



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STAVEBNÍ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

ÚSTAV CHEMIE

INSTITUTE OF CHEMISTRY

**VLIV ETHERŮ CELULÓZY NA REOLOGICKÉ
VLASTNOSTI VÁPNA**

INFLUENCE OF CELLULOSE ETHERS ON RHEOLOGICAL PROPERTIES OF LIME

DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Michaela Hegrová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. MARTIN VYŠVAŘIL, Ph.D.

BRNO 2018



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	N3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Navazující magisterský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3607T020 Stavebně materiálové inženýrství
Pracoviště	Ústav chemie

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student	Bc. Michaela Hegrová
Název	Vliv etherů celulózy na reologické vlastnosti vápna
Vedoucí práce	Mgr. Martin Vyšvařil, Ph.D.
Datum zadání	31. 3. 2017
Datum odevzdání	12. 1. 2018

V Brně dne 31. 3. 2017

doc. Ing. Jitka Malá, Ph.D.
Vedoucí ústavu

prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Děkan Fakulty stavební VUT

PODKLADY A LITERATURA

Cardoso, F.A., John, V.M., Pileggi, R.G., Banfill, P.F.G. Characterisation of rendering mortars by squeeze-flow and rotational rheometry. *Cement and Concrete Research*, 2014, 79–87.

Seabra, M.P., Paiva, H., Labrincha, J.A., Ferreira, V.M. Admixtures effect on fresh state properties of aerial lime based mortars. *Construction and Building Materials*, 2009, 23, 1147–1153.

Bülichen, D., Kainz, J., Plank, J. Working mechanism of methyl hydroxyethyl cellulose (MHEC) as water retention agent. *Cement and Concrete Research*, 2012, 42, 953–959.

Izaguirre, A., Lanás, J., Álvarez, J.I. Characterization of aerial lime-based mortars modified by the addition of two different water-retaining agents, *Cement and Concrete Composites*, 2011, 33, 309–318.

Pacheco-Torgal, F., Ivanov, V., Karak, N., Jonkers, H. *Biopolymers and Biotech Admixtures for Eco-Efficient Construction Materials*, 2016, Duxford: Woodhead Publishing.

ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ

S pomocí uvedené literatury proveďte literární rešerši v oblasti reologie vápenných past a malt. Zaměřte se zejména na ovlivnění reologických vlastností přísadkem vodoretěných přísad na bázi etherů celulózy. Uveďte základní reologické parametry popisující chování stavebních pojiv v čerstvém stavu a metody jejich stanovení.

V experimentální části porovnejte reologické vlastnosti vápenných past a malt s různými druhy etherů celulózy (MC, HEC, HPMC, HEMC, KMC). Ověřte vliv obsahu etheru celulózy na reologické vlastnosti vápenných past i malt při stejném vodním součiniteli. Ke stanovení reologických parametrů použijte rotační a oscilační testy.

Vyhodnoťte reologické vlastnosti vápna s etherem celulózy v závislosti na jejich koncentraci. Zhodnoťte možné použití jednotlivých etherů celulózy k ovlivnění reologických vlastností vápenných malt v praxi.

Výsledky graficky porovnejte a patřičně zhodnoťte. Diplomovou práci zpracujte v rozsahu 60 až 80 stran.

STRUKTURA DIPLOMOVÉ PRÁCE

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

1. Textová část VŠKP zpracovaná podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (povinná součást VŠKP).
2. Přílohy textové části VŠKP zpracované podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (nepovinná součást VŠKP v případě, že přílohy nejsou součástí textové části VŠKP, ale textovou část doplňují).

Mgr. Martin Vyšvařil, Ph.D.
Vedoucí diplomové práce

ABSTRAKT

Předmětem této diplomové práce je studium vlivu etherů celulózy na reologické vlastnosti vápna. Teoretická část se zaměřuje na popis reologických parametrů, měřících technik a zkušebních zařízení používaných při reologickém měření. Dále jsou popsány různé druhy etherů celulózy a jejich vliv na reologické vlastnosti čerstvých stavebních malt. Praktická část se věnuje zkoumání vlivu různých druhů a množství etherů celulózy na vlastnosti čerstvých vápenných past a malt. Výsledky jsou získané z měření na rotačním reometru se speciální geometrií pro stavební materiály. Použitými měřícími metodami byly tokové a oscilační testy. Měřením toku byla stanovována mez toku, viskozita a tokový index. Při oscilačních měřeních byla zjišťována stabilita a tuhost čerstvých hmot. Naměřené výsledky jsou následně vyhodnoceny a porovnány.

KLÍČOVÁ SLOVA

Reologie, rotační reometr, vápno, ether celulózy, mez toku, viskozita, tokový index, kritické napětí, bod toku, komplexní smykový modul, ztrátový faktor

ABSTRACT

The subject of this diploma thesis is a study of the influence of cellulose ethers on the rheological properties of lime. The theoretical part focuses on rheological parameters, techniques and test equipment used in rheology measurements. Various types of cellulose ethers and their influence on the rheological properties of fresh mortars are described. The practical part deals with the study of the influence of different types and quantities of cellulose ethers on the properties of fresh lime pastes and mortars. The results were obtained from measurements on a rotational rheometer with a special geometry for building materials. Measuring methods used were flow and oscillatory tests. Yield stress, viscosity and flow index were determined by the flow measurement. The stability and stiffness of fresh materials were determined during the oscillation measurements. The measured results are then evaluated and compared.

KEYWORDS

Rheology, rotational rheometer, lime, cellulose ether, yield stress, viscosity, rate index, critical strain, flow point, complex shear modulus, loss factor

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE VŠKP

Bc. Michaela Hegrová *Vliv etherů celulózy na reologické vlastnosti vápna*. Brno, 2018. 77 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav chemie. Vedoucí práce Mgr. Martin Vyšvařil, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 9. 1. 2018

Bc. Michaela Hegrová
autor práce

PODĚKOVÁNÍ

Chtěla bych poděkovat panu Mgr. Martinu Vyšvařilovi, PhD., vedoucímu mé diplomové práce, za vedení, zájem, připomínky a čas, který mi v průběhu zpracování práce věnoval.

Obsah

Úvod.....	10
1. Teoretická část	11
1.1. Reologie.....	11
1.2. Newtonské kapaliny	11
1.3. Nenewtonské kapaliny.....	13
1.3.1. Pseudoplastické kapaliny	14
1.3.2. Dilatantní kapaliny	14
1.3.3. Ideálně plastické kapaliny (Binghamovy kapaliny)	15
1.3.4. Skutečné plastické kapaliny	15
1.3.5. Tixotropie a reopexie	16
1.4. Další reologické parametry.....	16
1.4.1. Komplexní modul.....	16
1.4.2. Reologické modely.....	17
1.5. Reologické metody	19
1.5.1. Měření toku látek	19
1.5.2. Oscilační měření.....	19
1.5.3. Techniky creep a recovery	21
1.6. Přístroje pro měření reologických vlastností	22
1.6.1. Rotační reometry	22
1.6.2. Kapilární reometry	24
1.6.3. Pádové reometry.....	24
1.7. Celulóza	25
1.7.1. Etery celulózy.....	26
1.8. Vliv etherů celulózy na reologické vlastnosti vápenných pojiv	28
2. Praktická část	32
2.1. Použité suroviny a zařízení.....	32
2.2. Příprava vzorků.....	33
2.3. Použité metody	34
2.3.1. Měření toku látek	34
2.3.2. Oscilační měření – amplitudová modulace	35
2.3.3. Oscilační měření – frekvenční modulace	36
2.4. Výsledky a diskuze	37

2.4.1.	Měření toku	37
2.4.2.	Oscilační měření – amplitudová modulace	49
2.4.3.	Oscilační měření – frekvenční modulace	59
Závěr.....		69
Seznam použitých zdrojů		71
Seznam použitých zkratk a symbolů		74
Seznam tabulek		75
Seznam obrázků		75

Úvod

Reologie je vědou zabývající se deformací a tokem látek. Každá látka při působení síly podléhá deformaci, a pokud se deformace zvětšuje s dobou působení síly, látka teče. Tento děj je využíván v mnoha oborech a odvětvích. V oblasti medicíny je reologie využívána při výrobě a aplikaci léků, ale také zkoumá reologické vlastnosti krve. V potravinářském průmyslu jsou sledovány tokové změny při přípravě potravin, v kosmetickém průmyslu sleduje vlastnosti při výrobě krémů mýdel nebo zubních past. Důležitou roli hraje také ve stavebnictví, např. při výrobě betonů, polymerů, barev. Pro dosažení požadovaných vlastností je potřeba stanovit reologické charakteristiky látek. K takovému měření jsou využívány reometry a viskozimetry. Tyto moderní přístroje umožňují různé druhy měření s různými typy geometrií pro velkou škálu materiálů.

Tato diplomová práce studuje reologické vlastnosti etherů celulózy. Celulóza je dobře dostupným sacharidem na trhu. Etherifikací celulózy jsou připravovány její ethery, které jsou spolu s jinými polysacharidy obecně označovány jako vodoretenční přísady (anglicky viscosity-enhancing admixtures – VEAs). Jedná se o přísady, které mají schopnost zadržovat vodu, zvyšovat viskozitu, soudržnost a stabilitu čerstvých směsí. Takové zvýšení je nezbytné pro vodostavební betony a samozhutnitelné betony, aby se zabránilo riziku segregace, nadměrnému krvácení a následným problémům s trvanlivostí materiálu. Díky svým schopnostem minimalizovat pohyb vody a jemných částic, zvyšují tyto chemické přísady stabilitu čerstvé směsi, která se může měnit v závislosti na jejich typu a dávkování. Mezi nejrozšířenější přísady zvyšující viskozitu patří přírodní polysacharidy a jejich deriváty (např. welanová guma, xanthanová guma, gellanová guma, deriváty škrobu nebo ethery celulózy, chitosanu a guaru). Méně časté VEAs jsou založeny na jemných anorganických materiálech jako např. koloidní oxid křemičitý. Použití vodoretenčních přísad do stříkaných betonů je užitečné pro zajištění odolnosti proti průhybu při aplikaci silnější vrstvy materiálu a pro umožnění dostatečné tekutosti pro normální čerpatelnost směsi. VEAs jsou komerčně dostupné v práškové podobě nebo dispergované v kapalině, což usnadňuje přesnost dávkování. Vliv etherů na vlastnosti cementových past a malt byl v minulosti zkoumán mnohem více než jejich účinek na vápno.

Cílem diplomové práce je provést rešerši v oblasti reologie stavebních hmot a zaměřit se na působení etherů celulózy vůči reologickým vlastnostem čerstvých stavebních směsí. V experimentální části je úkolem vyhodnotit a porovnat reologické vlastnosti vápenných past a malt s přídavkem derivátu celulózy v závislosti na druhu etheru a použité dávce pomocí tokových a oscilačních metod měření reologie.

1. Teoretická část

1.1. Reologie

Reologie nebo také „fyzika deformací“ byla zavedena jako samostatný vědní obor už v první polovině 20. století. Samotné slovo reologie pochází z řeckých slov rheos (řeka, tok) a logos (věda). Za klíčové postavy této disciplíny se považují izraelský stavební inženýr Markus Reiner a americký chemik Eugene C. Bingham, kteří se inspirovali a reologii spojili s řeckým sloganem „Panta rhei“ – „Všechno teče“. Citát převzali z výroku řeckého filosofa Herakleita „Všechno plyne a nic nesetrvává; všechno se pohybuje a nic nezůstává na místě“ [1]. Zároveň je tento slogan také součástí znaku americké reologické společnosti „The Society of Rheology“, která byla Binghamem založena v roce 1929. Tato společnost už od svého vzniku vydávala časopis „Journal of Rheology“ a zároveň definovala reologii jako nauku o deformaci a toku látek [1, 2].

Reologie je tedy materiálová věda, která se zabývá chováním látek (kapalných i pevných), které jsou schopny téct za daných podmínek. Tato disciplína zkoumá deformační vlastnosti látek, kterou jsou vystaveny působení vnějších sil. Především závislosti deformace a napětí. Tento vztah popisuje Hookův zákon. Grafickou podobou tokových vlastností látek jsou tokové křivky, které vyjadřují vztah mezi smykovým napětím a smykovou rychlostí. Reologické chování látek má důležitý význam v řadě technických operací. Rozlišujeme elastické, viskózní a viskoelastické chování. Pokud vlivem působení vnějších sil dochází k deformaci hmoty, která se po ukončení namáhání vrátí do původního stavu, mluvíme o elastickém chování. Energie potřebná k deformaci je uložena a po relaxaci látky se uvolní. Elastické chování je vykazováno především tuhými látkami. Viskózní chování je takové, pokud účinkem vnějších sil hmota teče a po odstranění napětí deformace přetrvává, látka se nevrací do výchozího stavu. Vynaložená energie je rozptýlena ve formě tepla. Toto chování je typické pro jednoduché kapaliny. Mezi elastickým a viskózním chováním se nachází chování viskoelastické, které je závislé na době, po kterou dochází k namáhání vnějšími silami. Reologie je rozčleněna na mikrореologii, která zkoumá přetvárné vlastnosti dílčích částí hmoty a makrореologii, jež se zabývá přetvárnými vlastnostmi hmoty z celkového hlediska [3].

Kapaliny dělíme nejen na reálné a ideální, ale také na newtonské a nenewtonské, jestli jsou v souladu s Newtonovým zákonem. U newtonských látek je viskozita při dané teplotě a tlaku fyzikální konstantou. Naopak u nenewtonských kapalin, které jsou reologicky složitější, viskozita není fyzikální konstantou [1, 4].

1.2. Newtonské kapaliny

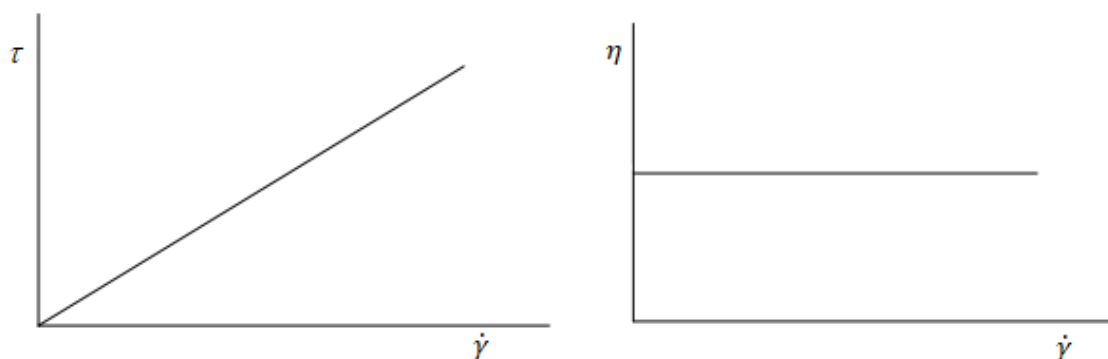
Newtonské kapaliny jsou látky, jejichž reologické chování lze popsat Newtonovým zákonem viskozity (rovnice 1), např. voda.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}; \quad (1)$$

kde η je dynamická viskozita [Pa·s], τ - smykové napětí [Pa] a $\dot{\gamma}$ je smyková rychlost [s⁻¹].

Dynamická viskozita charakterizuje vnitřní tření newtonské tekutiny a má jednotku Pa·s. V minulosti bylo značení udáváno v poisech [P] nebo centipoisech [cP], kdy 1 Pa·s = 10 P. Tato látková charakteristika je závislá na teplotě a tlaku. U kapalných látek viskozita klesá s teplotou, naopak u plynných látek s teplotou roste. Převrácenou hodnotou dynamické viskozity je fluidita φ neboli tekutost (rovnice 2) [4, 5].

$$\varphi = \frac{1}{\eta} \quad (2)$$



Obrázek 1 Toková křivka (vlevo) a viskozitní křivka (vpravo) newtonských kapalin

Tabulka 1 Hodnoty viskozity při teplotě 20 °C [5]

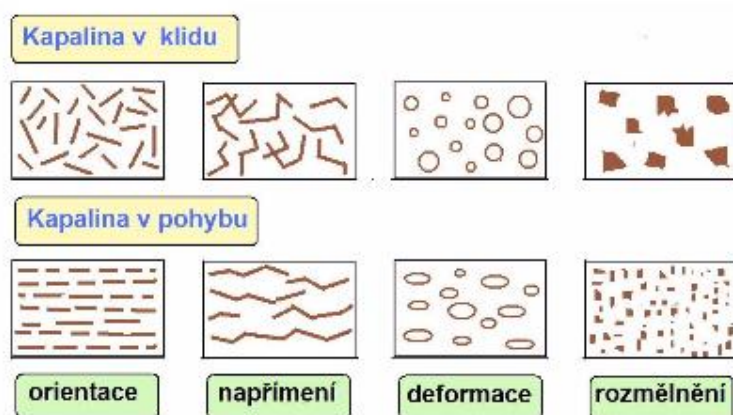
Materiál	Viskozita [mPa·s]
Benzín	0,65
Voda	1,0
Rtuť	1,5
Grepový džus	2-5
Krev (při 37 °C)	4-25
Smetana do kávy	10
Med	10 ⁴
Taveniny polymerů	10 ³ -10 ⁶
Asfalt	10 ⁸
Sklo	10 ²³

Další viskozita, která se u newtonských kapalin vyskytuje, je viskozita kinematická. Kinematická viskozita ν je vyjádřena podílem dynamické viskozity η a hustoty kapaliny ρ (rovnice 3). Tato viskozita je dnes udávána v m²·s⁻¹ a využívá se např. při popisu hydrodynamiky kapalin. Dříve se používala také jednotka stok [St], kdy 1 St = 10⁻⁴ m²·s⁻¹ [4].

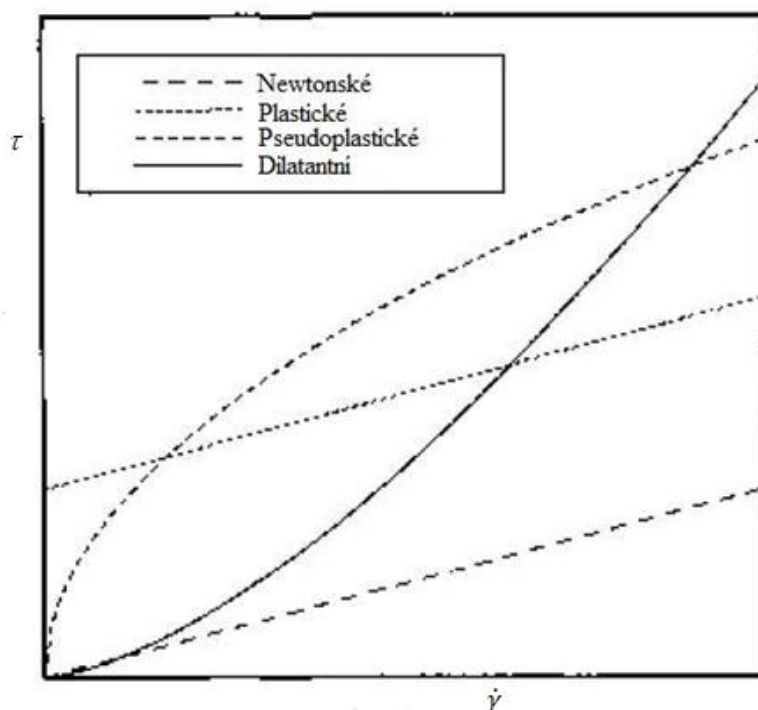
$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (3)$$

1.3. Nenewtonské kapaliny

Nenewtonské kapaliny jsou takové látky, které se neřídí Newtonovým zákonem viskozity. Pro nenewtonské kapaliny platí rovnice totožná s Newtonovým zákonem (rovnice 1), kde η je tzv. zdánlivá viskozita, která je závislá na tečném napětí nebo rychlosti deformace. Nenewtonské chování také nastává, pokud při proudění kapaliny dojde v důsledku toku ke změně vnitřní struktury (obrázek 2). Nenewtonské kapaliny se podle tokového chování dělí na pseudoplastické, dilatantní a plastické kapaliny (obrázek 3).



