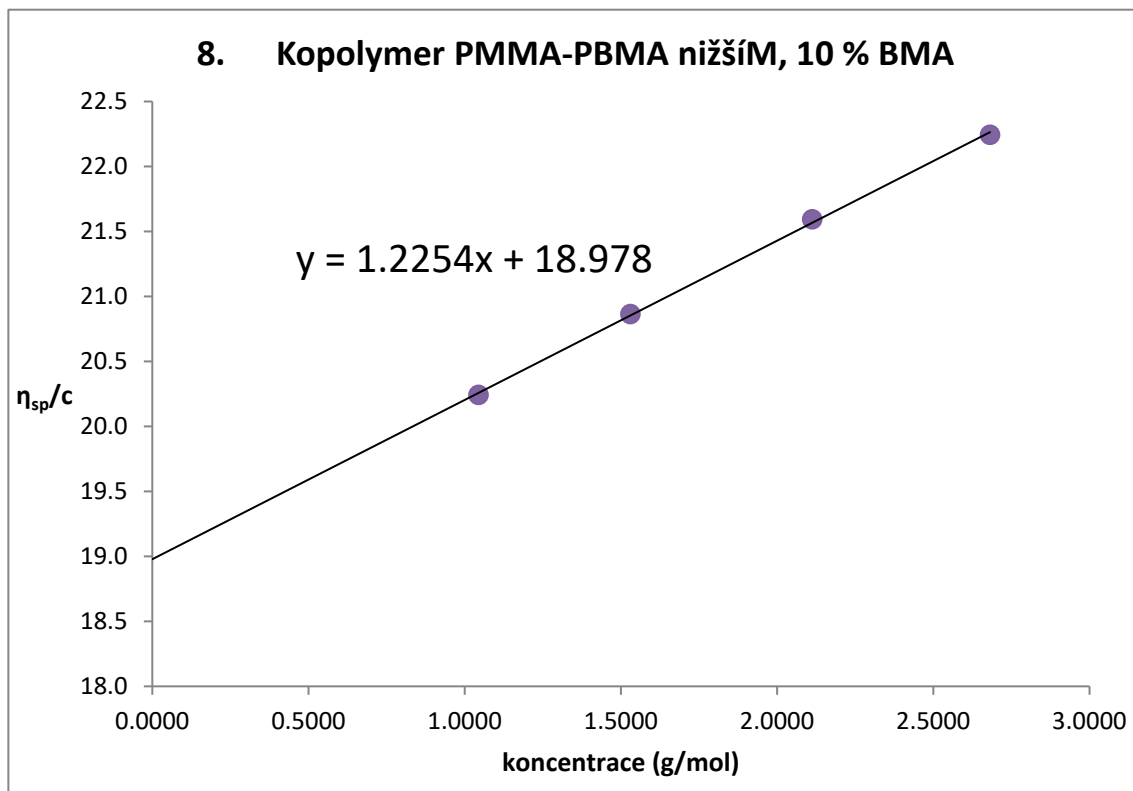
Graf 5 - Vzorek: Kopolymer PMMA-PBMA o nižší molární hmotnosti s 1 molárním % BMA.



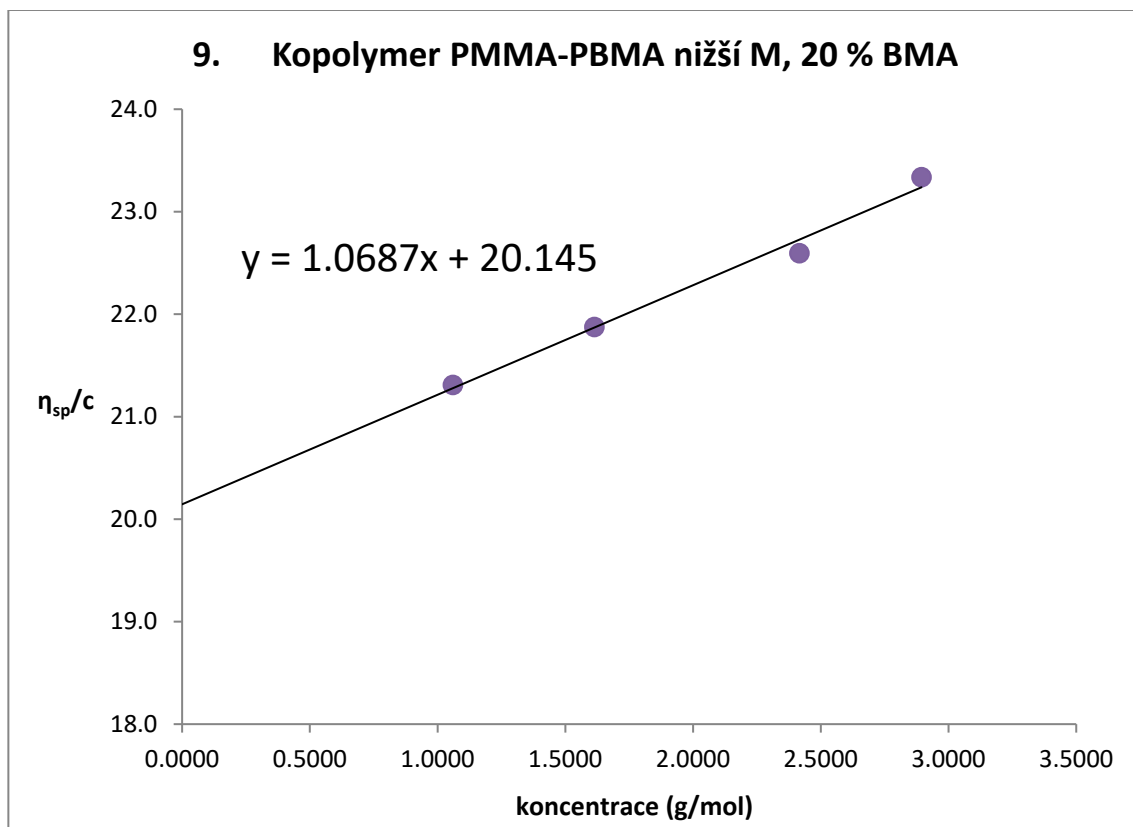
Graf 6 - Vzorek: Kopolymer PMMA-PBMA o nižší molární hmotnosti se 3 molárními % BMA.



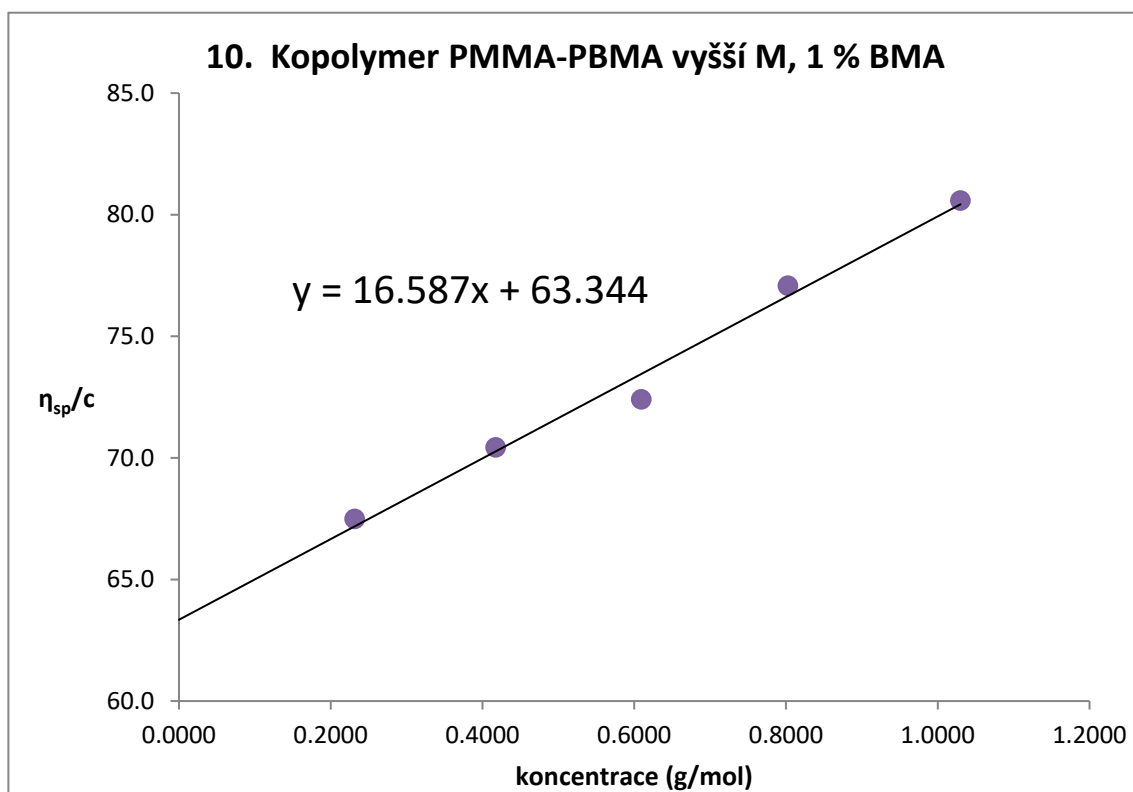
Graf 7 - Vzorek: Kopolymer PMMA-PBMA o nižší molární hmotnosti s 5 molárními % BMA.



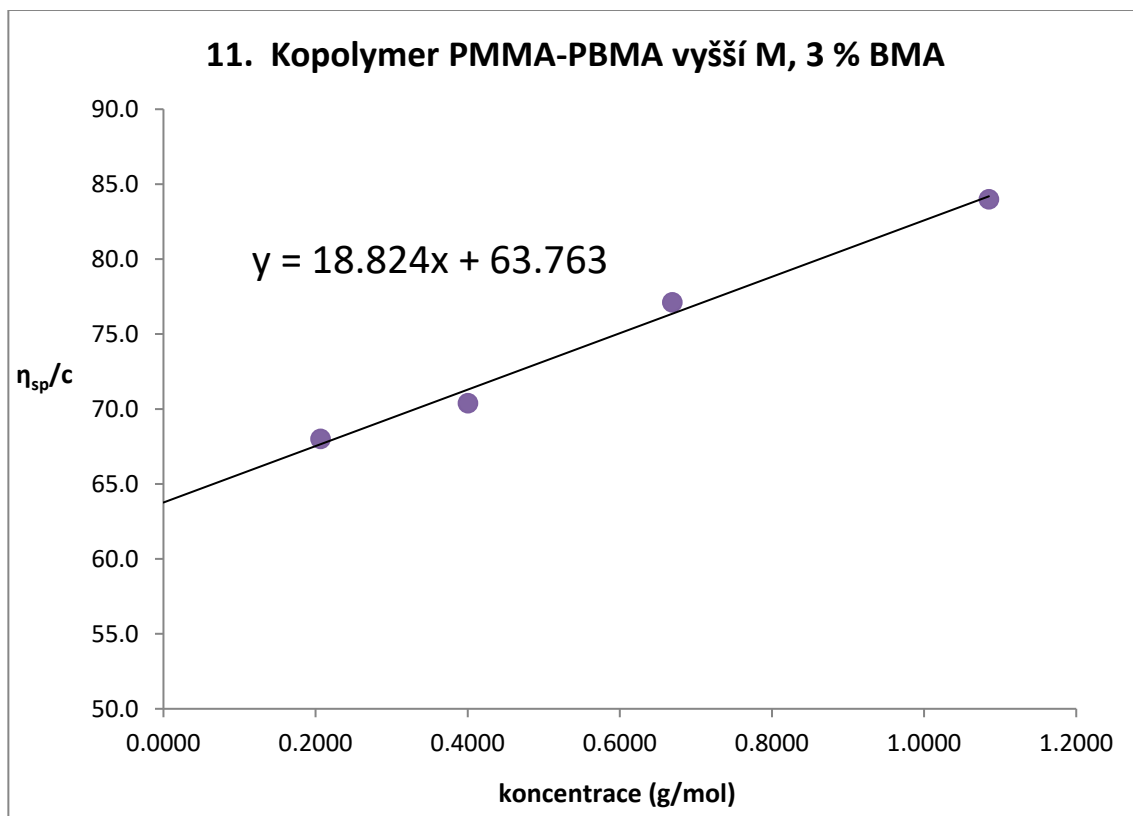
Graf 8 - Vzorek: Kopolymer PMMA-PBMA o nižší molární hmotnosti s 10 molárními % BMA.



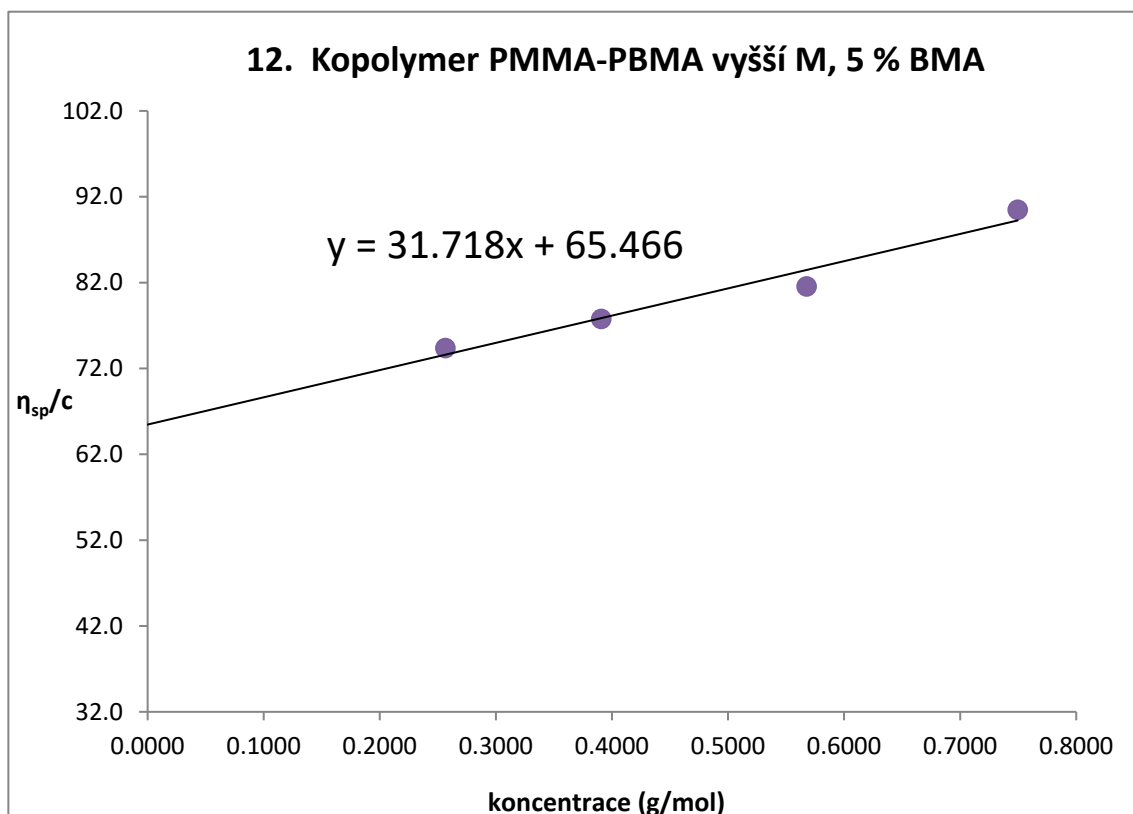
Graf 9 - Vzorek: Kopolymer PMMA-PBMA o nižší molární hmotnosti s 20 molárními % BMA.