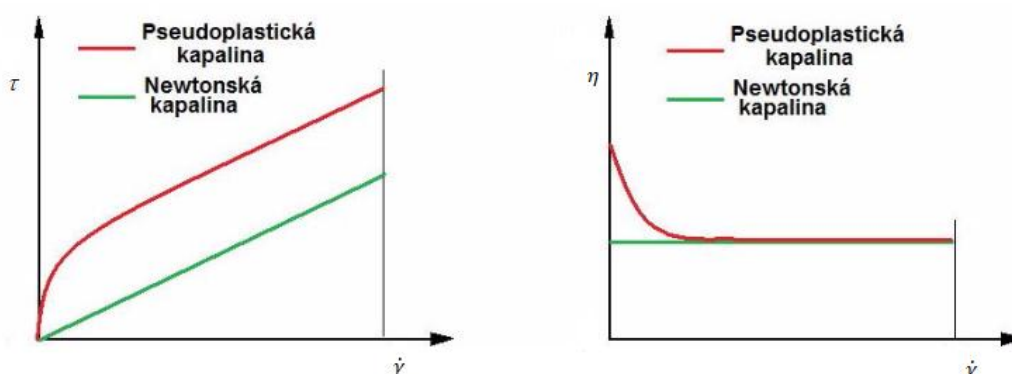
Obrázek 2 Vliv toku na uspořádání částic u nenewtonských kapalin [6]



Obrázek 3 Rozdělení kapalin podle tokového chování [7]

1.3.1. Pseudoplastické kapaliny

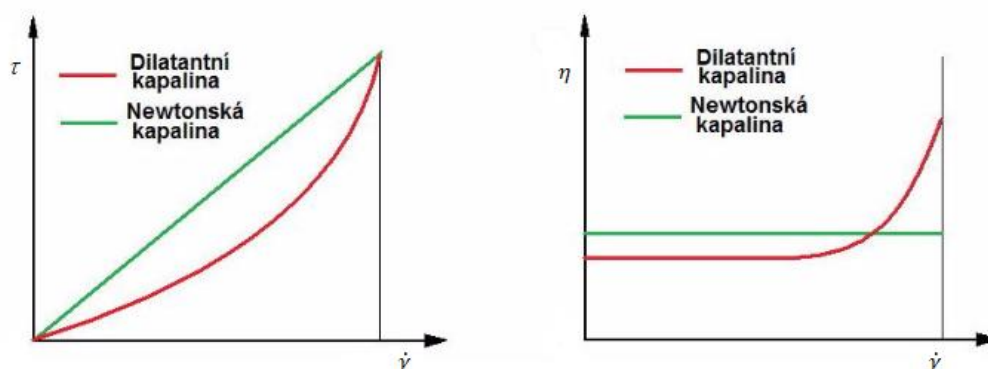
Pseudoplastické látky jsou charakterizovány poklesem zdánlivé viskozity s rostoucím gradientem smykové rychlosti. Při jakémkoliv napětí tečou, proto nevykazují žádnou mez toku. To je důvodem, proč toková křivka prochází počátkem, stejně jako je tomu u látek newtonských (obrázek 4). Mezi pseudoplastické kapaliny spadají např. některé koloidní roztoky, suspenze nesouměrných částic, roztoky a taveniny vysokomolekulárních polymerů, roztoky mýdel, barvy, latexy, kaučuky, mazadla a kaly [6, 8].



Obrázek 4 Toková křivka (vlevo) a viskozitní křivka (vpravo) pseudoplastických kapalin [6]

1.3.2. Dilatantní kapaliny

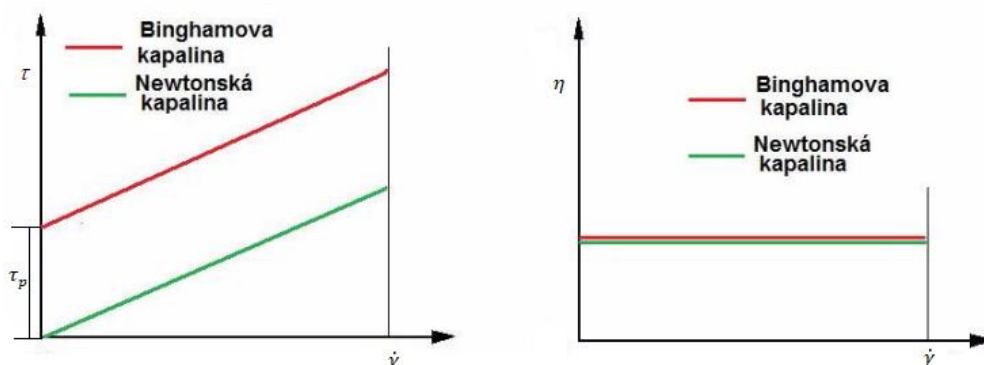
U dilatantních látek zdánlivá viskozita roste se zvyšující se smykovou rychlostí. Tyto kapaliny mají rovněž nulovou mez toku jako kapaliny pseudoplastické (obrázek 5). Kapalina se chová jako mazivo mezi částicemi, pokud je smyková rychlost nízká. Naopak pokud je gradient smykové rychlosti vysoký, suspenze se lehce rozšíří – dilatuje. Mezi dilatantní tekutiny se řadí např. rozpouštědla barev, nátěrové barvy, beton, škrobové mazy, některé roztoky polymerů, arabská guma nebo med [6, 8].



Obrázek 5 Toková křivka (vlevo) a viskozitní křivka (vpravo) dilatantních kapalin [6]

1.3.3. Ideálně plastické kapaliny (Binghamovy kapaliny)

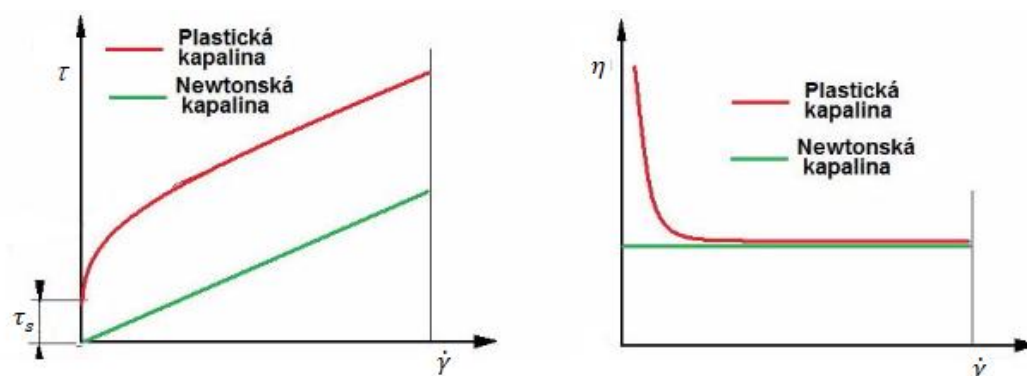
Binghamovy kapaliny jsou v klidném stavu charakteristické trojrozměrnou strukturou, která je svojí tuhostí schopna odolávat napětí, které je menší než tzv. počáteční smykové napětí τ_p . Toto napětí je nazýváno jako dynamická mez toku. Po dosažení dynamické meze toku se původní struktura rozpadá a látka se chová jako newtonská kapalina. Jako plastické kapaliny jsou označovány např. plastické gely, koncentrované kašovitě suspenze, průmyslové a odpadní kaly, pasty nebo olejové barvy [6].



Obrázek 6 Toková křivka (vlevo) a viskozitní křivka (vpravo) ideálně plastických kapalin [6]

1.3.4. Skutečné plastické kapaliny

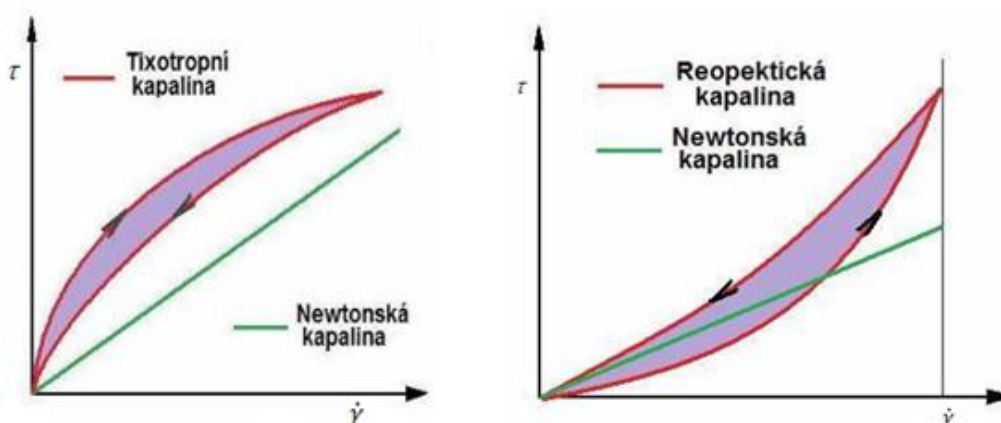
Skutečné plastické kapaliny mají v klidovém stavu trojrozměrnou strukturu, která má schopnost odolávat napětí, které je menší než napětí na mezi deformace τ_s . Toto napětí se nazývá počáteční napětí nebo také statická mez toku. Při získání počátečního napětí je struktura rozrušena a kapalina teče jako newtonská kapalina [6]. Při malých smykových rychlostech se stává, že přímka není lineární, protože skutečné napětí na mezi deformace τ_s je menší než u ideální kapaliny.



Obrázek 7 Toková křivka (vlevo) a viskozitní křivka (vpravo) skutečných plastických kapalin [6]

1.3.5. Tixotropie a reopexie

Vlivem deformace dochází u nenewtonských látek ke změně struktury, to má vliv na makroskopické chování tekutiny. Tixotropní kapaliny jsou takové, kdy zdánlivá viskozita klesá v čase při konstantním tečném napětí. Tixotropní systém vykazují plastické a pseudoplastické kapaliny. Naopak pokud zdánlivá viskozita roste v čase, označujeme kapaliny jako reopektické (obrázek 8). Reopektický systém se objevuje u dilatantních kapalin. Pokud jsou kapaliny (platí pro látky tixotropní i reopektické) v klidovém stavu, dochází k obnovení zdánlivé hustoty do původního stavu. Viskozita se do původního stavu nemusí úplně vrátit, pokud v kapalině došlo díky deformaci k mechanickému poškození molekul [5, 9].



Obrázek 8 Závislost smykového napětí na smykové rychlosti pro tixotropní tekutinu (vlevo) a reopektickou tekutinu (vpravo) [6]

1.4. Další reologické parametry

V reologii se nesleduje pouze viskozita, mez toku, smyková deformace, ale také parametry, které jsou vyhodnoceny na základě oscilačního měření, kterými jsou např. komplexní modul, elastický modul, ztrátový modul aj.

1.4.1. Komplexní modul

Komplexní modul G^* popisuje spolu s fázovým úhlem δ viskózní a elastické chování pojiv. Modul vyjadřuje tuhost materiálu – čím je komplexní modul vyšší, tím je materiál tužší. Komplexní modul lze vyjádřit podílem smykového napětí τ [Pa] a smykové deformace γ [-] (rovnice 4).

$$G^* = \frac{\tau}{\gamma} \quad (4)$$

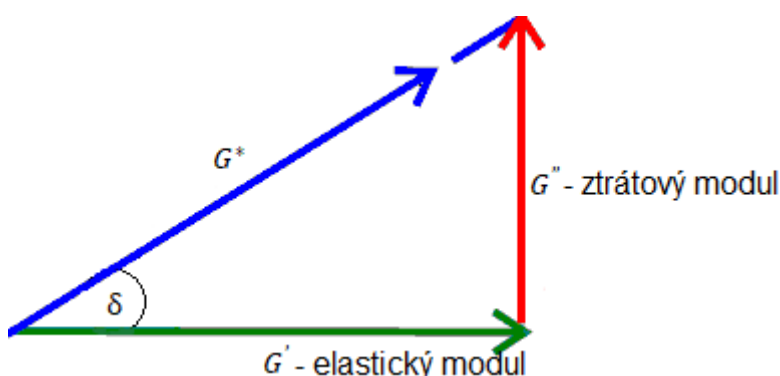
Komplexní modul se skládá ze složky elastické a složky viskózní (rovnice 5). Elastický modul G' se označuje jako reálná složka komplexního modulu, která je vratná. Vyjadřuje pevnost a hustotu mikrostruktury tvořící daný materiál. Viskózní část G'' je nevratná a známá

pod pojmem ztrátový (imaginární) modul, reprezentuje viskózní chování materiálu. Veličiny G^* a δ jsou závislé na frekvenci a teplotě. Materiály mají odlišné fázové úhly v závislosti na charakteru látky. Pokud jsou hodnoty komplexního modulu vysoké a fázový úhel je roven 0° , materiál se chová jako pevná látka. Pokud jsou hodnoty komplexního modulu nízké a fázový úhel je 90° , jedná se o kapalinu. Látky, které se chovají jako viskoelastické, mají ztrátový faktor ($\tan(\delta)$) roven 1. Pro ztrátový faktor (rovnice 6) menší než 1 platí, že látka se chová jako elastická. Viskózní chování nastává, pokud ztrátový úhel má hodnotu větší než 1.

$$G^* = G' + i \cdot G''; \quad (5)$$

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'}; \quad (6)$$

kde G' je elastický modul [Pa], G'' je ztrátový modul [Pa], $\tan(\delta)$ je ztrátový faktor a i je imaginární jednotka [10, 11].



Obrázek 9 Zobrazení složek komplexního modulu [11]

1.4.2. Reologické modely

Tokové křivky mohou být vyhodnoceny matematicky pomocí reologických vztahů. Těchto matematických modelů existuje mnoho, kdy většina vychází ze základní Newtonovy rovnice (rovnice 1).

Nejjednodušším modelem je Binghamův model (rovnice 7), který popisuje plastické chování kapalin.

$$\tau = \tau_0 + \eta_{pt} \cdot \dot{\gamma}; \quad (7)$$

kde τ je smykové napětí, τ_0 je mez toku, η_{pt} je plastická viskozita a $\dot{\gamma}$ je smyková rychlost. Pseudoplastické chování je znázorněno modelem mocninným (rovnice 8).

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n; \quad (8)$$

kde K je koeficient konzistence (někdy označován také jako index konzistence), $\dot{\gamma}$ je smyková rychlost a n je tokový index.

Kombinaci Binghamova modelu a mocninného modelu znázorňuje model Herschel-Bulkley (rovnice 9). Na rozdíl od Binghamova modelu obsahuje mocninný index, podle kterého lze určit, zda se jedná o pseudoplastickou ($n < 1$) či dilatantní ($n > 1$) kapalinu.

$$\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n; \quad (9)$$

kde τ_0 je mez toku, K je koeficient konzistence, $\dot{\gamma}$ je smyková rychlost a n je tokový index. Dalším modelem pro vyjádření pseudoplastického chování je Crossova rovnice (rovnice 10), která je změněna na mocninný model při platnosti podmínky pro viskozitu $\eta_0 < \eta$, $\eta < \eta_\infty$. Pokud je splněna podmínka $\eta_0 < \eta$ a $m = 1$ je rovnice omezena na Binghamův model.

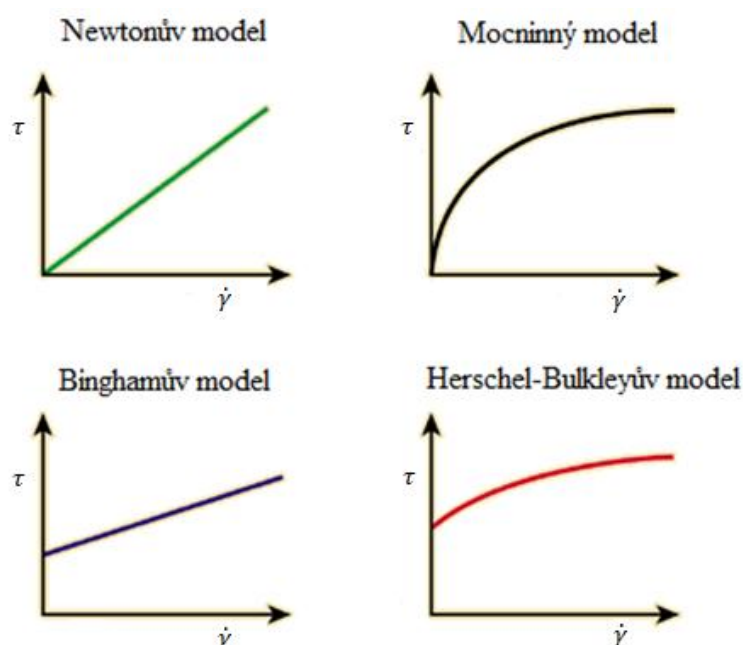
$$\frac{\eta_0 - \eta}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + (K \cdot \dot{\gamma})^m}; \quad (10)$$

kde η_0 je viskozita kapalného prostředí, η_∞ je viskozita při smykové rychlosti $= \infty$, K je časová konstanta závislá na době odležení, m je bezrozměrný exponent a $\dot{\gamma}$ je smyková rychlost.

Dalším vztahem je Eyringův poloempirický model (rovnice 11), který má dva konstantní parametry a je odvozen z Eyringovi kinetické teorie.

$$\tau = \alpha \cdot \sinh^{-1}(b \cdot \dot{\gamma}); \quad (11)$$

kde α a b jsou konstanty, $\sinh$ je hyperbolický sinus a $\dot{\gamma}$ je smyková rychlost [7, 12].



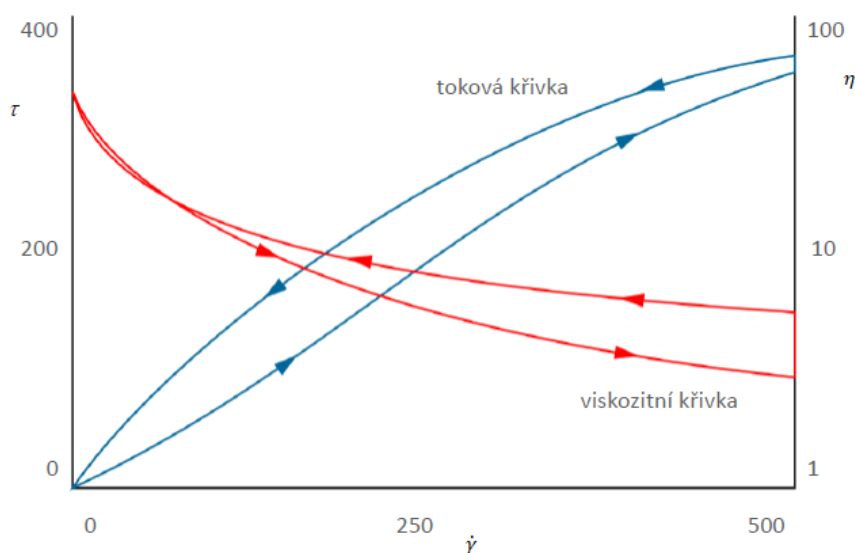
Obrázek 10 Grafické zobrazení vybraných reologických modelů [13]

1.5. Reologické metody

Rotační reometry umožňují provádět různé měřicí postupy. Metody, které poskytují informace o elastickém chování viskoelastických kapalin, se označují jako statické. Do statických metod řadíme techniku měření toku. Další reologické metody jsou nazývány jako dynamické. Dynamické metody jsou určeny pro elastické, viskoelastické i viskózní látky. Mezi dynamické měřicí metody patří např. oscilace, creep test nebo recovery test [5].

1.5.1. Měření toku látek

Podstatou měření toku je zjišťování smykového napětí vyvolaného v měřeném materiálu danou smykovou rychlostí. Pomocí měření toku můžeme zjistit např. mez toku nebo viskozitu měřené látky. Měření probíhá při nízkých smykových rychlostech. Dochází k postupnému zvyšování smykové rychlosti z klidového stavu na požadovanou (maximální) rychlost a následnému snižování smykové rychlosti opět do klidového režimu. Výsledkem měření je toková nebo viskozitní křivka (obrázek 11) [5].

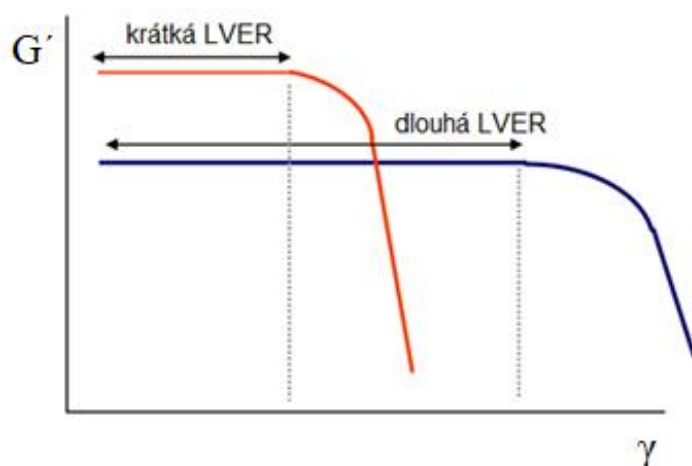


Obrázek 11 Grafické zobrazení tokové a viskozitní křivky [14]

1.5.2. Oscilační měření

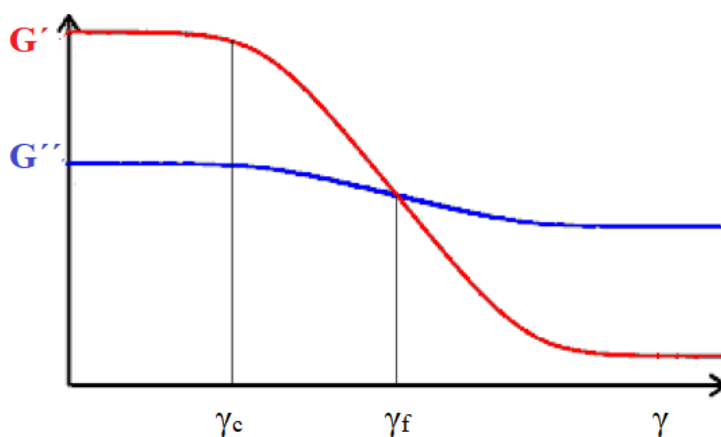
Oscilační měření pomocí rotačních reometrů má obvykle sinusoidní průběh. Sledovanými parametry při oscilaci jsou maximální amplituda smykového napětí a deformace, frekvence, čas a teplota.

Amplitudové měření patří mezi nedestruktivní zkoušení, kdy je zjišťována délka lineární viskoelastické oblasti, označována LVER. V rozmezí LVER se zjišťují hodnoty elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' , které jsou nezávislé na smykovém napětí a deformaci. Tento druh měření nám podává informaci o stabilitě produktu. Čím delší je LVER, tím je látka stabilnější, nedochází u ní k porušení vnitřní struktury materiálu (obrázek 12) [10, 15].



Obrázek 12 Znáznornění vyhodnocení LVER [10]

Při amplitudovém měření je sledována smyková deformace na konci LVER. Při malých amplitudách, kdy jsou hodnoty smykové deformace nízké ($< 1\%$), zůstávají částice v těsném kontaktu a jsou schopné navrátit se do původního stavu. Mikrostruktura není narušena a látka vykazuje elastické chování. Při větších amplitudách jsou částice od sebe odděleny a látka se chová jako kapalina. Elastický modul je nezávislý na amplitudě deformace až do tzv. kritické hodnoty smykové deformace γ_c , poté při vyšších hodnotách smykové deformace dochází k jeho snižování. Hodnoty ztrátového modulu jsou nižší než hodnoty elastického modulu, což charakterizuje pevnou látku. Hodnoty kritické deformace jsou obvykle u cementových past nízké, přibližně $10^{-4}\%$. V bodě kritické smykové deformace se pevná látka mění v gel. Stav, kdy jsou hodnoty elastického a ztrátového modulu totožné $G' = G''$ je nazýván jako bod toku. Po překročení tohoto bodu $G'' > G'$ se z gelové látky stává látka kapalná [7].

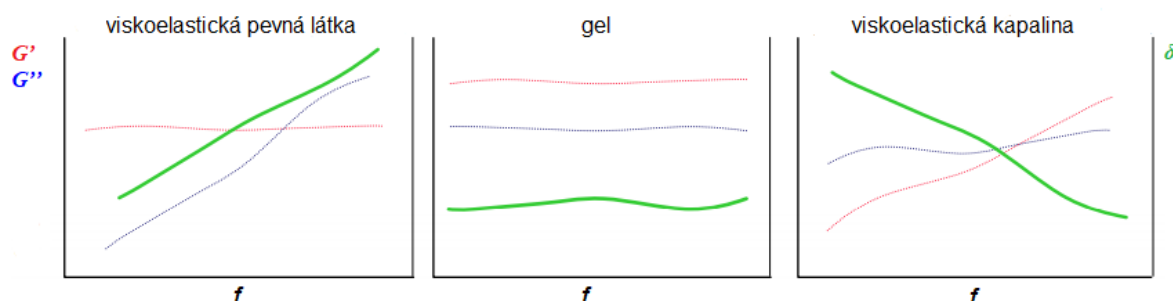


Obrázek 13 Znáznornění kritické smykové deformace γ_c a smykové deformace v bodě toku γ_f

Další druh oscilačního měření je frekvenční modulace. Princip spočívá ve změně frekvence při konstantním smykovém napětí nebo deformaci. Používá se pro stanovení struktury materiálu nebo určení vlastností vzorku, který nemůže být měřen ve smyku. Metoda je schopna klasifikovat materiály na viskoelastické pevné látky, gely a viskoelastické kapalně látky.

Výsledné chování je zjištěno z fázového úhlu:

- viskoelastické pevné látky: fázový úhel $\delta = 0^\circ$ při frekvenci $f = 0$ Hz;
- viskoelastické kapaliny: fázový úhel $\delta = 90^\circ$ při frekvenci $f = 0$ Hz;
- gely: fázový úhel δ není závislý na frekvenci [10, 15].



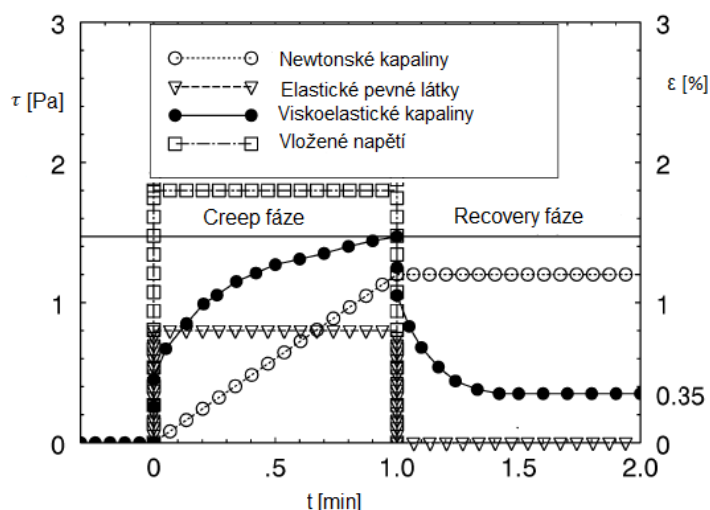
Obrázek 14 Klasifikace materiálu pomocí frekvenčního měření [10]

Teplotní měření sleduje změnu reologických parametrů při měnící se teplotě za současného konstantního smykového napětí nebo deformaci a frekvenci. Pomocí tohoto měření můžeme stanovit vlastnosti materiálu jako např. teplotu skelného přechodu, teplotu měknutí a teplotu tání [15].

Časové měření je důležité u disperzí a polymerů, které mohou změnit svoji strukturu v čase. Oscilační čas poskytuje informace o tom, jak se materiál mění v závislosti na čase, při konstantní amplitudě, deformaci, frekvenci a teplotě. Použitím této metody lze zjistit např. informace o odpařování, usazování, vytvrzování nebo tuhnutí materiálu [16].

1.5.3. Techniky creep a recovery

Jedná o nedestruktivní metody, které rozlišují elastické a viskózní vlastnosti. Metoda creep měří deformaci látek při působení smykového napětí a recovery test při odstranění smykového napětí. Z výsledných hodnot deformace ε a napětí τ je stanovena pružnost materiálu. Oba tyto testy jsou závislé na čase [5, 15].



Obrázek 15 Creep a recovery test u různých druhů látek [5]

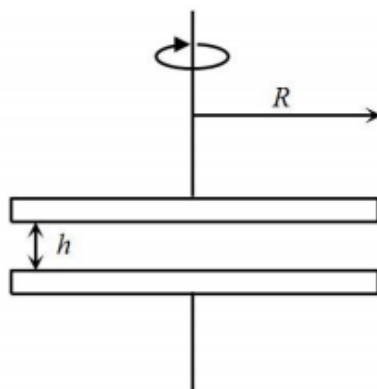
1.6. Přístroje pro měření reologických vlastností

Reologické vlastnosti se dají určit mnoha přístroji, nejčastěji používané jsou viskozimetry a reometry. Viskozimetry udávají pouze viskozitu, kdežto reometry vyhodnocují i jiné reologické parametry. Rozlišujeme několik druhů reometrů. Mezi nejznámější patří reometry rotační, kapilární a pádové.

1.6.1. Rotační reometry

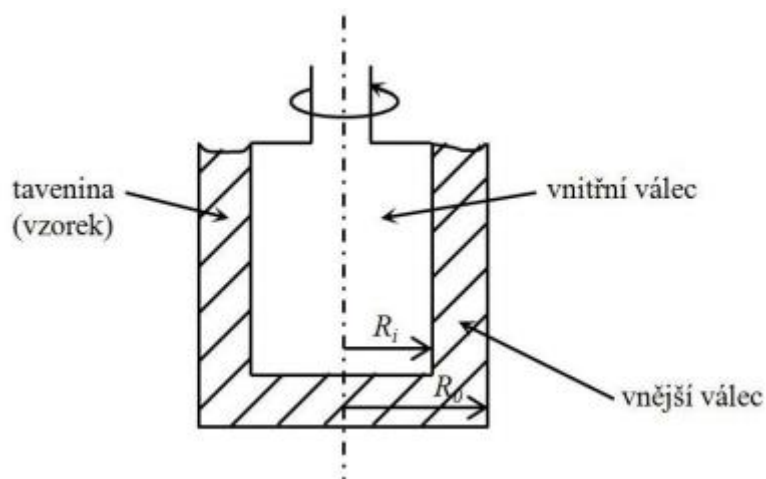
Rotační reometry jsou jedny z nejpoužívanějších měřících zařízení v reologii. Pomocí těchto reometrů můžeme určit hodnoty smykového napětí, smykové rychlosti, viskozity nebo komplexních modulů. Jsou využívány pro měření při malých smykových rychlostech, tj. 10^{-2} – 10^2 s^{-1} . Zařízení se skládá z geometrie o dvou měřících plochách. Pohyblivá část se nazývá rotor, nepohyblivá část se označuje jako stator. První rotační reometr byl sestaven na konci 19. století francouzským vědcem Mauricem Couettem, který sestavil rotační reometr s geometrií válec-válec. V dnešní době jsou nejvíce používané systémy deska-deska, válec-válec a kužel-deska. Zvolení měřící geometrie závisí na materiálu, který je měřen a jakou zkouškou je vzorek hodnocen.

Geometrie deska-deska je složena ze dvou desek (obrázek 16), mezi které se vloží zkoušený vzorek. Tento systém je vyhovující pro středně viskózní a nehomogenní látky. Tato geometrie se často používá pro oscilační měření [14, 17].



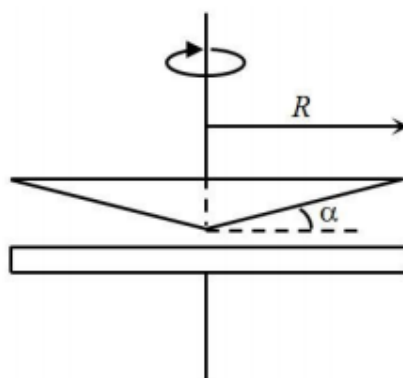
Obrázek 16 Geometrie typu deska-deska [18]
(R – poloměr desek, h – vzdálenost mezi deskami)

Geometrie typu válec-válec se skládá ze dvou válců – vnitřního a vnějšího (obrázek 17). Vnější válec zůstává v klidu a vnitřní válec se pohybuje. Systém válec-válec je vhodný pro nízkoviskózní kapaliny [14, 16].



Obrázek 17 Geometrie typu válec-válec [18]
(R_i – poloměr vnitřního válce, R_o – poloměr vnějšího válce)

Pro viskózní a homogenní materiály je optimální geometrie typu kužel-deska. Systém se skládá z kužele a desky (obrázek 18), mezi kterými by měl být optimálně úhel $0,5^\circ$ – 4° [14, 17].

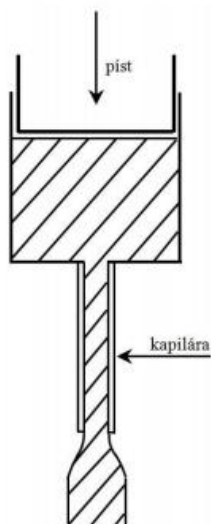


Obrázek 18 Geometrie typu kužel-deska [18]
(R – poloměr kužele, α – úhel mezi kuželem a deskou)

Další možnou měřicí geometrií je tzv. cela pro stavební materiály. Tato geometrie umožňuje měřit pasty i malty s velikostí částic do 5 mm. Pomocí cely pro stavení materiály je možné testovat různé druhy vzorků stavebních materiálů, ale také potravin. Systém se skládá ze speciálního míchadla (rotor), válce většího průměru (stator) a vyjímatelné klece, která brání prokluzu stěn. Štěrbínová klec dále slouží pro jednodušší údržbu geometrie. Teplotu lze přesně řídit a kontrolovat pomocí Paltierova válce. Geometrie je odolná vůči abrazivním materiálům a umožňuje provádět oscilační měření i měření toku látek. Nevýhodou cely pro stavební materiály je méně snadný způsob čištění maltových směsí [19].

1.6.2. Kapilární reometry

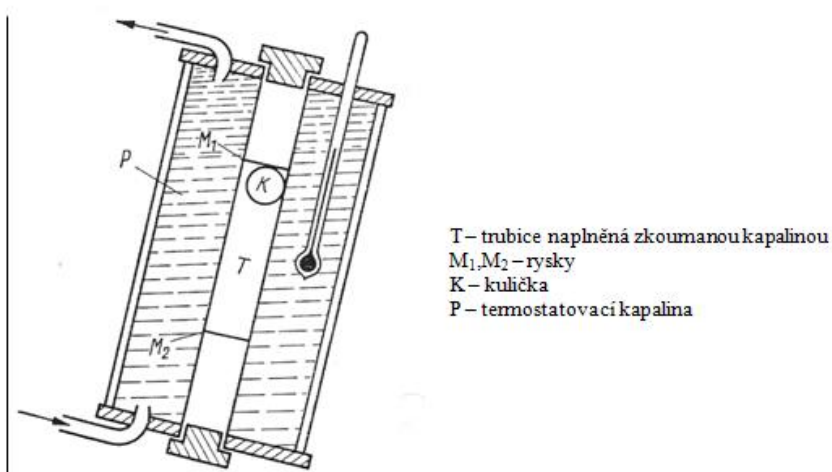
Kapilární reometry (obrázek 19) se používají pro měření při středních až vysokých smykových rychlostech, tj. $10\text{-}10^3\text{ s}^{-1}$. Reometr slouží k určení indexu toku taveniny, který závisí na množství kapaliny, která projde kapilárou za 10 minut. Index toku bývá obvykle uváděn výrobcem [14, 17].



Obrázek 19 Kapilární reometr [18]

1.6.3. Pádové reometry

Pádové reometry, někdy označované jako tělískové, fungují na principu sledování rychlosti tělesa, které padá kapalinou. Mezi tento typ měřících přístrojů je řazen např. Höpplerův kuličkový viskozimetr (obrázek 20). U Höpplerova kuličkového viskozimetru je měřen čas, za který projde kulička naplněnou trubicí o sklonu 10° [20].