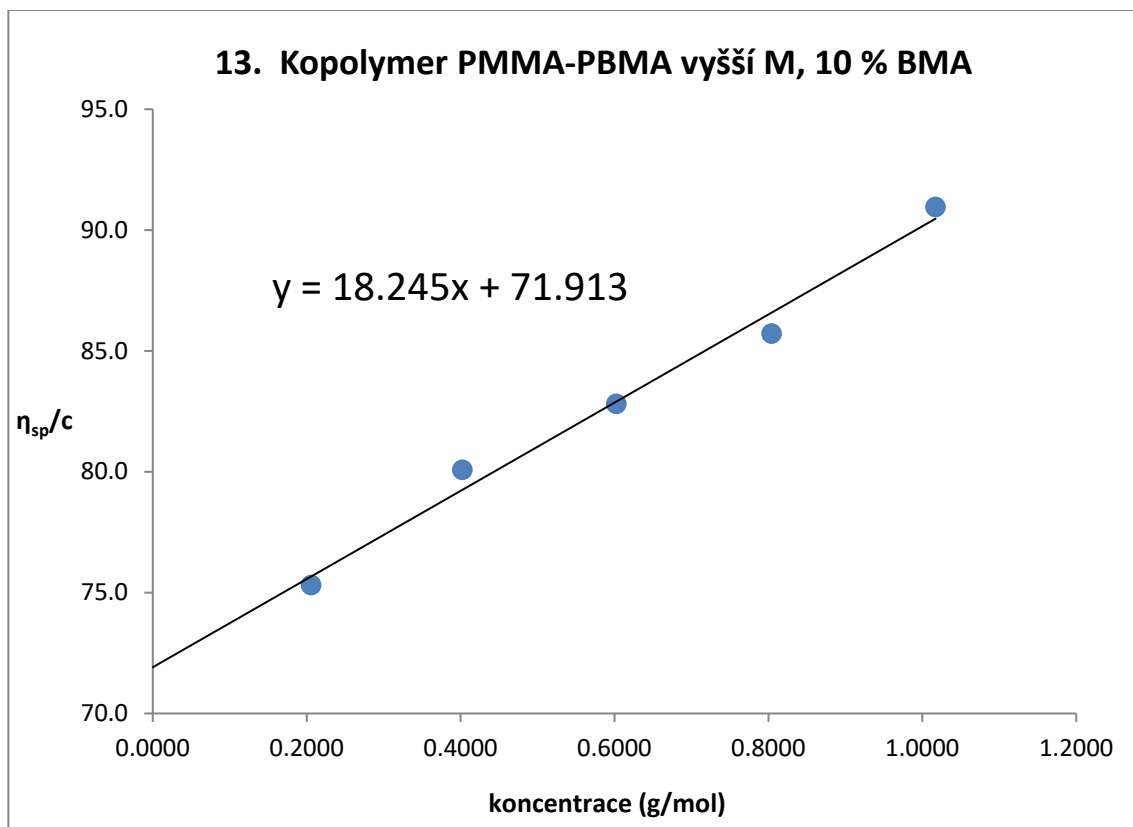
Graf 10 - Vzorek: Kopolymer PMMA-PBMA o vyšší molární hmotnosti s 1 molárním % BMA.



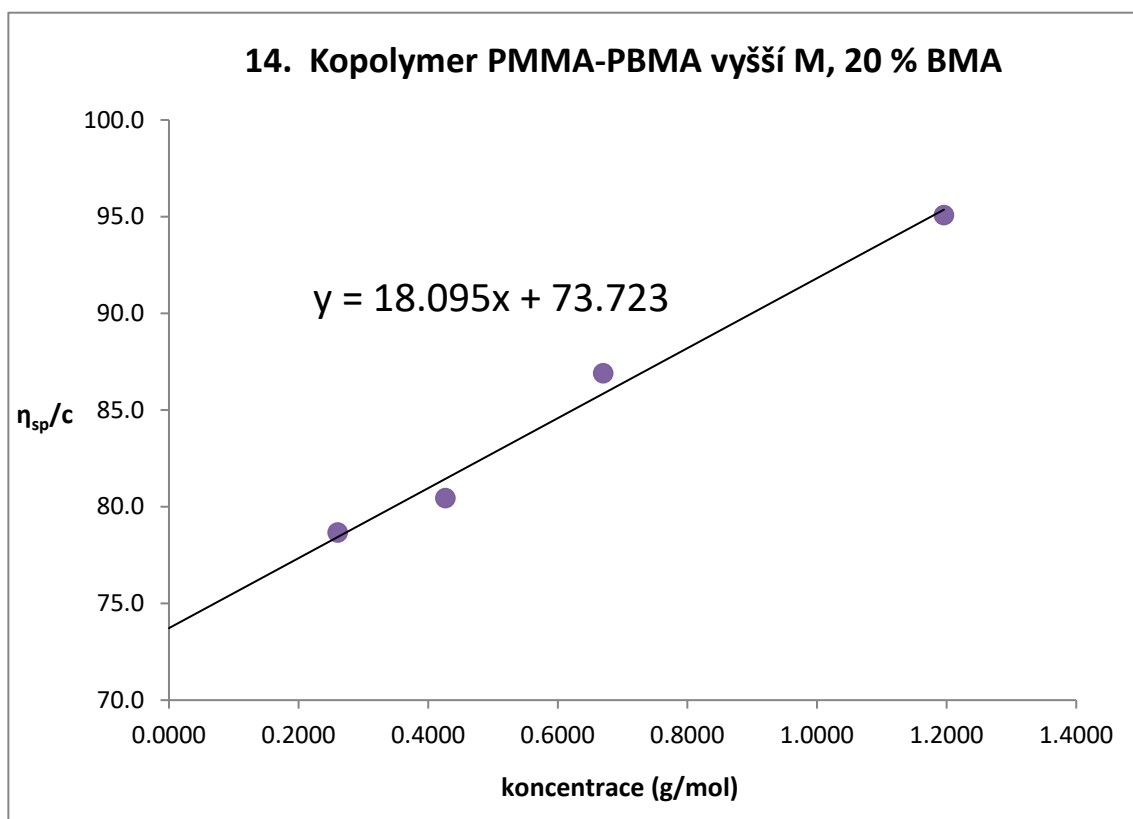
Graf 11 - Vzorek: Kopolymer PMMA-PBMA, vyšší molární hmotnost se 3 molárními % BMA.



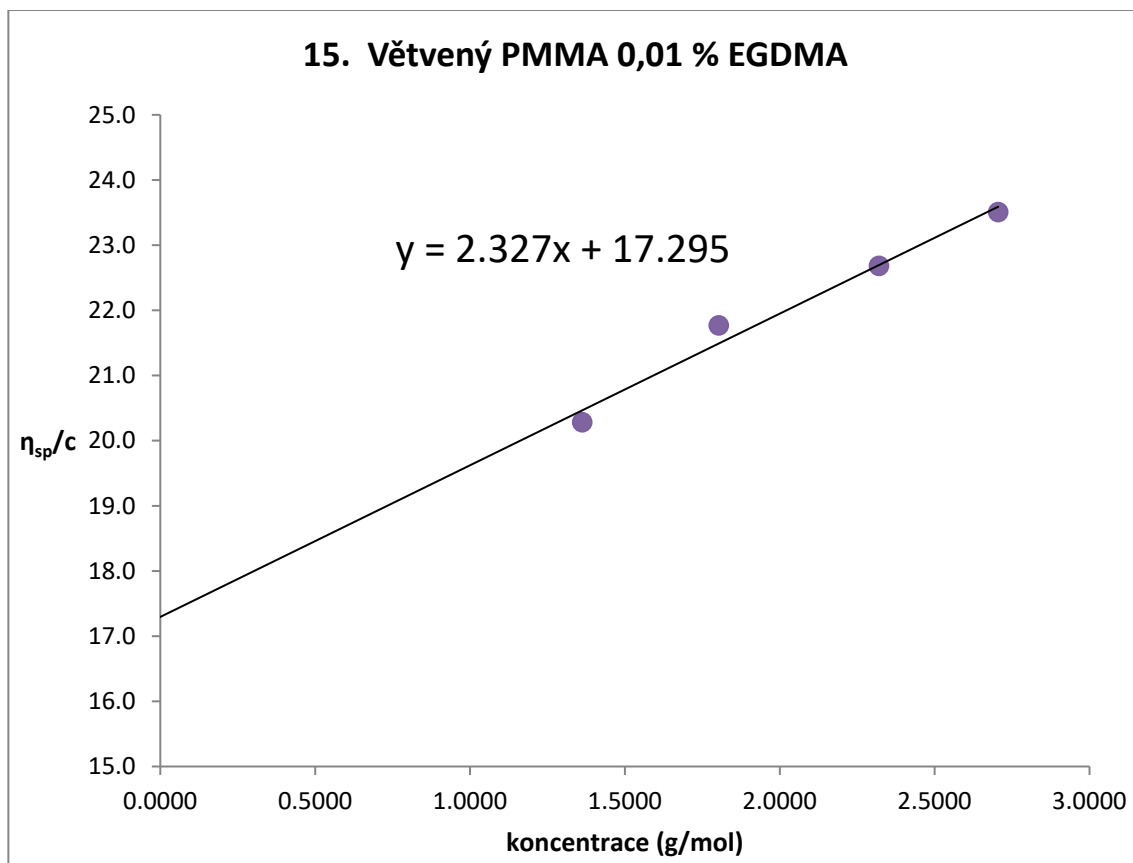
Graf 12 - Vzorek: Kopolymer PMMA-PBMA o vyšší molární hmotnosti s 5 molárními % BMA