Obrázek 20 Höpplerův kuličkový viskozimetr [20]

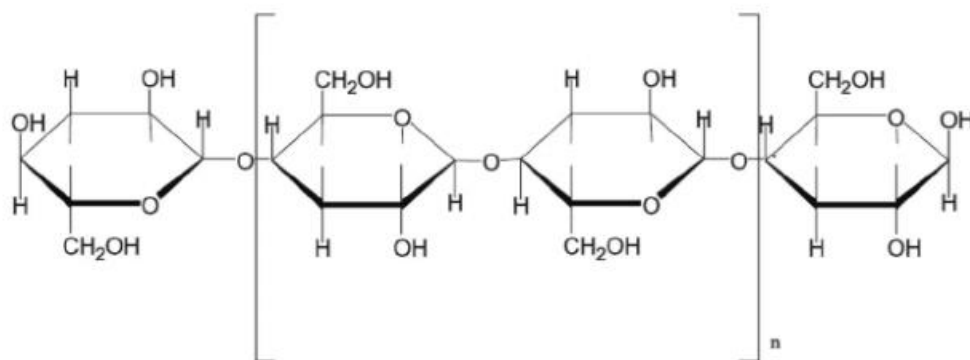
Tabulka 2 Zhodnocení vybraných reometrů [14]

Typ přístroje	Výhody	Nevýhody
Rotační reometry s geometrií deska-deska	• Nastavení štěrbin • Snadná údržba • Malé množství vzorku • Velikost částic	• Nepřesné dávkování • Nesjednocená smyková rychlost • Turbulence při větší tloušťce štěrbin
Rotační reometry s geometrií válec-válec	• Snadné plnění • Cena	• Údržba • Setrvačnost
Rotační reometry s geometrií kužel-deska	• Údržba • Malé množství vzorku • Cena	• Nevhodné pro nízkoviskózní kapaliny • Nepřesnost dávkování
Kapilární reometry	• Přesnost měření • Cena • Možnost kalibrace • Absolutní měření pro newtonské tekutiny	• Údržba • Doba měření • Relativní měření pro nenewtonské tekutiny
Pádové reometry	• Přesné měření absolutních viskozit u newtonských tekutin • Široký rozsah viskozit	• Údržba • Vzorky známé hustoty • Relativní měření pro nenewtonské tekutiny

1.7. Celulóza

Celulóza je vysokomolekulární látka, kterou řadíme mezi polysacharidy. Její makromolekuly jsou tvořeny z β -glukózových jednotek lineárně spojených v polohách 1 $\rightarrow$ 4. Je základní stavební jednotkou rostlinných buněčných stěn a nejvíce rozšířeným biopolymerem na zemském povrchu. Předními vlastnostmi celulózy jsou pevnost, netoxičita, bezbarvost a jedná se o polymer bez zápachu. Není termoplastický a je netavitelný a nerozpustný v běžných rozpouštědlech. Chemickými reakcemi můžeme z nerozpustné celulózy vytvořit rozpustnou tzv. regenerovanou celulózu. Regenerovaná celulóza má stejné chemické složení jako celulóza přírodní, ale má odlišný polymerační stupeň a nadmolekulární stavbu. Do této skupiny patří např. papír s malým obsahem klihu (vulkánfibr) nebo dnes už vzácný a drahý pergamenový papír. Celulóza je využívána především jako stavební materiál ve formě dřeva, ale také jako zdroj textilních vláken (bavlna nebo len), celulózových vláken, papíru a lepenky. Její uplatnění je nejen v odvětví průmyslu, ale také v řadě domácností.

Velký význam mají deriváty celulózy, a to jako vstřikovací a vytlačovací hmoty pro tvorbu folií a nátěrů. Deriváty celulózy patří mezi nejstarší technicky používané polymery. Kvůli náročné výrobě je cena těchto derivátů vyšší než cena jiných polymerů, např. PVC. Mezi další vlastnosti patří dobrá barvitelnost, soudržnost s kovy, samoleštitelnost, houževnatost a nízký elektrický náboj. Významné a často používané deriváty celulózy obvykle patří mezi estery celulózy nebo ethery celulózy [21, 22].

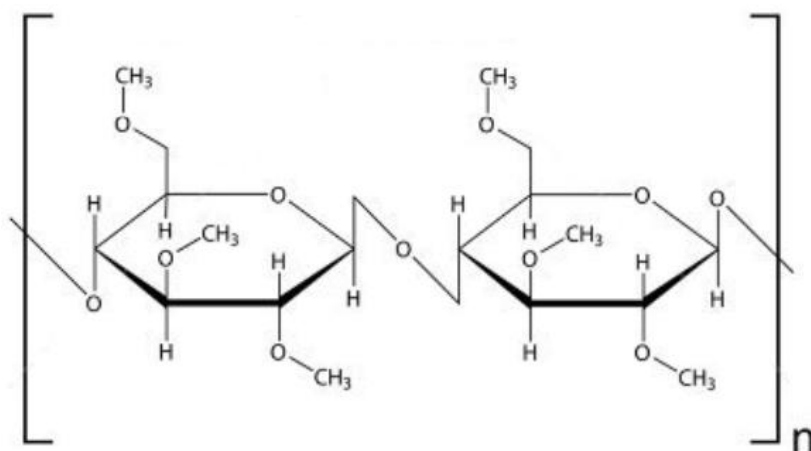


Obrázek 21 Makromolekula celulózy [23]

1.7.1. Ethers celulózy

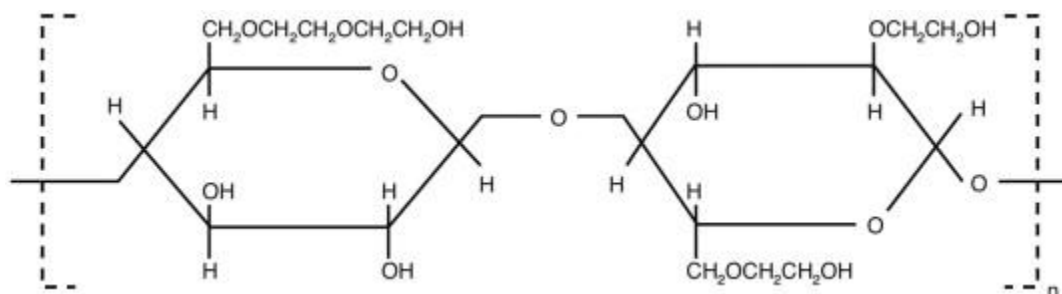
Ethers celulózy (anglicky cellulose ethers – CE) jsou deriváty celulózy, které vznikají etherifikací celulózy. Upravují zpracovatelnost a konzistenci, zpomalují tuhnutí, zlepšují přídržnost k podkladu, ale především zadržují vodu. Na rozdíl od celulózy jsou rozpustné ve vodě. Ethers celulózy se využívají především při výrobě zahušťovadel a lepidel. Ethers jsou dodávány v práškové podobě a většinou bývají modifikovány jinými příměsemi, které upravují jejich vlastnosti. Nejčastěji užívané ethers celulózy jsou hydroxyethylcelulóza (HEC), hydroxypropylmethylcelulóza (HPMC) a hydroxyethylmethylcelulóza (HEMC) [21, 23, 24].

MC neboli methylcelulóza je používána v oblastech textilu, papíru, potravin, farmaceutického, stavebního i malířského průmyslu. Komerční methylcelulóza je připravena etherifikací methylchloridu v souladu s principem Williamsonovy etherické syntézy, tzn. nukleofilní substitucí. Distribuce methylových substituentů podél celulóзовé řetězce má vliv na výslednou rozpustnost a viskozitu produktu. MC je špatně rozpustná ve většině organických rozpouštědel a zpomaluje usazování suspenze. Dále se vyznačuje dobrou rozpustností ve studené vodě, nízkou lepivostí a vyššími pevnostmi. [25, 26, 27].



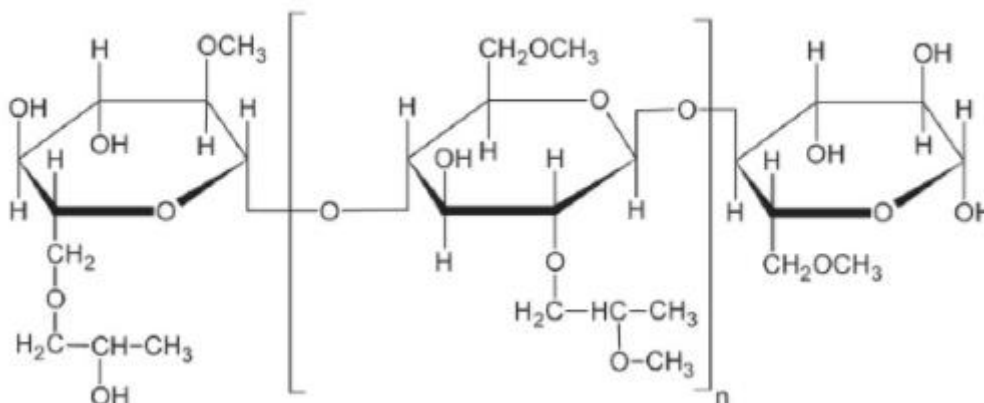
Obrázek 22 Strukturní vzorec MC [28]

Hydroxyethylcelulóza (HEC) je neionogenní derivát celulózy, který má podobu bílého prášku připraveného z alkalické celulózy a etylenoxidu. HEC je ve vodě rozpustná, zvyšuje viskozitu, zadržuje vodu, vytváří filmy. Hydroxyethylcelulóza je nerozpustná ve většině organických rozpouštědel. Používá se především jako zahušťovací činidlo, stabilizátor, dále pro výrobu kosmetických přípravků, latexových barev a nátěrů. Uplatnění má také v zemědělství při výrobě pesticidů. [27].



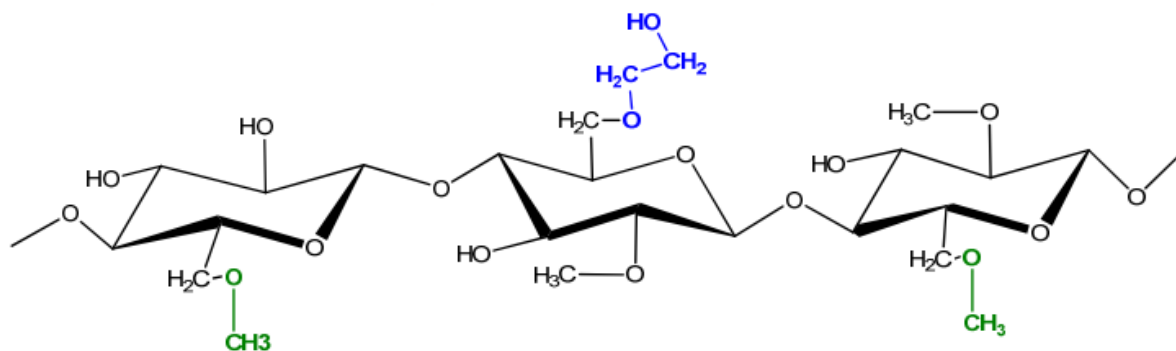
Obrázek 23 Strukturní vzorec HEC [29]

Hydroxypropylmethylcelulóza (HPMC) je bílý až slabě nažloutlý prášek. HPMC vzniká úpravou MC o propylenglykoetherové skupiny, které jsou vázány na anhydroglukózové jednotky. HPMC se využívá např. jako zahušťovadlo, stabilizátor, pěnidlo nebo ve farmacii při výrobě potahových tablet. Ve srovnání s MC vykazuje větší čistotu a méně nerozpuštěných vláken. HPMC má schopnost zabránit shluku částic, čímž se zamezí tvorbě sedimentů [27].



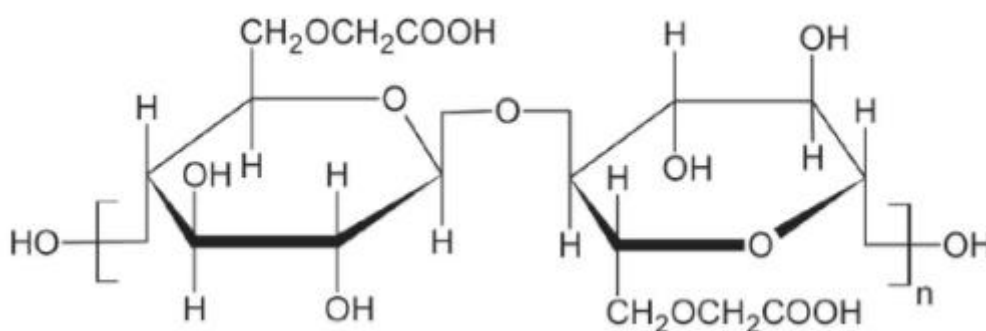
Obrázek 24 Strukturní vzorec HPMC [30]

Dalším používaným derivátem celulózy je hydroxyethylmethylcelulóza, zkráceně HEMC. HEMC je téměř nerozpustná v horké vodě, acetonu, ethanolu a toluenu. Naopak je rozpustná ve studené vodě a roztocích např. ethanolu s vodou nebo alkoholu s vodou. Polárnější povaha hydroxyethylové skupiny umožňuje vznik tuššího gelu, než je možné u HPMC. Ve srovnání s MC má větší schopnost zadržovat vodu. HEMC může být využívána pro výrobu latexových barev na bázi vody, do tiskařských barev nebo zahušťovadlo. [31].



Obrázek 25 Strukturní vzorec HEMC [32]

Karboxymethylcelulóza (KMC) je ether celulózy, který vzniká reakcí kyseliny monochloroctové na alkaliceleulózu. KMC je stejně jako předchozí celulózy rozpustná ve vodě. Rozpustnost je závislá na stupni substituce, který je u KMC v intervalu od 0,6 do 0,95. Dále je využívána jako zahušťovadlo či stabilizátor nebo při těžbě ropy jako součást vrtné směsi [27, 33].



Obrázek 26 Strukturní vzorec KMC [30]

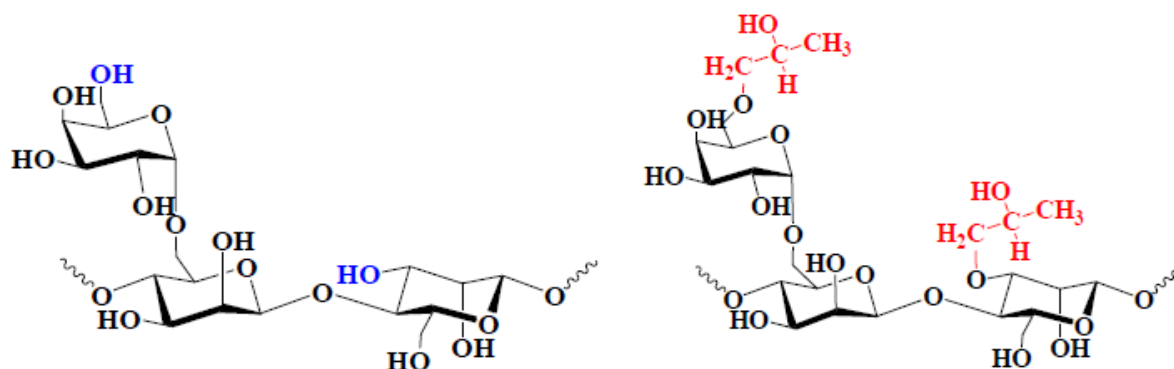
1.8. Vliv etherů celulózy na reologické vlastnosti vápenných pojiv

Vápno jako pojivo pro přípravu malty mělo velký význam do počátku 20. století. Později bylo nahrazeno cementem, především kvůli svým pevnostním vlastnostem a dlouhé životnosti. Cementové malty vykazují vlastnosti, které jsou neslučitelné se starými maltami na bázi vápna, zejména mají vysokou mechanickou pevnost a nízkou paropropustnost. Pro zlepšení nebo upravení některých vlastností jsou používány organické příměsi, které se přidávají do malt v malém množství (< 5 %). Nejčastěji jsou to látky zadržující nebo redukující vodu. Jejich použití do vápenných malt nebylo ještě zcela tolik studováno jako u malt na bázi cementu. Příměsi zadržující vodu jsou obvykle používány ke zvýšení viskozity malty. Jedná se většinou o polymery s vysokou molekulovou hmotností, rozpustné ve vodě, které svojí hydrofilní povahou fixují molekuly vody a tím zvyšují viskozitu malty a její soudržnost. Dále bylo zjištěno, že zlepšují zpracovatelnost směsi a působí jako retardéry tuhnutí. U suspenzí se používají pro snížení možné segregace materiálu [34, 35].

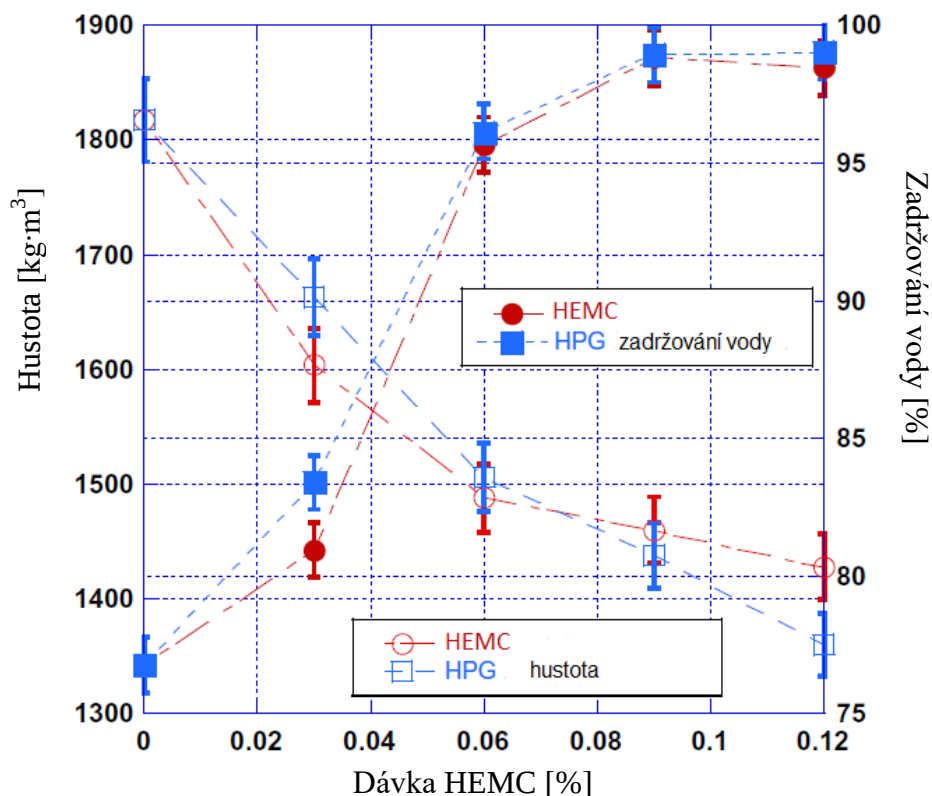
Nejběžnější deriváty, které se v praxi používají, jsou HPMC a HEMC. Důležitým faktorem je množství použitého derivátu. Bylo zjištěno, že dávka HPMC pod 0,08 % (z celkové hmotnosti) v cementové maltě způsobuje plastifikační efekt. Při množství 0,25 % HPMC se chová jako zahušťovací činidlo. Tento výsledek je vysvětlován tak, že vzorky s nižším přídatkem HPMC obsahují vyšší obsah vzduchu, který může vést k plasticitě materiálu. Dalším vysvětlením je fakt, že míchací proces může rozrušit strukturu malty a tím snížit viskozitu [35].

Pokud bychom chtěli získat stejný rozliv u referenční vápenné malty a vápenné malty s přídatkem, je zapotřebí, aby malta s obsahem derivátu celulózy obsahovala o 22 % více vody než obyčejná malta. Při výběru etheru by se neměla zvažovat pouze schopnost zadržování vody, ale také to, jak příměs ovlivňuje mechanické vlastnosti. Při zvýšení dávky etheru celulózy nebo jejím špatném poměru s vápnem může dojít ke snížení pevnosti tlaku a adhezi. Naopak při správném poměru vápna s etherem celulózy může být zajištěno snadnější zpracování a lepší plasticita vápenné kaše [36, 37].