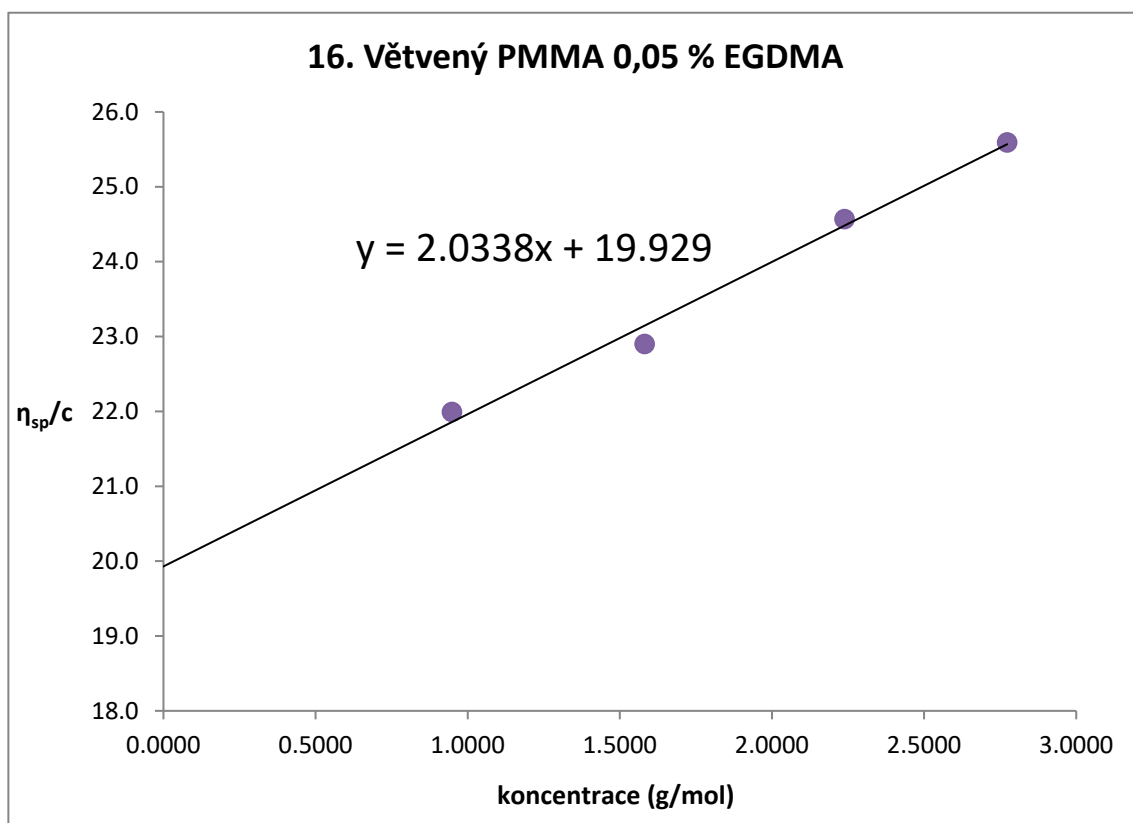
Graf 13 - Vzorek: Kopolymer PMMA-PBMA, vyšší molární hmotnost s 10 molárními % BMA.



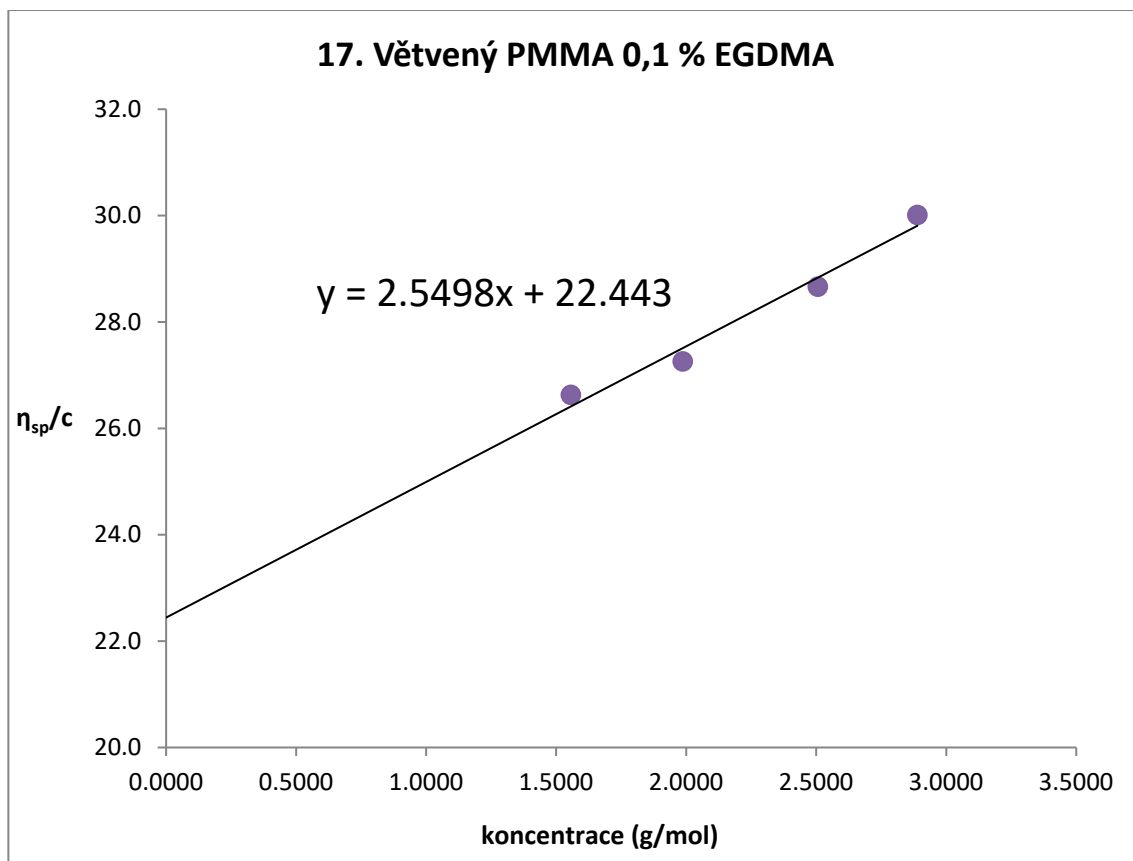
Graf 14 - Vzorek: Kopolymer PMMA-PBMA, vyšší molární hmotnost s 20 molárními % BMA.