Technologický proces výroby technické celulózy je poměrně náročný a málo ekologický. Jednodušší technologií je výroba guarové gumy. Jedná se o přírodní polysacharid, který je získáván ze semen rostlin. Rostlina produkující guar pochází z druhu „Cyamopsis tetragonoloba“. Používaným etherem guaru je hydroxypropylguar (HPG), který je vyráběn etherifikací vysoce čistého guaru a propylenoxidu. HPG je neiontový produkt rozpustný ve studené vodě. HPG se ve stavebnictví používá jako retenční činidlo do malt. HPG má stejně jako ethery celulózy zahušťovací vlastnosti a schopnost zadržovat vodu. Studie prokázaly, že 25 až 30 % etheru celulózy může být nahrazeno HPG. Toto množství je přijatelné pro zpracovatelnost, konzistenci i kapacitu zadržování vody čerstvé malty, která je vyšší než 97 %. Některé vlastnosti etheru guaru HPG a etheru celulózy HEMC mají téměř totožný průběh (obrázek 28) [38, 39].

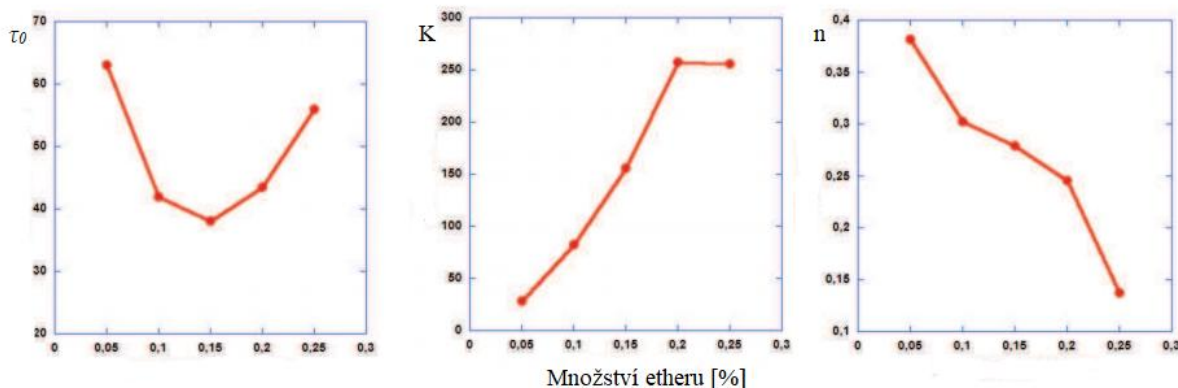


Obrázek 27 Strukturní vzorec základní guarové gumy (vlevo) a HPG (vpravo) [40]



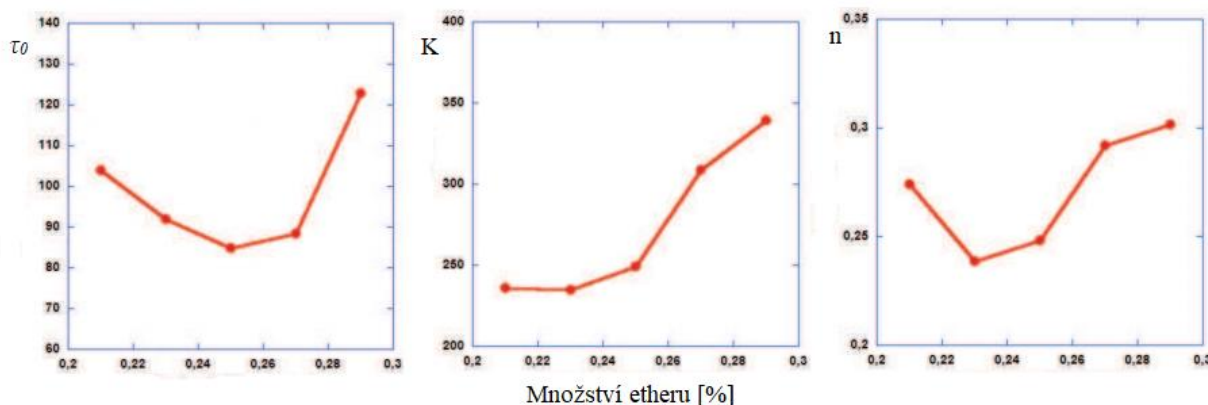
Obrázek 28 Srovnání HEMC a HPG vzhledem k hustotě a schopnosti zadržovat vodu [41]

Přidavky etherů mají především vliv na reologické parametry, jako je mez toku τ_0 , koeficient konzistence K nebo tokový index n . U vápenocementových malt s organickou přísadou Methocel, jejímž základním etherem celulózy byla HPMC (obrázek 29), mez toku vykazovala minimální hodnotu při množství 0,15 % a při dalším zvýšení dávky mez toku narůstala. Tento stav je vysvětlován vzájemnou součinností mezi protichůdnými účinky, které jsou způsobeny provzdušňovacím působením etherů celulózy. Při zvyšujícím obsahu derivátu je zaznamenáván téměř lineární nárůst koeficientu konzistence do dávky etheru 0,2 %. Tokový index naopak klesá s přidávkou etheru. Produkty Methocel jsou k dispozici ve dvou základních typech: MC a HPMC. Tato přísada se používá především jako zahušťovadlo, látka tvořící filmy a činidlo zadržující vodu [42].



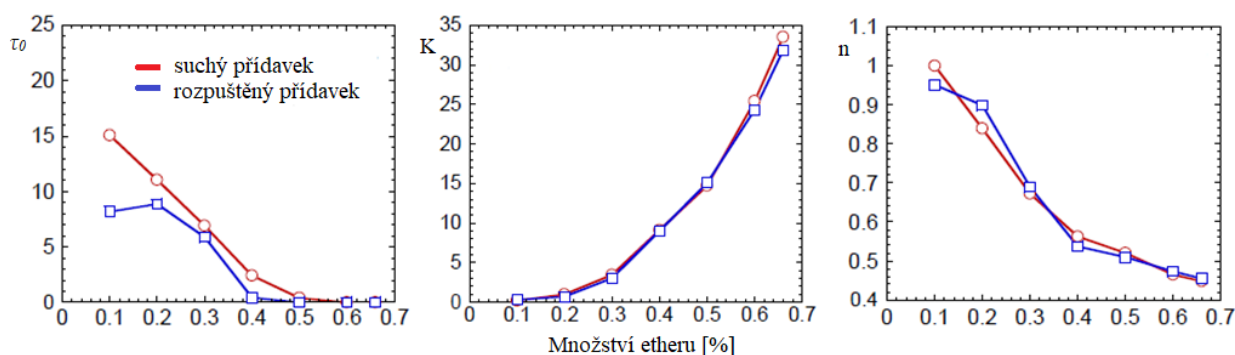
Obrázek 29 Závislost reologických parametrů (τ_0 , K , n) na množství etheru celulózy (Methocel) u vápenocementových malt [42]

U vápenocementových malt s použitím jiného etheru celulózy (HEMC) byly výsledky reologických měření následující (obrázek 30). Mez toku narůstá s dávkou HEMC od množství 0,25 %. Tato dávka umožňuje snadnou přípravu malty a je vhodná pro průmyslové aplikace. Rostoucí průběh platí pro koeficient konzistence a tokový index je v tomto případě méně významný. Tokový index při zvyšování koncentrace etheru mírně roste, ale nepřesahuje hodnotu 1 (jedná se tedy o pseudoplastickou látku) [42].



Obrázek 30 Závislost reologických parametrů (τ_0 , K , n) na množství etheru celulózy (HEMC) u vápenocementových malt [42]

V případě čistě cementových malt s přidavkem derivátu celulózy HPMC (obrázek 31) je pozorováno odlišné reologické chování, než je tomu u past vápenocementových. U meze toku dochází k poklesu se zvyšující dávkou etheru celulózy, koeficient konzistence se s vyšším množstvím etheru zvyšuje a tokový index s rostoucí dávkou etheru celulózy klesá.



Obrázek 31 Závislost reologických parametrů (τ_0 , K , n) na množství etheru celulózy (HPMC) u cementových malt [39]

2. Praktická část

Cílem experimentální části je porovnat vliv zvyšujícího se přídatku pěti druhů etherů celulózy na reologické vlastnosti vápna. Pro vyhodnocení vlivu přídatku etherů celulózy byly stanoveny základní reologické parametry vápenných past a malt v čerstvém stavu.

2.1. Použité suroviny a zařízení

Pro výrobu zkoušených vzorků vápenných past a malt byl použit vápenný hydrát CL 90-S od společnosti CARMEUSE CZECH REPUBLIC s.r.o. ze závodu Mokrá. Jako kamenivo byl použit čistý křemenný písek PG I s maximální frakcí do 0,5 mm od společnosti Filtrační písky s.r.o. Dále bylo použito pět různých druhů etherů celulózy:

- methylcelulóza (Sigma-Aldrich spol. s.r.o.);
- hydroxyethylcelulóza (SE Tylose GmbH & Co. KG);
- hydroxypropylmethylcelulóza (Samsung Fine Chemicals Co. Ltd.);
- hydroxyethylmethylcelulóza (Sigma-Aldrich spol. s.r.o.);
- karboxymethylcelulóza (Carl Roth GmbH & Co. KG).

Pro stanovení reologických parametrů byl použit hybridní reometr Discovery HR-1 od společnosti TA Instruments (obrázek 32). U všech měření byla použita speciální geometrie BCM, tzv. cela pro stavební materiály (obrázek 33), která se skládá z míchadla, klece a válce, který je při měření vložen do Peltierova koncentrického válce. Peltierův koncentrický válec umožňuje řídit teplotu zkoušeného vzorku. Naměřené výsledky byly vyhodnocovány v programu TRIOS v4.2.1.



Obrázek 32 Rotační reometr Discovery HR-1



Obrázek 33 Zkušební geometrie BCM, tzv. cela pro stavební materiály

2.2. Příprava vzorků

Pro přípravu zkoušených vzorků byly nejprve naváženy suché složky. Etherné celulózy byly používány u past i malt v šesti různých dávkách (0,05 %, 0,1 %, 0,25 %, 0,35 %, 0,5 % a 1 % z hmotnosti vápenného hydrátu). Všechny suché složky byly spolu promíchány a poté smíseny s vodou. U vápenných past byl zvolen vodní součinitel (voda/vápno) 1,15. U malt na bázi vápna byl použit poměr pojiva k plnivu 1 : 1 objemově a vodní součinitel 1,4. Míchání zkoušených směsí bylo prováděno ručně po dobu 60 sekund. Jednotlivé receptury vápenných past a malt jsou popsány v následujících tabulkách (tabulka 3, 4).

Tabulka 3 Složení vápenných past, vodní součinitel $w = 1,15$

Vzorek	Ca(OH)_2 [g]	Ether celulózy [g]	Voda [ml]
REF	150	-	172,5
CE 0,05	150	0,075	172,5
CE 0,1	150	0,150	172,5
CE 0,25	150	0,375	172,5
CE 0,35	150	0,525	172,5
CE 0,5	150	0,750	172,5
CE 1	150	1,500	172,5

Tabulka 4 Složení vápenných malt, vodní součinitel $w = 1,4$

Vzorek	Ca(OH) ₂ [g]	Písek PG I [g]	Ether celulózy [g]	Voda [ml]
REF	75	228,75	-	105
CE 0,05	75	228,75	0,0375	105
CE 0,1	75	228,75	0,0750	105
CE 0,25	75	228,75	0,1875	105
CE 0,35	75	228,75	0,2625	105
CE 0,5	75	228,75	0,3750	105
CE 1	75	228,75	0,7500	105

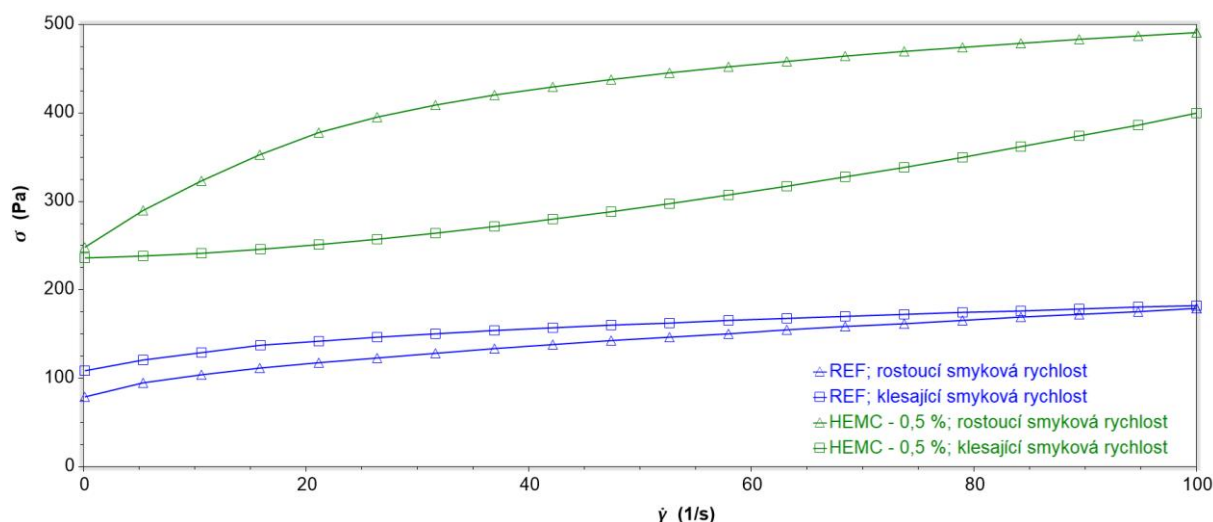
2.3. Použité metody

2.3.1. Měření toku látek

Při měření toku byla u zkoušených vzorků měřena závislost smykového napětí na smykové rychlosti. Měřena byla závislost smykového napětí při zvyšující se smykové rychlosti i závislost smykového napětí při snižující se smykové rychlosti. Pro stanovení reologických parametrů byly použity pouze tokové křivky, kdy se smyková rychlost snižovala.

Před začátkem každého měření byl namíchaný vzorek nechán v klidu po dobu 300 sekund. Poté následovalo samotné měření ve speciální geometrii při konstantní teplotě 20 °C, která byla řízena pomocí Peltierova koncentrického válce. Měření probíhalo ve třech fázích: předmíchání, měření napětí při rostoucí smykové rychlosti a měření při klesající smykové rychlosti. V první části měření toku byla čerstvá směs rozmíchána při smykové rychlosti 100 s⁻¹ po dobu 60 sekund, aby došlo k rehomogenizaci materiálu, a poté následovalo 60 sekund klidové fáze. Dále byla měřena toková křivka se zvyšující se smykovou rychlostí a následně byla měřena toková křivka se snižující se smykovou rychlostí. Vyhodnocení bylo provedeno pro 20 bodů při různých smykových rychlostech jak u křivek s rostoucí, tak s klesající smykovou rychlostí v intervalu 0,1-100 s⁻¹. Měření smykového napětí na každém bodě probíhalo 10 sekund. Celý postup od smísení všech potřebných surovin po konec měření trval přibližně 14 minut.

Vyhodnocovány byly všechny křivky, kdy se smyková rychlost snižovala. Tyto křivky byly analyzovány modelem Herschel-Bulkley ($\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n$). Zjišťovanými reologickými parametry byly mez toku τ_0 (napětí, při kterém se látka začíná plasticky deformovat), koeficient konzistence K (plastická viskozita) a tokový index n , který charakterizuje chování látky ($n < 1$ pseudoplastické chování, $n > 1$ dilatantní chování). Ukázka vyhodnocení je znázorněna na následujícím grafu (obrázek 34).

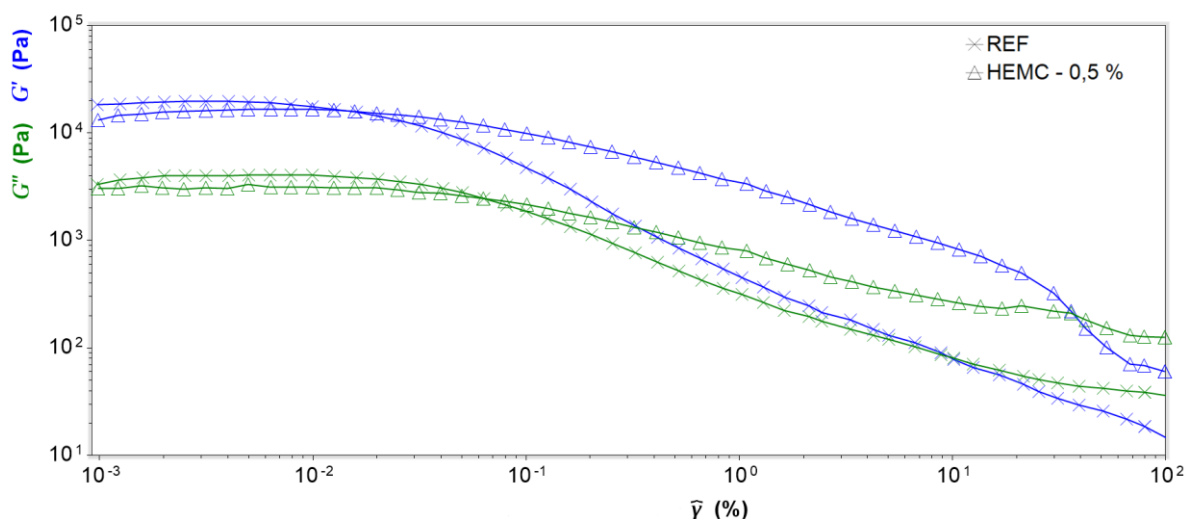


Obrázek 34 Tokové křivky se vzrůstající i klesající smykovou rychlostí u referenční vápenné malty a vápenné malty s HEMC 0,5

2.3.2. Oscilační měření – amplitudová modulace

Při amplitudovém měření byla sledována kritická smyková deformace γ_c na konci lineární viskoelastické oblasti (LVER). Čím větší je hodnota kritické smykové deformace tzn. delší LVER, tím je látka stabilnější. V bodě kritické smykové deformace dochází k přeměně pevné látky v gel. Dále byla hodnocena smyková deformace v bodě toku γ_f . Jedná se o bod, kdy je hodnota elastického modulu totožná s hodnotou ztrátového modulu ($G' = G''$). Od tohoto bodu se z gelu stává kapalná látka.

Nejprve byl namíchaný vzorek suché směsi s vodou odležen po dobu 300 sekund. Poté následovalo předmíchání v geometrii při smykové rychlosti 100 s^{-1} a teplotě 20°C a klidová fáze, stejně jako při měření toku. Následně bylo provedeno měření při zvolené frekvenci 1 Hz. Napětí se logaritmicky zvyšovalo v intervalu od $10^{-3} \%$ do 100% . Pro každou dekádu bylo měřeno 10 bodů. Příklad grafického vyhodnocení je znázorněn na následujícím grafu (obrázek 35).