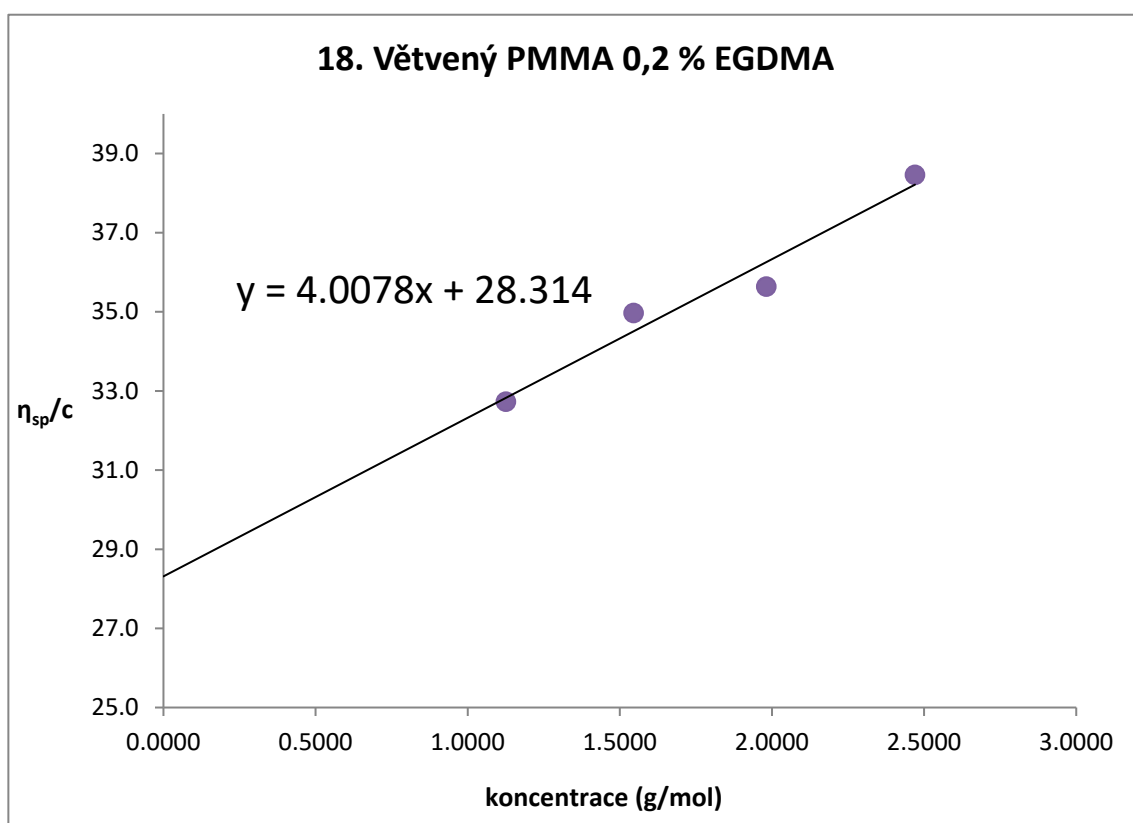
Graf 15 - Vzorek: PMMA s 0,01 molárními % EGDMA.



Graf 16 - Vzorek: PMMA s 0,05 molárními % EGDMA.



Graf 17 - Vzorek: PMMA s 0,1 molárními % EGDMA.



Graf 18 - Vzorek: PMMA s 0,2 molárními % EGDMA

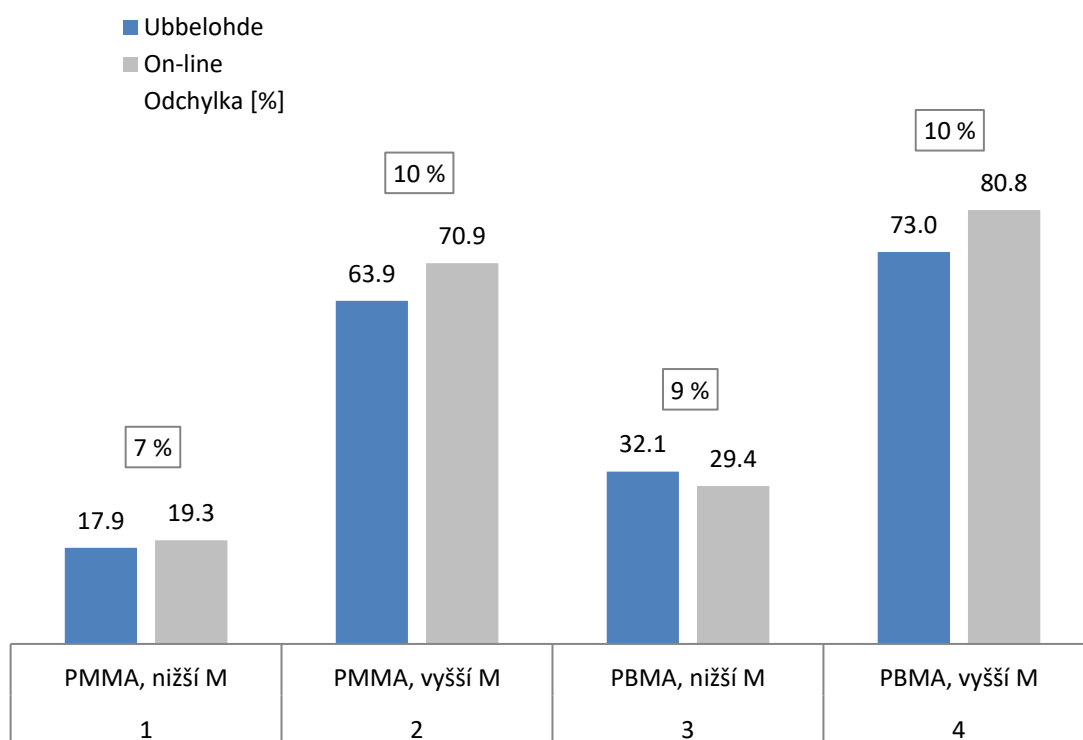


## 6.2 Porovnání hodnot $[\eta]$ Ubbelohde s $[\eta]$ Online

Číslo vzorku	Homopolymery složení vzorku	$M_w$ (g/mol)	$M_w/M_n$	$k_h$	$[\eta]_w$ (ml/g)	
					Ubbelohde	On-line
1	PMMA, nižší $M$	47 000	1,89	0,470	17,9	19,3
2	PMMA, vyšší $M$	314 000	1,92	0,471	63,9	70,9
3	PBMA, nižší $M$	93 000	1,66	0,671	32,1	29,4
4	PBMA, vyšší $M$	360 000	1,68	0,491	73,0	80,8

Tabulka 2 - hodnoty hmotnostně střední molekulové hmotnosti  $M_w$  vzorků 1 až 4 (homopolymerů PMMA a PBMA), index polydisperzity, hugginsova konstanta  $k_H$  a hodnoty vnitřní viskozity získané měřením Ubbelohdeho viskozimetrem a Online viskozimetrem

### Porovnání hodnot $[\eta]$ homopolymerů

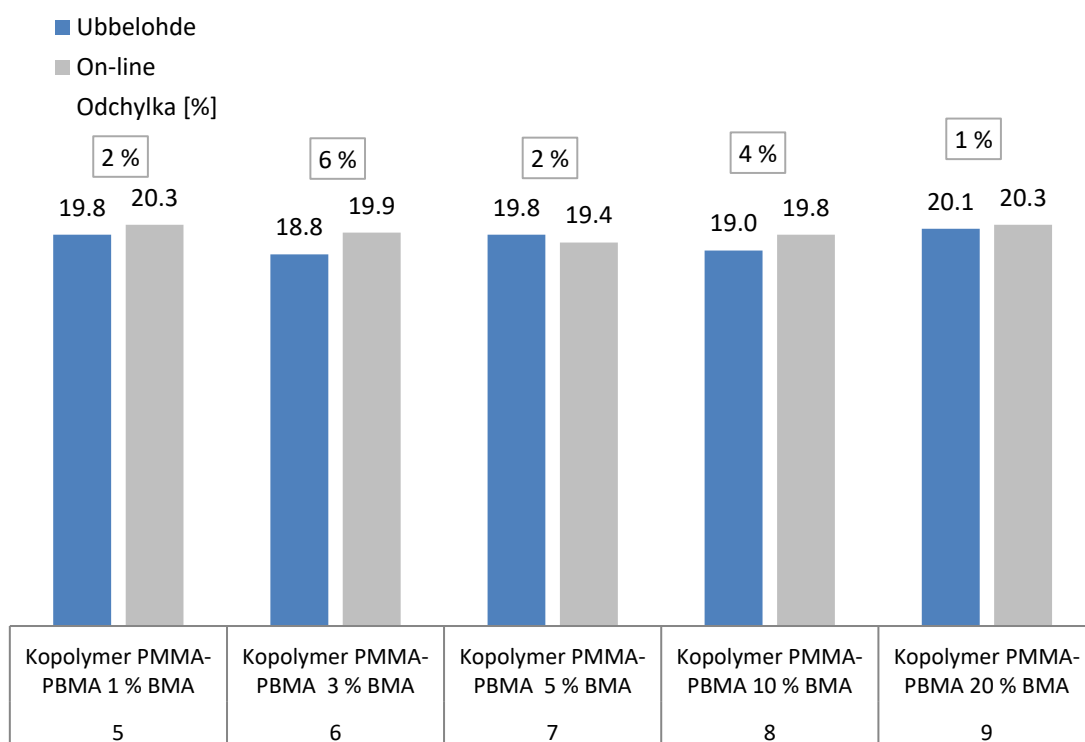


Graf 19 - srovnávací graf pro vzorky 1 až 4 s procentuálně vyjádřenými odchylkami