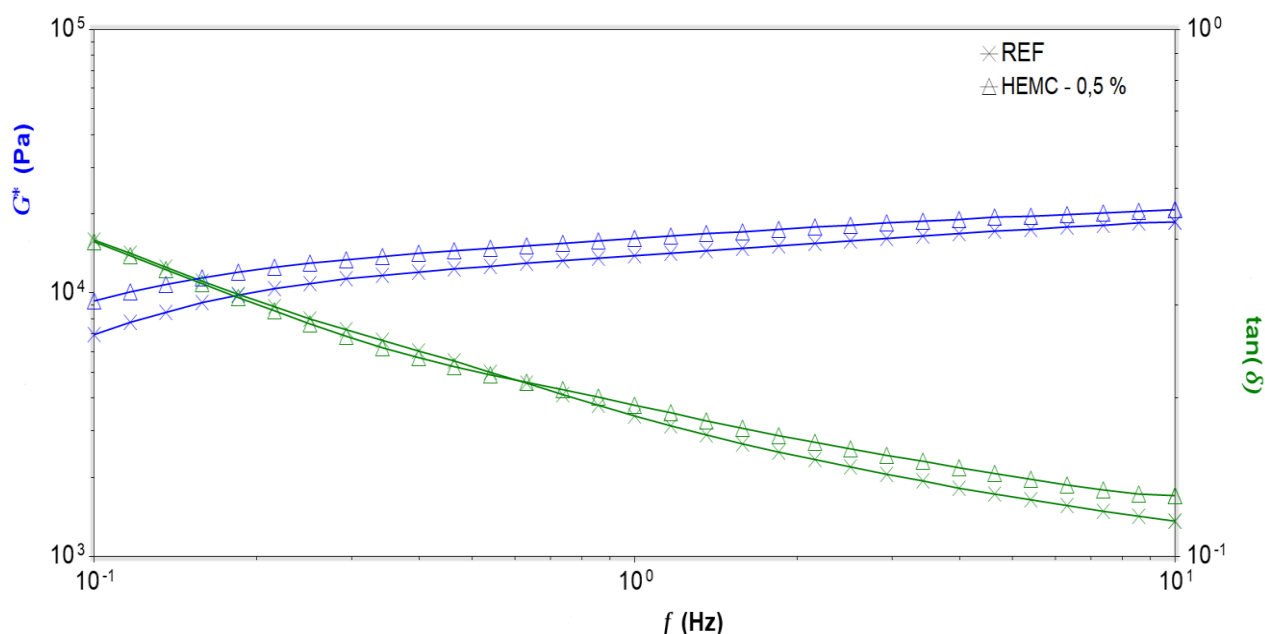


Obrázek 35 Porovnání elastického (G') a ztrátového (G'') modulu v závislosti na amplitudě smykové deformace u referenční vápenné pasty a vápenné pasty s HEMC 0,5

2.3.3. Oscilační měření – frekvenční modulace

Tato zkušební metoda byla prováděna hned vzápětí po doměření amplitudové modulace na stejných vápenných pastách a maltách. Pro nastavení tohoto měření byla také použita hodnota kritické smykové deformace z amplitudového měření. Frekvence byla zvolena v intervalu od 0,1 Hz do 10 Hz a pro každou dekádu bylo změřeno 15 bodů. Teplota vzorků byla stejná jako u předchozích měření 20 °C.

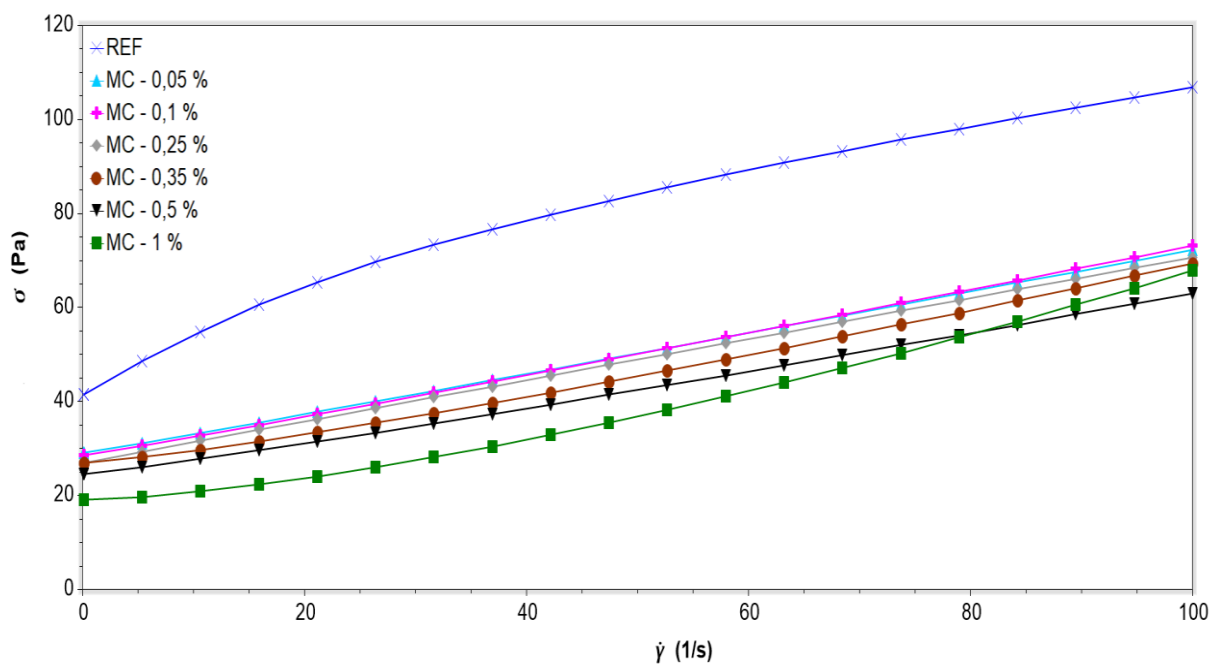
Sledována byla hodnota komplexního modulu G^* a hodnota ztrátového faktoru $\tan(\delta)$ při frekvenci 1 Hz. Čím nižších hodnot dosahoval ztrátový faktor, tím byla látka tužší. Způsob grafického vyhodnocení frekvenční modulace je uveden na následujícím grafu (obrázek 36).



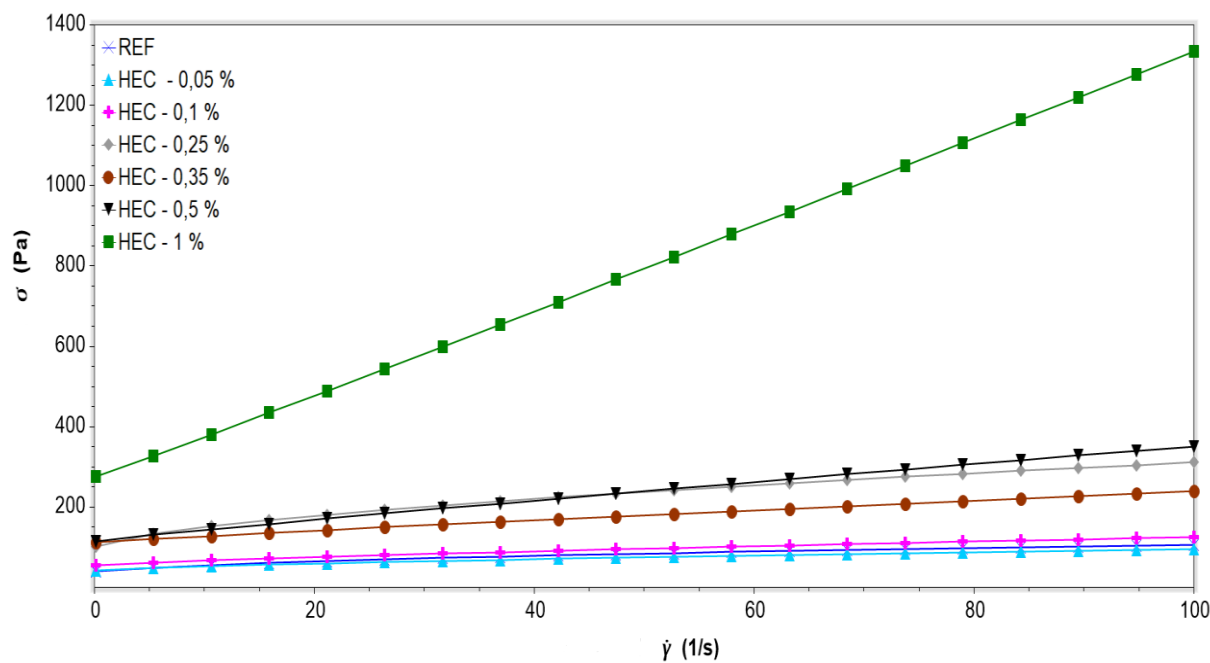
Obrázek 36 Srovnání komplexního modulu (G^*) a ztrátového faktoru ($\tan(\delta)$) v závislosti na frekvenci smykové deformace u referenční vápenné pasty a vápenné pasty s HEMC 0,5

2.4. Výsledky a diskuze

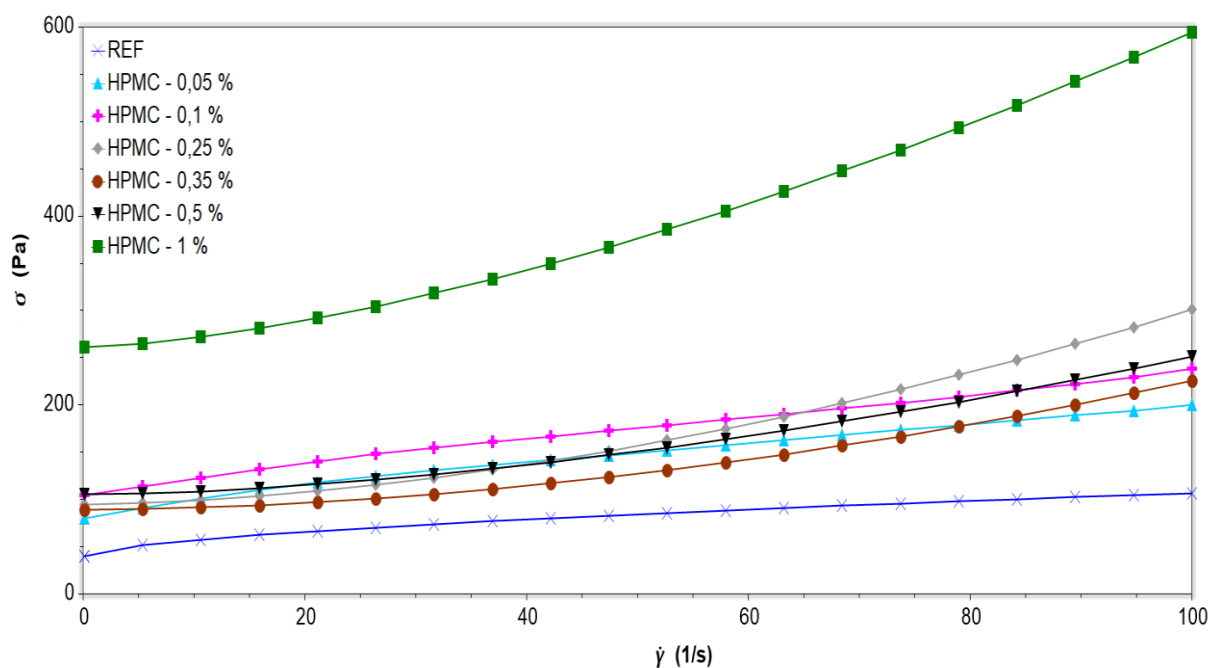
2.4.1. Měření toku



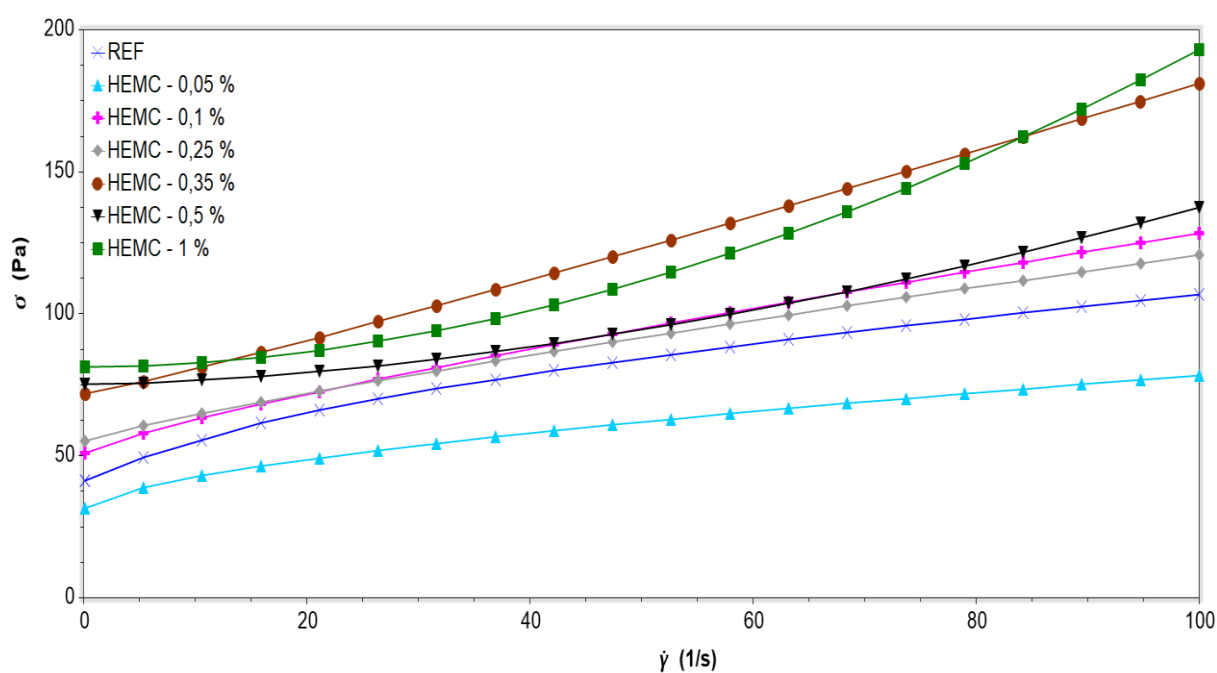
Obrázek 37 Srovnání tokových křivek vápenných past s MC o různém množství při klesající smykové rychlosti



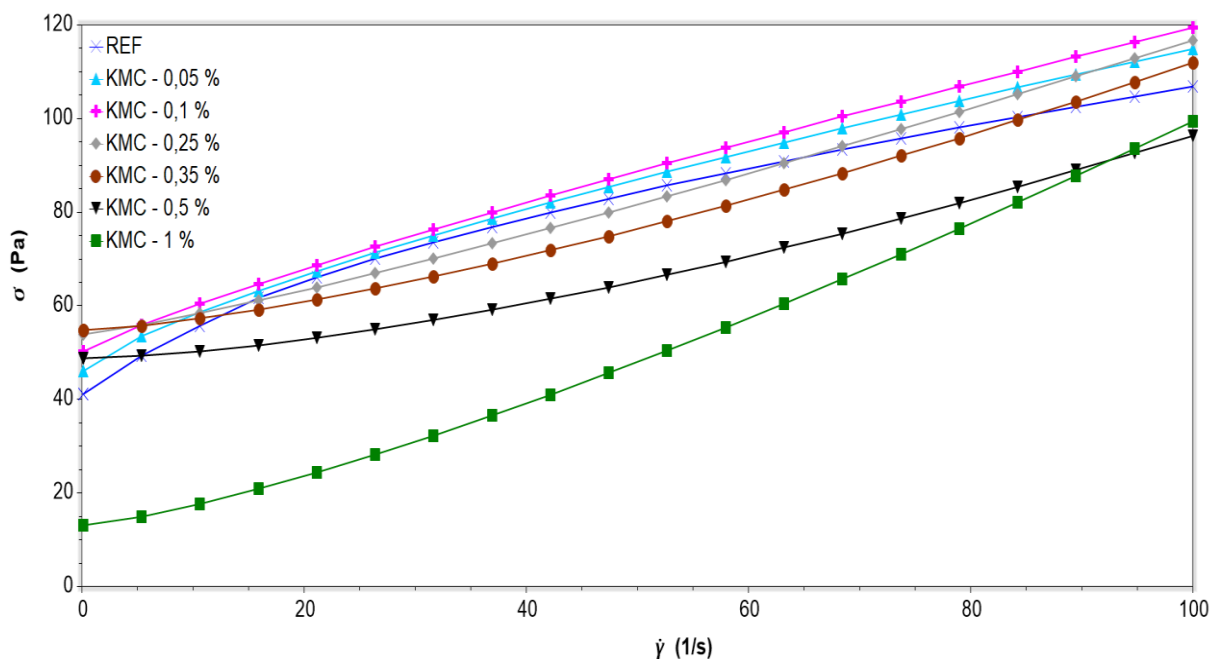
Obrázek 38 Srovnání tokových křivek vápenných past s HEC o různém množství při klesající smykové rychlosti



Obrázek 39 Srovnání tokových křivek vápenných past s HPMC o různém množství při klesající smykové rychlosti



Obrázek 40 Srovnání tokových křivek vápenných past s HEMC o různém množství při klesající smykové rychlosti



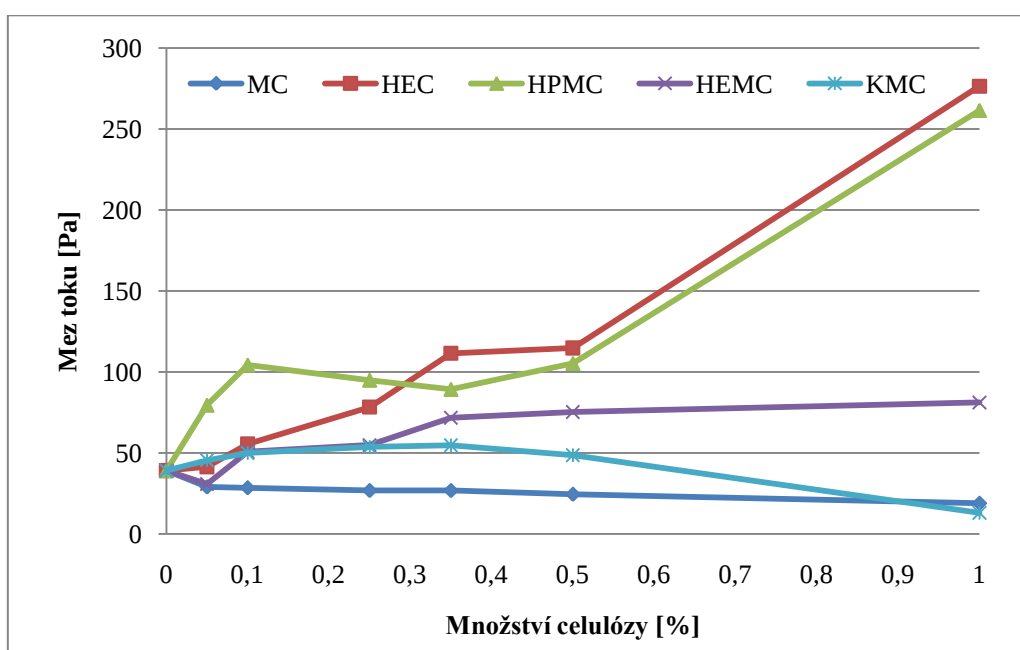
Obrázek 41 Srovnání tokových křivek vápenných past s KMC o různém množství při klesající smykové rychlosti

Na vyhodnocených grafech (obrázky 37-41) jsou srovnány tokové křivky zkoušených vápenných past s různými dávkami etherů celulózy. U všech vzorků lze pozorovat podobný průběh tokových křivek. Referenční vzorek vápenné pasty vykazoval tixotropní chování. Při nízkých dávkách etheru celulózy (do 0,25 %) měly látky obdobný tixotropní průběh jako vzorek referenční. S postupným zvyšováním množství etheru (od 0,35 %) se pasty začaly chovat reopekticky, což je typické chování pro dilatantní kapaliny.

Z grafů dále můžeme porovnat průběh meze toku (anglicky „yield stress“). U grafu, kde byly vyhodnocovány vápenné pasty s MC (obrázek 37) lze vidět, že mez toku se při zvyšujícím množství etheru postupně snižovala. U past s HEC (obrázek 38) lze pozorovat přesně opačný průběh. Mez toku s posupným zvyšováním dávky etheru narůstala, kdy u množství 1 % z dávky vápna vzrostla výrazněji. Na rozdíl od ostatních 1% přísad etheru, kdy se jedná o dilatantní kapaliny, vykazuje pasta s nejvyšší dávkou HEC chování podobné spíše Bingamově kapalině. U vápenné pasty s HPMC (obrázek 39) docházelo opět ke zvyšování meze toku. U grafu, kde jsou vyhodnoceny vápenné pasty s HEMC (obrázek 40), mez toku nejprve klesla pod referenční hodnotu (HEMC 0,05). Při každé další vyšší dávce byla mez toku vyšší. Pasty na bázi vápna s přísadkou KMC vykazují u hodnot meze toku nejdříve nárůst nad referenční hodnotu a od KMC 0,5 dochází k poklesu meze toku. U nejvyšších dávek etherů celulózy (1 %) se jediné MC 1 a KMC 1 dostaly na nižší hodnotu než hodnota meze toku referenční vápenné pasty.

Tabulka 5 Meze toku (τ_0) vápenných past

Množství celulózy [%]	τ_0 [Pa]				
	MC	HEC	HPMC	HEMC	KMC
0	39,2	39,2	39,2	39,2	39,2
0,05	29,1	41,5	79,6	30,9	45,6
0,1	28,6	55,6	104,4	50,9	50,0
0,25	26,9	78,4	95,0	54,9	53,9
0,35	26,9	111,6	89,4	71,8	54,8
0,5	24,6	114,9	105,4	75,3	48,7
1	19,1	276,4	261,5	81,2	13,1

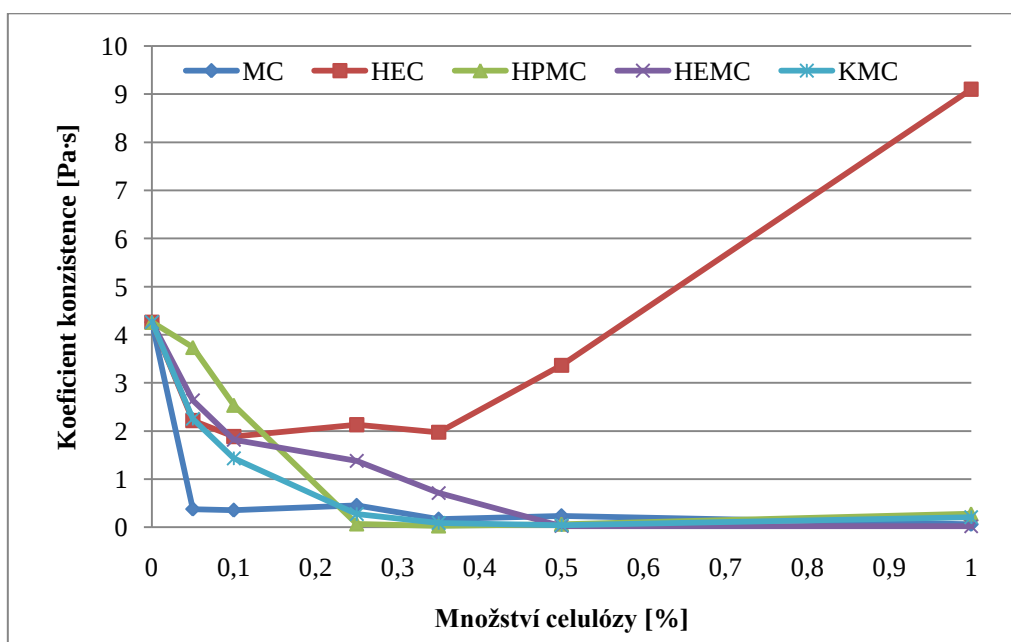


Obrázek 42 Mez toku (τ_0) vápenných past s různým druhem a množstvím celulózy

Výsledné hodnoty meze toku se odlišují v závislosti na typu použitého etheru celulózy. Mez toku u referenčního vzorku vyšla 39,2 Pa. U vápenných past s HEC a HPMC můžeme sledovat podobný průběh, s vyšší dávkou etheru se mez toku výrazně zvýšila, téměř až na hodnotu 300 Pa. V případě vzorku s HEMC mez toku nejprve klesla pod referenční hodnotu, avšak s každým dalším větším přídavkem etheru mez toku pozvolně rostla. U vápenných past s KMC došlo nejprve k mírnému nárůstu meze toku s dávkou, nýbrž od KMC 0,05 můžeme pozorovat její pokles. U vzorku KMC 1 došlo dokonce k poklesu meze toku pod referenční hodnotu. Tato naměřená hodnota (13,1 Pa) byla nejnižší meze toku ze všech zkoušených vápenných past a malt vůbec. Vápenné pasty s MC vykazovaly nejmenší ovlivnění meze toku. Na grafu lze pozorovat postupný pokles meze toku pod hodnotou referenční. Nejvyšší 1% přídavek methylcelulózy snížil mez toku na hodnotu 19,1 Pa. Ze získaných výsledků vyplývá, že pouze HEC a HPMC výrazněji zvyšují plasticitu vápenné pasty.

Tabulka 6 Koeficienty konzistence (*K*) vápenných past

Množství celulózy [%]	K [Pa·s]				
	MC	HEC	HPMC	HEMC	KMC
0	4,263	4,263	4,263	4,263	4,263
0,05	0,377	2,216	3,739	2,637	2,253
0,1	0,354	1,886	2,537	1,817	1,431
0,25	0,452	2,130	0,070	1,380	0,275
0,35	0,167	1,974	0,028	0,711	0,090
0,5	0,237	3,365	0,065	0,025	0,042
1	0,059	9,102	0,280	0,019	0,209

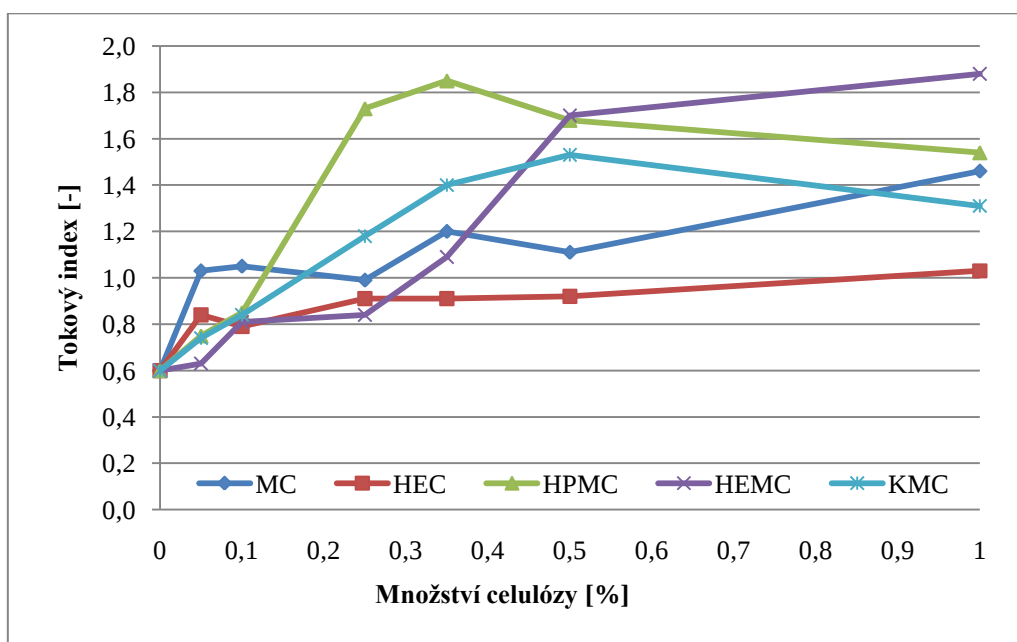


Obrázek 43 Koeficient konzistence (*K*) vápenných past s různým druhem a množstvím celulózy

Průběh koeficientu konzistence (neboli plastické viskozity) vykazuje téměř u všech zkoušených past podobný trend. Jediná vápenná pasta s přídavkem HEC se od ostatních past svým průběhem odlišuje. Hodnota koeficientu *K* u referenčního vzorku vyšla 4,263 Pa·s. S přidáváním většího množství etheru můžeme vidět (obrázek 43), že docházelo ke snižování viskozity až na hodnotu blízkou 0 Pa·s. Pasty s HPMC, HEMC a KMC vykazovaly u nižších dávek pozvolnější pokles koeficientu konzistence, než tomu bylo u pasty s methylcelulózou. U vzorku s HEC nejprve koeficient *K* klesl a od přídavku etheru v množství 0,35 % z hmotnosti vápna začal koeficient konzistence růst. U nejvyšší dávky etheru celulózy byla naměřena hodnota koeficientu konzistence 9,102 Pa·s. U koeficientu konzistence je žádoucí, aby se jeho hodnota s dávkou etheru zvyšovala pro zlepšení adhezních účinků. V tomto případě je tedy zřejmé, že ze všech zkoušených vzorků dopadly nejlépe vápenné pasty s HEC, které jako jediné koeficient *K* zvyšují, avšak až s vyšší koncentrací etheru celulózy.

Tabulka 7 Tokové indexy (n) vápenných past

Množství celulózy [%]	n [-]				
	MC	HEC	HPMC	HEMC	KMC
0	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
0,05	1,03	0,84	0,75	0,63	0,74
0,1	1,05	0,79	0,85	0,81	0,84
0,25	0,99	0,91	1,73	0,84	1,18
0,35	1,20	0,91	1,85	1,09	1,40
0,5	1,11	0,92	1,68	1,70	1,53
1	1,46	1,03	1,54	1,88	1,31

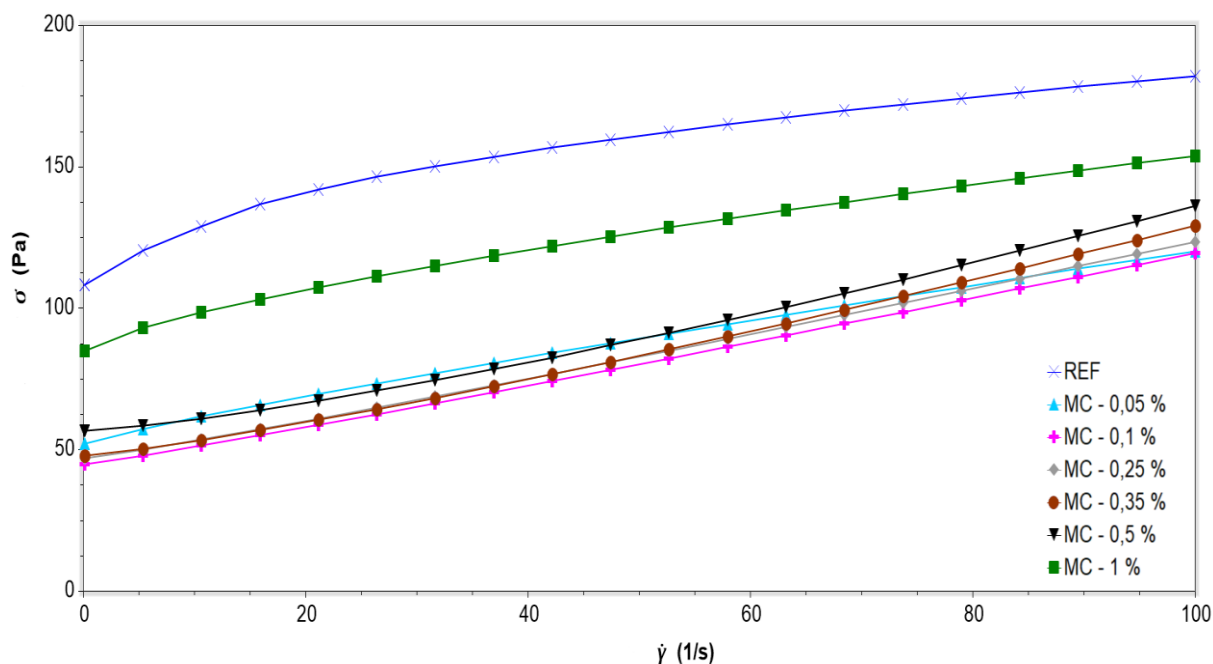


Obrázek 44 Tokový index (n) vápenných past s různým druhem a množstvím celulózy

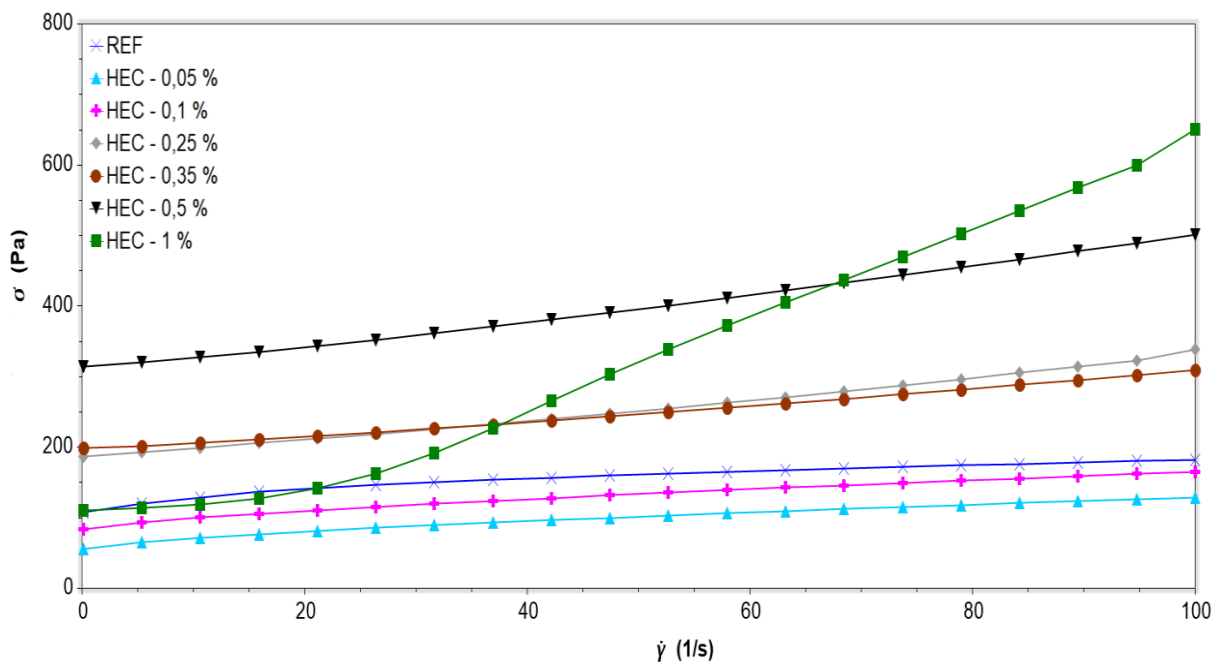
V případě výsledků tokových indexů je evidentní postupný nárůst indexu s dávkou přísady téměř u všech použitých etherů celulózy (obrázek 44). Tokový index referenční pasty vyšel 0,6. U pasty HPMC došlo při nízkých dávkách etheru k nárůstu tokového indexu. Od HPMC 0,35 pak došlo k mírnému snižování indexu. Pasty HPMC 0,05 a HPMC 0,1 svojí výslednou hodnotu tokového indexu ($n < 1$) reprezentují pseudoplastické chování. Od HPMC 0,25 se vzorek choval jako dilatantní kapalina ($n > 1$). Totožný průběh tokového indexu jako u HPMC můžeme vidět u KMC. U vzorků s MC a HEMC došlo k postupnému zvyšování tokového indexu se zvyšující se dávkou etheru, ale dilatantní látka byla u těchto vzorků pozorována až od dávky 0,35 %. Vápenná pasta s HEC vykazovala pseudoplastické chování až do 1% přídavku etheru, kdy měl tokový index hodnotu 1,03. Z pohledu tokového indexu se HEC jeví jako nejvýhodnější přísada, jelikož je žádoucí udržet tokový index vápenné pasty nižší než 1.

Výsledné měřené reologické parametry u vápenných past ukázaly, že nejlepších výsledků dosahuje vápenná pasta HEC. V případě meze toku vykazuje nejvíce rostoucí trend, jako

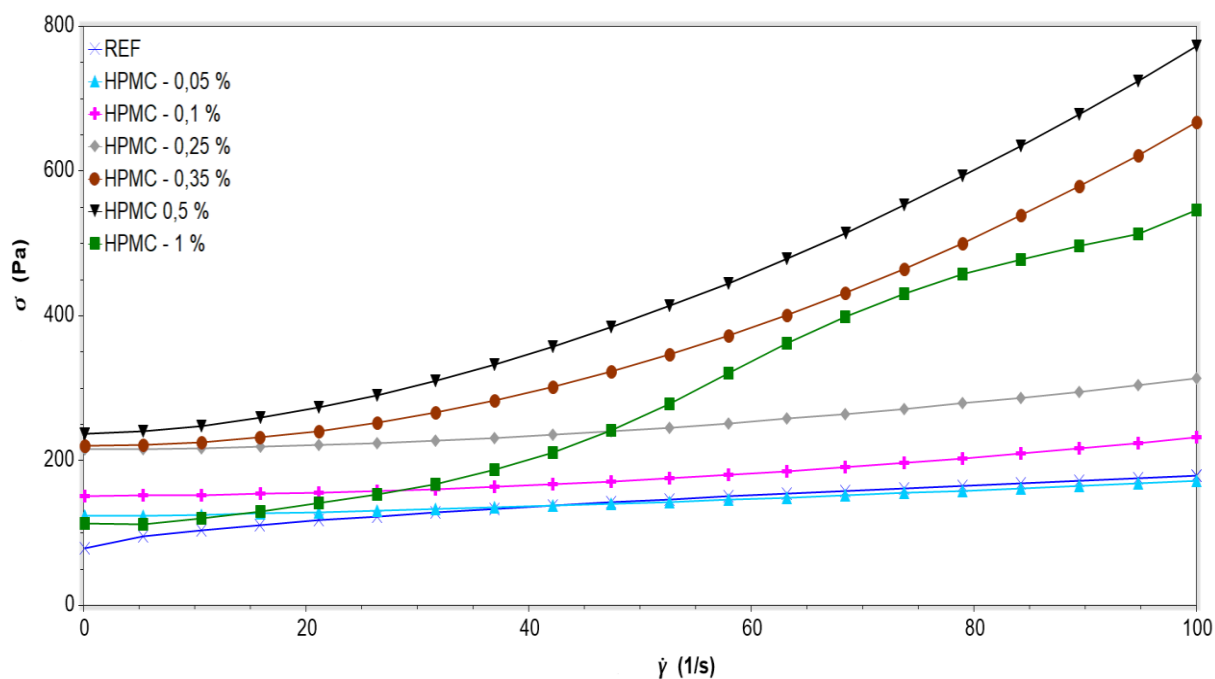
jediná zvyšuje s dávkou koeficient konzistence a hodnota tokového indexu je ze všech zkoušených vzorků nejdéle pod hodnotou 1.