Číslo vzorku	Kopolymery o nižší M složení vzorku	$M_w$ (g/mol)	$M_w/M_n$	$k_h$	$[\eta]_w$ (ml/g)	
					Ubbelohde	On-line
5	Kopolymer PMMA-PBMA 1 % BMA	50 000	1,8	0,318	19,8	20,3
6	Kopolymer PMMA-PBMA 3 % BMA	48 000	1,87	0,435	18,8	19,9
7	Kopolymer PMMA-PBMA 5 % BMA	46 000	1,89	0,152	19,8	19,4
8	Kopolymer PMMA-PBMA 10 % BMA	47 000	1,93	0,340	19,0	19,8
9	Kopolymer PMMA-PBMA 20 % BMA	48 000	1,99	0,263	20,1	20,3

Tabulka 3 - hodnoty hmotnostně střední molekulové hmotnosti  $M_w$  vzorků 5 až 9 (kopolymerů PMMA-PBMA o nižší molekulové hmotnosti), index polydisperzity, hugginsova konstanta  $k_H$  a hodnoty vnitřní viskozity získané měřením Ubbelohdeho viskozimetrem a Online viskozimetrem. U každého vzorku je uvedeno molární procento přídavku monomeru BMA

### Porovnání hodnot $[\eta]$ kopolymerů s nižší M

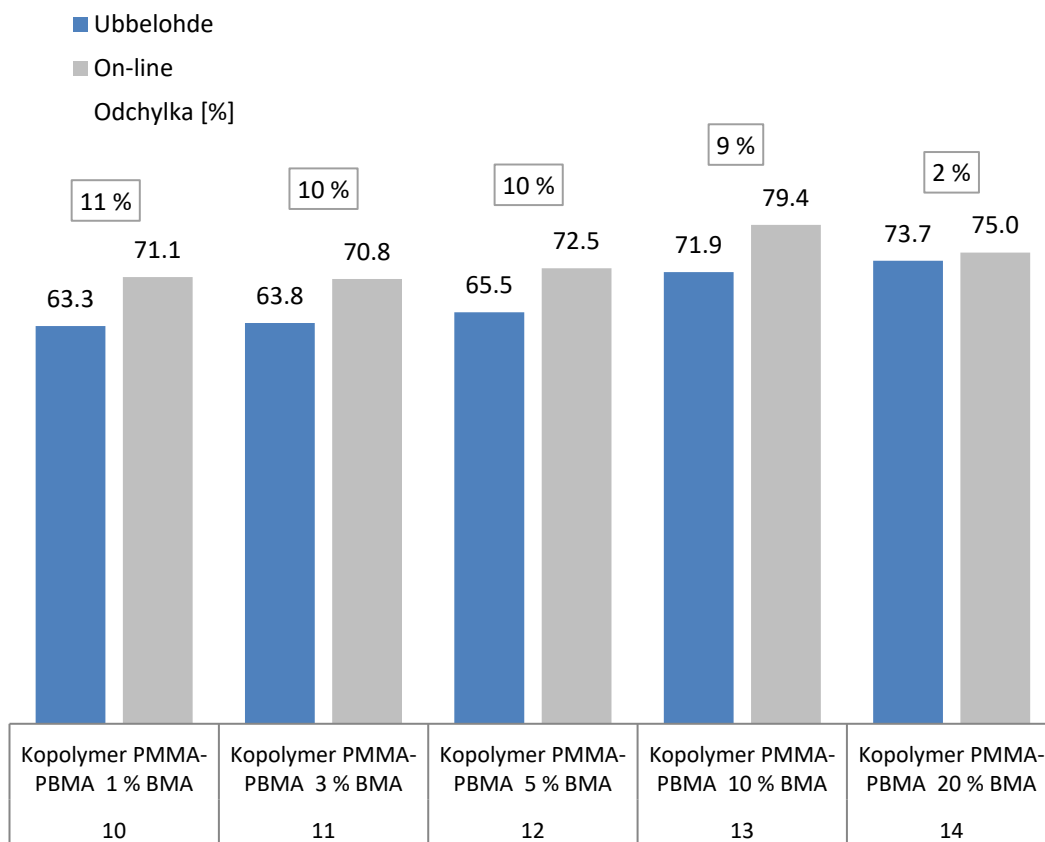


Graf 20 - srovnávací graf pro vzorky 5 až 9 s procentuálně vyjádřenými odchylkami

Číslo vzorku	Kopolymery o nižší M složení vzorku	$M_w$ (g/mol)	$M_w/M_n$	$k_h$	$[\eta]_w$ (ml/g)	
					Ubbelohde	On-line
10	Kopolymer PMMA-PBMA 1 % BMA	310 000	1,88	0,413	<b>63,3</b>	<b>71,1</b>
11	Kopolymer PMMA-PBMA 3 % BMA	302 000	1,96	0,463	<b>63,8</b>	<b>70,8</b>
12	Kopolymer PMMA-PBMA 5 % BMA	305 000	1,82	0,740	<b>65,5</b>	<b>72,5</b>
13	Kopolymer PMMA-PBMA 10 % BMA	320 000	1,79	0,353	<b>71,9</b>	<b>79,4</b>
14	Kopolymer PMMA-PBMA 20 % BMA	294 000	1,79	0,332	<b>73,7</b>	<b>75,0</b>

Tabulka 4 - hodnoty hmosnostně střední molekulové hmotnosti  $M_w$  vzorků 10 až 14 (kopolymerů PMMA-PBMA o vyšší molekulové hmotnosti), index polydisperzity, hugginsova konstanta  $k_H$  a hodnoty vnitřní viskozity získané měřením Ubbelohdeho viskozimetrem a Online viskozimetrem. U každého vzorku je uvedeno molární procento přídavku monomeru BMA

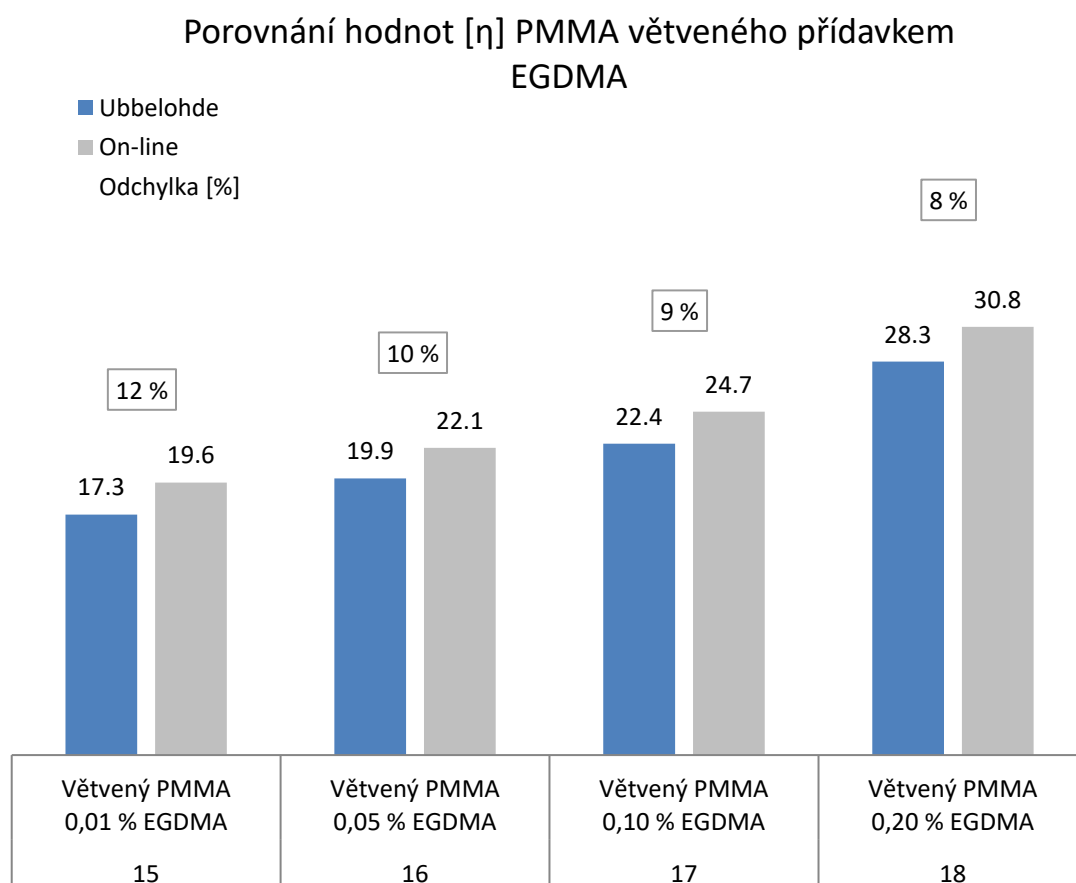
### Porovnání hodnot $[\eta]$ kopolymerů s vyšší M



Graf 21 - srovnávací graf pro vzorky 10 až 14 s procentuálně vyjádřenými odchylkami

Číslo vzorku	Větvený PMMA složení vzorku	$M_w$ (g/mol)	$M_w/M_n$	$k_h$	$[\eta]_w$ (ml/g)	
					Ubbelohde	On-line
15	Větvený PMMA 0,01 % EGDMA	50 000	1,91	0,778	17,3	19,6
16	Větvený PMMA 0,05 % EGDMA	70 000	2,27	0,512	19,9	22,1
17	Větvený PMMA 0,10 % EGDMA	106 000	2,99	0,506	22,4	24,7
18	Větvený PMMA 0,20 % EGDMA	357 000	6,78	0,499	28,3	30,8

Tabulka 5 - hodnoty hmotnostně střední molekulové hmotnosti  $M_w$  vzorků 15 až 18 (PMMA větvený přídatkem EGDMA), index polydisperzity, hugginsova konstanta  $k_H$  a hodnoty vnitřní viskozity získané měřením Ubbelohdeho viskozimetrem a Online viskozimetrem. U každého vzorku je uvedeno molární procento přídatku monomeru vícefunkčního monomeru EGDMA.



Graf 22 - srovnávací graf pro vzorky 15 až 18

## 7 Závěr

Ačkoli se online viskozimetry používají v polymerní chemii při GPC již dlouhou dobu, literatura naznačuje, že tématu porovnání hodnot vnitřní viskozity získané pomocí kapilárního viskozimetru oproti online viskozitnímu detektoru nebyla zatím věnována pozornost. V této diplomové práci byla proto proměřena vnitřní viskozita série akrylátových homopolymerů a kopolymerů, a to jak pomocí kapilárního Ubbelohdeho viskozimetru, tak pomocí online viskozitního detektoru. Body v Hugginsových diagramech vycházely v lineárních závislostech, což je hlavním ukazatelem správného měření.

Ve všech případech se potvrdilo, že při vyšší molekulové hmotnosti dostaneme také vyšší hodnotu vnitřní viskozity, což je podstata této veličiny. Z výsledků je patrné, že krátké větvení (způsobené přidávkem monomeru BMA při syntéze PMMA) nemělo na vnitřní viskozitu žádný vliv. Výsledná  $[\eta]$  se pohybovala jak při nízké koncentraci krátkého větvení (1% BMA) i při vyšší koncentraci (20% BMA) v podstatě ve stejné rovině hodnot. U větvených vzorků PMMA (15 až 18) byl potvrzen předpoklad, že se vzrůstajícím stupněm větvení se zvyšuje také index polydisperzity, což je vidět v tabulce 5.

Hodnoty vnitřní viskozity naměřené kapilárním viskozimetrem u kopolymerů s nižší molekulovou hmotností měly oproti hodnotám z online viskozimetru menší odchylku, než tomu bylo u polymerů s vyšší molekulovou hmotností. U vzorků s nižšími molekulovými hmotnostmi se odchylka pohybuje v rozmezí od 1 do 6% a u vzorků s vyšší M je odchylka v rozmezí od 9 do 11% (s výjimkou vzorku č. 14).

Dále je z porovnávacích grafů vidět, že 16 z 18 měření kapilárním viskozimetrem poskytuje vždy menší hodnotu vnitřní viskozity, než kterou získáme při měření online viskozitním detektorem. Otázkou však zůstává, proč je tomu právě takto. Z mého pohledu to může být způsobeno tím, že kapiláry používané při GPC jsou velmi úzké a polymery v tomto malém prostoru dokáží vytvářet větší turbulentní proudění rozpouštědla okolo makromolekul – tím pádem je složka disipace energie  $\dot{w}_2$  (vysvětlená v oddíle 2.3. str. 16) větší nežli je tomu u kapilárního viskozimetru, u kterého je průměr kapiláry podstatně širší. Tato složka disipace energie totiž zvyšuje hodnotu vnitřní viskozity, což lze dobře vidět z dříve popsaného vzorce (kapitola 2.3.):

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\dot{w}_1 + \dot{w}_2}{\dot{w}_0 c}$$

To stejné by se dalo říci i o složce disipace  $w_1$ , která popisuje pravděpodobnost, že bude makromolekula vláčet v okolí svého těžiště určitý podíl molekul rozpouštědla. Dle mého názoru je tato pravděpodobnost vyšší v případě užší kapiláry, a proto následně měřená vnitřní viskozita může vycházet vyšší, než u kapiláry Ubbelohdeho viskozimetru, která je širší a pravděpodobnost vláčení molekul rozpouštědla je u kapilárního viskozimetru tím pádem menší.

Na závěr své diplomové práce bych chtěl říci poznatek, že měření vnitřní viskozity pomocí kapilárního viskozimetru je velice citlivá práce a je zapotřebí dát pozor na mnoho kroků, ve kterých by laborant mohl udělat chybu. Téměř všechna měření jsem prováděl dvakrát, protože kapilární hodnoty někdy vůbec neodpovídaly GPC hodnotám a navíc, v několika případech nevyšel Hugginsův diagram lineárně. Jedna ze základních chyb, kterých jsem se v první sérii měření dopustil, bylo to, že jsem nedodržel hodnotu specifické viskozity v mezích 0,2 až 0,8. Pod hodnotou  $\eta_{sp}$  0,2 totiž dochází k velkým chybám při měření s kapilárním viskozimetrem, neboť roztok je již příliš zředěný a časy průtoků roztoku jsou velmi podobné časům čistého rozpouštědla. Takové hodnoty pak nemá vůbec smysl vynášet do grafu, protože téměř nikdy nekorrespondují s lineární závislostí. Další důležitý faktor je použití co nejméně čistého rozpouštědla. V několika případech jsem místo stabilizovaného tetrahydrofuranu s garantovanou 99% čistotou použil THF destilovaný v laboratoři. Při použití tohoto ne zcela vhodného rozpouštědla mi vycházel čas průtoku THF okolo 115,5 sekund, což je o 1,5 sekundy rozdíl oproti stabilizovanému. Pokud máme lineární závislost v Hugginsově diagramu při 115,5 sekundách a následně ji ve vzorcích změním na hodnotu 114 s, zjistíme, že lineární závislost zcela zmizí a body jsou v grafu zcela náhodně rozmístěné, bez jakékoli pravidelnosti. Proto je třeba dbát na používání co nejvíce čistého rozpouštědla. Nakonec je dobré zmínit, že při práci s kapilárním viskozimetrem je nutno pamatovat na řádné pročištění kapiláry před začátkem dalšího měření. Původně toto bylo prováděno pomocí laboratorního balonku a jednoho výplachu rozpouštědlem. Tento postup však neposkytuje dobré hodnoty vnitřní viskozity, neboť na stěně kapiláry a vlastně celého viskozimetru může zůstat zbytek původního roztoku, který následně ovlivní měření dalšího roztoku z koncentrační řady. Nejlépe se osvědčil postup několikanásobného vymytí Ubbelohdeho viskozimetru čistým rozpouštědlem a následně pomocí vakua vysát zbytky rozpouštědla tak, aby kapilára a stěny viskozimetru zůstaly dokonale čisté.

## 8 Zdroje použité literatury

[1]

PODZIMEK, Štěpán. *Light scattering, size exclusion chromatography, and asymmetric flow field flow fractionation: powerful tools for the characterization of polymers, proteins, and nanoparticles*. Hoboken: Wiley, c2011. ISBN 9780470386170.

[2]

Lu, Yuyuan, et al. "Intrinsic Viscosity of Polymers: General Theory Based on a Partially Permeable Sphere Model." *Macromolecules*, vol. 46, no. 14, 2013, pp. 5731–5740., doi:10.1021/ma400872s.

[3]

BARTOVSKÁ, Lidmila a Marie ŠIŠKOVÁ. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. Vyd. 5., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 80-7080-579-x.

[4]

Flory, P. J. *Principles of polymer chemistry*; Cornell University: Ithaca, NY, 1953.

[5]

Einstein, A. (1911), *Über den Einfluß der Schwerkraft auf die Ausbreitung des Lichtes*. *Ann. Phys.*, 340: 898-908.

[6]

H. C. Brinkman, *On the permeability of media consisting of closely packed porous particles swarm of particles*, *Appl. Sci. Res.*, A1 (1947), pp. 81-86.

[7]

P. Debye and A. M. Bueche, *Intrinsic viscosity, diffusion, and sedimentation rate of polymers in solution*, *J. Chem. Phys.*, 16 (1948), pp. 573-579.

[8]

Debye, P. (1946) *The Intrinsic Viscosity of Polymer Solutions*. *The Journal of Chemical Physics*, 14, 636-639.

[9]

Feldman, D. (1989), *The theory of polymer dynamics*, by M. Doi and S. F. Edwards, the Clarendon Press, Oxford University Press, New York, 1986, 391 pp. Price: \$78.50.. *J. Polym. Sci. C Polym. Lett.*, 27: 239-240.

[10]

*Hydrodynamic Properties of Rigid Particles: Comparison of Different Modeling and Computational Procedures*, *Biophysical Journal*, volume 76, Issue 6, June 1999, pages 3044-3057)

[11]

Bloomfield VA. *Hydrodynamic studies of structure of biological macromolecules. Science*. 1968 Sep 20;161(3847):1212-9.

[12]

Jacob Riseman and John G. Kirkwood, "The Rotatory Diffusion Constants of Flexible Molecules", *The Journal of Chemical Physics* 17, 442-446 (1949)

[13]

Lin Fang and Ronald G. Larson, *Concentration Dependence of Shear-Induced Polymer Migration in DNA Solutions near a Surface*, *Macromolecules* 2007 40 (24), 8784-8787

[14]

Hiromi Yamakawa, *Modern theory of polymer solutions (Harper's chemistry series)*, 1971, ISBN 9780060473099

[15]

Will Kenton, *Monte Carlo Simulation*, dostupné online z: <https://www.investopedia.com/terms/m/montecarlosimulation.asp>

[16]

*Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, online-skripta, kurz fyziky pro DS. Dostupné online z: [https://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/kurz\\_fyziky\\_pro\\_DS/display.php/kontinuum/4\\_3](https://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/kurz_fyziky_pro_DS/display.php/kontinuum/4_3)*



[17]

*Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, online-skripta, kurz fyziky pro DS. Dostupné online z: [https://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/kurz\\_fyziky\\_pro\\_DS/display.php/kontinuum/2\\_2](https://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/kurz_fyziky_pro_DS/display.php/kontinuum/2_2)*

[18]

*Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, online-skripta, kurz fyziky pro DS. Dostupné online z: [https://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/kurz\\_fyziky\\_pro\\_DS/display.php/kontinuum/4\\_4#kap\\_4\\_4\\_1](https://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/kurz_fyziky_pro_DS/display.php/kontinuum/4_4#kap_4_4_1)*

[19]

*Adhesive Toolkit, online: <http://www.adhesivestoolkit.com/Docs/test/Physical%20Analysis%20-%20Viscometry.xtp>*

[20]

*Verkon s.r.o. dostupné online: <https://www.verkon.cz/sklenene-viskozimetry/>*

[21]

*MAX A. HANEY, Viscotek Corporation, The Differential Viscometer II. On-Line Viscosity Detector for Size-Exclusion Chromatography, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 30, 3037-3049 (1985)*

## Seznam obrázků

Obrázek 1 - lineární rovnoměrný smykový tok, jinak.....	12
Obrázek 2 - znázorňuje schematické rozložení segmentů polymerního řetězce;.....	13
Obrázek 3 - schematické znázornění oblasti zachycení rozpouštědla.....	18
Obrázek 4 - vygenerování rozvětveného polymeru algoritmem MonteCarlo.....	22
Obrázek 5 - porovnání MC simulací s Gaussovou křivkou .....	23
Obrázek 6 - znázornění rovnice kontinuity .....	24
Obrázek 7 – rychlostní profil kapilárou pro vysvětlení Hagen-Poiseuillova zákona.....	26
Obrázek 8 - polární souřadnice .....	28
Obrázek 9 - příklad Hugginsova diagramu s hodnotou vnitřní viskozity .....	29
Obrázek 10 - popis Hugginsova a Kraemerova postupu.....	30
Obrázek 11 - schématické znázornění kapilárního Ubelohdeho viskozimetru .....	32
Obrázek 12 - příklady hydrostatických kapilárních viskozimetrů .....	34
Obrázek 13 - schématické propojení SEC-MALS přístroje.....	36
Obrázek 14 - schématické znázornění uspořádání kapilárního můstku. ....	38
Obrázek 15 - schéma online viskozimetru .....	39
Obrázek 16 - znázornění úhlopříčně rozdělené průtokové.....	43
Obrázek 17 - Přístroje pro SEC analýzu .....	46

## Seznam tabulek

Tabulka 1 - seznam vzorků, u kterých byla stanovována vnitřní viskozita .....	45
Tabulka 2 - hodnoty $M_w$ , $k_H$ a $[\eta]$ pro vzorky 1 až 4.....	56
Tabulka 3 - hodnoty $M_w$ , $k_H$ a $[\eta]$ pro vzorky 5 až 9.....	57
Tabulka 4 - hodnoty $M_w$ , $k_H$ a $[\eta]$ pro vzorky 10 až 14.....	58
Tabulka 5 - hodnoty $M_w$ , $k_H$ a $[\eta]$ pro vzorky 15 až 18.....	59

## Seznam grafů

Graf 1 - Vzorek: PMMA o nižší molární hmotnosti .....	47
Graf 2 - Vzorek: PMMA o vyšší molární hmotnosti.....	47
Graf 3 - Vzorek: PBMA o nižší molární hmotnosti. ....	48
Graf 4 - Vzorek: PBMA o vyšší molární hmotnosti .....	48
Graf 5 - Vzorek: Kopolymer PMMA-PBMA o nižší M s 1 molárním % BMA.....	49
Graf 6 - Vzorek: Kopolymer PMMA-PBMA o nižší M se 3 molárními % BMA.....	49
Graf 7 - Vzorek: Kopolymer PMMA-PBMA o nižší M s 5 molárními % BMA.....	50
Graf 8 - Vzorek: Kopolymer PMMA-PBMA o nižší M s 10 molárními % BMA.....	50
Graf 9 - Vzorek: Kopolymer PMMA-PBMA o nižší M s 20 molárními % BMA.....	51
Graf 10 - Vzorek: Kopolymer PMMA-PBMA o vyšší M s 1 molárním % BMA. ....	51
Graf 11 - Vzorek: Kopolymer PMMA-PBMA o vyšší M se 3 molárními % BMA .....	52
Graf 12 - Vzorek: Kopolymer PMMA-PBMA o vyšší M s 5 molárními % BMA.....	52
Graf 13 - Vzorek: Kopolymer PMMA-PBMA o vyšší M s 10 molárními % BMA.....	53
Graf 14 - Vzorek: Kopolymer PMMA-PBMA o vyšší M s 20 molárními % BMA.....	53
Graf 15 - Vzorek: PMMA s 0,01 molárními % EGDMA. ....	54
Graf 16 - Vzorek: PMMA s 0,05 molárními % EGDMA .....	54
Graf 17 - Vzorek: PMMA s 0,1 molárními % EGDMA. ....	55
Graf 18 - Vzorek: PMMA s 0,2 molárními % EGDMA .....	55
Graf 19 - srovnávací graf pro vzorky 1 až 4.....	56
Graf 20 - srovnávací graf pro vzorky 5 až 9.....	57
Graf 21 - srovnávací graf pro vzorky 10 až 14.....	58
Graf 22 - srovnávací graf pro vzorky 15 až 18.....	59