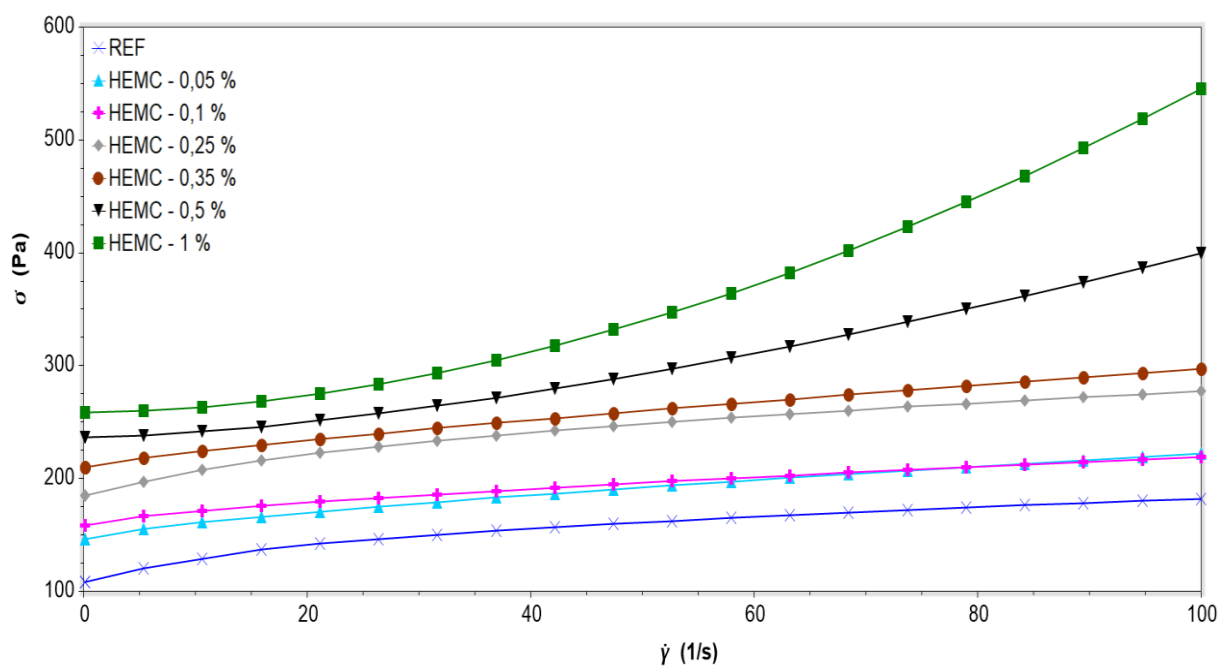
Obrázek 45 Srovnání tokových křivek vápenných malt s MC o různém množství při klesající smykové rychlosti



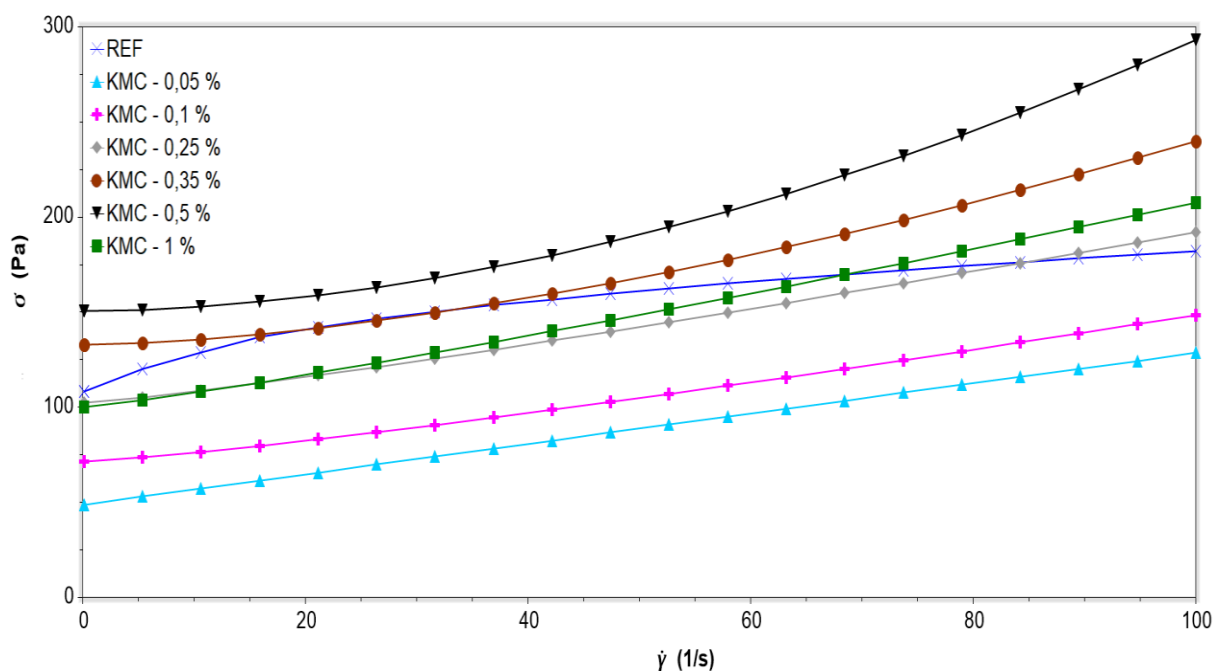
Obrázek 46 Srovnání tokových křivek vápenných malt s HEC o různém množství při klesající smykové rychlosti



Obrázek 47 Srovnání tokových křivek vápenných malt s HPMC o různém množství při klesající smykové rychlosti



Obrázek 48 Srovnání tokových křivek vápenných malt s HEMC o různém množství při klesající smykové rychlosti



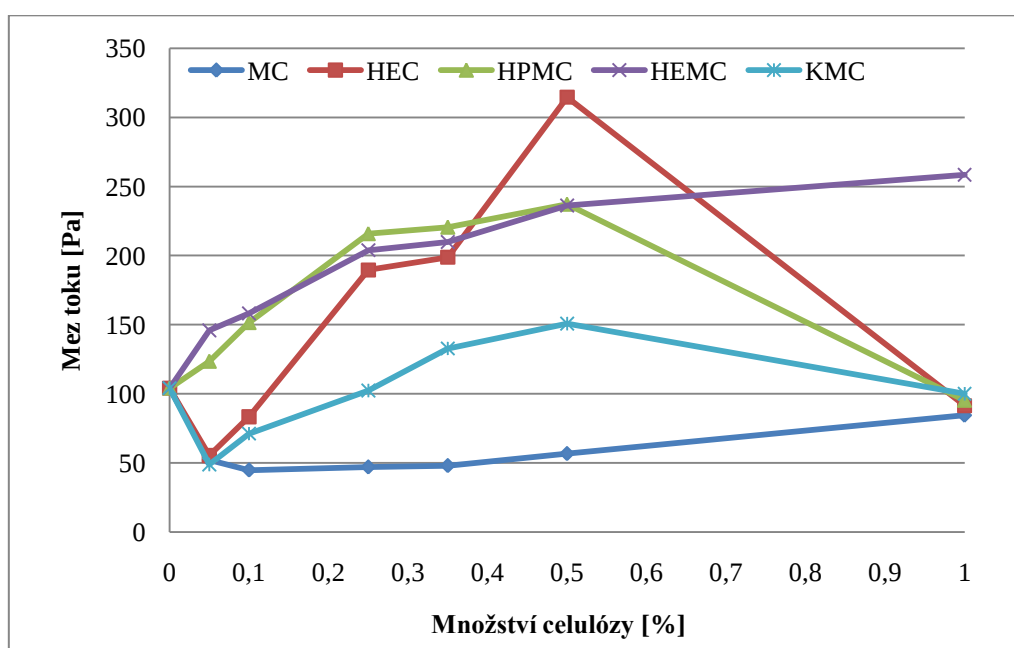
Obrázek 49 Srovnání tokových křivek vápenných malt s KMC o různém množství při klesající smykové rychlosti

Na grafech (obrázky 45-49) jsou znázorněny tokové křivky zkoušených vápenných malt. Referenční vápenná malta svým průběhem reprezentuje tixotropní chování. Stejně jako u vápenných past byl u většiny vzorků pozorován přechod z tixotropního systému do systému reopektického. Tento přechod je zaznamenáván kolem dávky 0,25 % a 0,35 %. U jediné MC můžeme vidět tixotropní chování při nejvyšší dávce etheru. Ostatní 1% křivky popisují reopektické chování vzorku.

Pokud grafické vyhodnocení posoudíme z hlediska meze toku, výsledky jsou následující. V případě malt s MC (obrázek 45) mez toku s nižšími dávkami klesla pod referenční hodnotu, od MC 0,5 pak došlo k nárůstu meze toku. U HEC mez toku s první nejnižší dávkou etheru klesla pod referenci a s postupným zvětšováním množství etheru mez toku narůstala. Pouze u HEC 1 mez toku klesla zpět k referenční hodnotě. Tento děj můžeme pozorovat také u vzorků HPMC 1 a KMC 1. Pravděpodobně je tento stav způsoben nekompatní strukturou hmoty, která se při této nejvyšší dávce etheru drolila. Stejný průběh meze toku jako byl pozorován u MC, můžeme vidět také u KMC (obrázek 49). U vzorku s HPMC mez toku se zvyšující se dávkou rostla, až na zmíněnou HPMC 1. Jediný pravidelný nárůst meze toku můžeme vidět u grafu s HEMC (obrázek 48). Při každé další vyšší dávce etheru celulózy je mez toku postupně zvýšena a přechod z tixotropního stavu látky do reopektického má plynulý průběh. Při porovnání grafů vápenných malt tedy vychází ze všech použitých etherů celulózy ve zkoušených maltách nejlépe hydroxyethylmethylcelulóza. Jako ideální dávka etherů celulózy do vápenných malt se jeví 0,5 % z hmotnosti vápna, jelikož tyto směsi dosahovaly nejvyšších hodnot meze toku.

Tabulka 8 Meze toku (τ_0) vápenných malt

Množství celulózy [%]	τ_0 [Pa]				
	MC	HEC	HPMC	HEMC	KMC
0	104,1	104,1	104,1	104,1	104,1
0,05	52,1	55,3	123,5	145,9	48,8
0,1	44,8	83,4	151,5	158,2	71,2
0,25	47,0	189,6	215,8	203,9	102,4
0,35	48,0	198,8	220,5	209,8	132,8
0,5	56,7	314,6	237,1	236,2	150,7
1	84,5	91,4	95,3	258,4	100,0



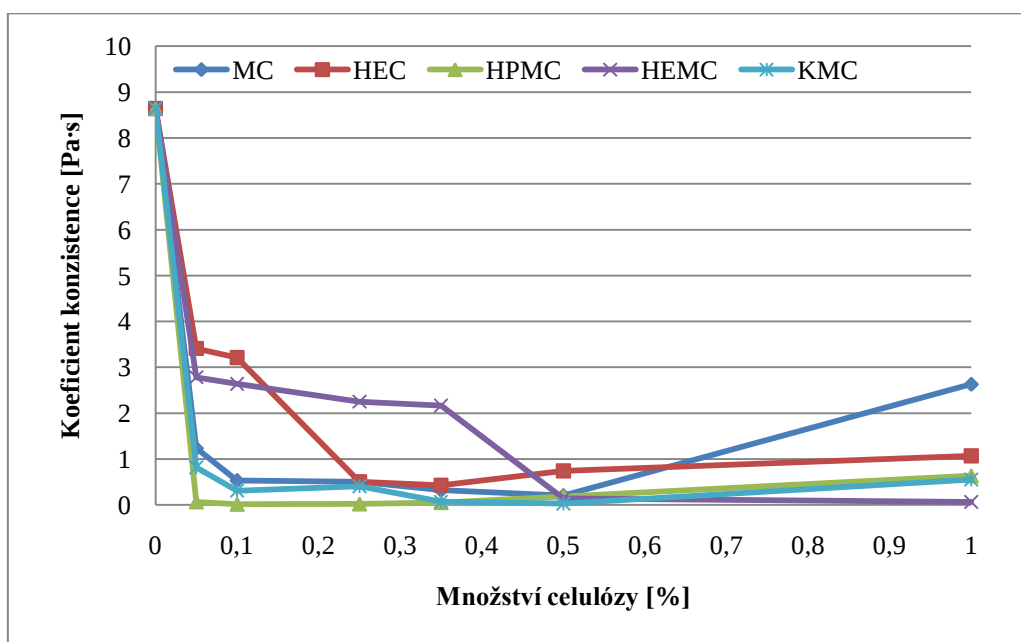
Obrázek 50 Mez toku (τ_0) vápenných malt s různým druhem a množstvím celulózy

Mez toku u referenční vápenné malty vyšla 104,1 Pa, což je vyšší hodnota než u referenční vápenné pasty ($\tau_0 = 39,2$ Pa). Na grafu (obrázek 50) lze vidět postupný nárůst meze toku u HPMC do dávky 0,5 %. Poté došlo k poklesu meze toku na hodnotu 95,3 Pa. U malt s MC, HEC a KMC mez toku při malých dávkách klesla na hodnotu okolo 50 Pa. Následně byl pozorován nárůst meze toku u těchto vzorků do dávky 0,5 %, pak mez toku klesla na hodnotu pod 100 Pa. Jediná malta na bázi vápna s přídavkem HEMC postupně zvyšovala mez toku se zvyšující koncentrací etheru celulózy. Mez toku u nejvyšší dávky vzorku s HEMC (1% dávka) vyšla 258,4 Pa. Tato hodnota je srovnatelná s vápennými pastami HEC 1 a HPMC 1, které měly mez toku okolo 260 Pa. Výsledky meze toku u vzorků s 1% dávkou etheru celulózy mohou být ovlivněny charakterem hmoty v čerstvém stavu. Zkoušené vzorky s největším přídavkem derivátu nebyly soudržné, jako tomu bylo u malt s nižší dávkou etheru. S těmito čerstvými maltami se hůře pracovalo a hmota se při míchání drolila. Zajímavé je srovnání vlivu nejvyšších dávek etherů celulózy na mez toku vápenných past a malt. Zatímco 1% přídavek etherů vede u vápenných past k nárůstu meze toku,

ve vápenných maltách již takto vysoká dávka způsobí nesourodost materiálu a jeho drolivost a výrazné snížení meze toku.

Tabulka 9 Koeficienty konzistence (K) vápenných malt

Množství celulózy [%]	K [Pa·s]				
	MC	HEC	HPMC	HEMC	KMC
0	8,640	8,640	8,640	8,640	8,640
0,05	1,234	3,410	0,067	2,782	0,817
0,1	0,533	3,211	0,014	2,640	0,311
0,25	0,503	0,504	0,021	2,251	0,406
0,35	0,319	0,430	0,050	2,167	0,068
0,5	0,205	0,740	0,185	0,143	0,031
1	2,629	1,071	0,635	0,064	0,553

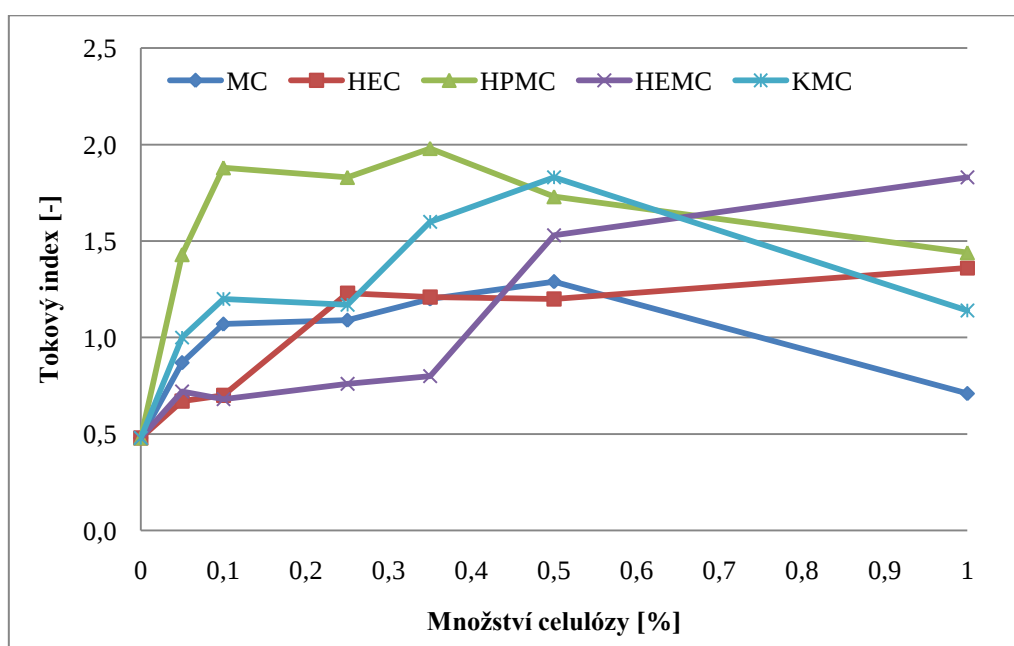


Obrázek 51 Koeficient konzistence (K) vápenných malt s různým druhem a množstvím celulózy

Na grafu (obrázek 51) je možno pozorovat postupný pokles koeficientu konzistence u všech zkoušených vápenných malt. Tento trend byl pozorován i při použití etherů celulózy do vápenných past. U MC, HPMC a KMC byl při nejnižší dávce etheru pokles nejvýraznější. U těchto zmíněných tří vzorků došlo k mírnému zvýšení viskozity až při největší 1% zkoušené dávce. Malty s HEC se přiblížily hodnotou koeficientu konzistence k nule při dávce etheru 0,25 %. Nejpozvolnější pokles vykazovala vápenná malta s HEMC, u které se koeficient konzistence přiblížil nule až v množství 0,5 %. Z celkových výsledků ani jedna malta nesplňuje požadavek na zvýšení viskozity se zvyšující se dávkou etheru celulózy.

Tabulka 10 Tokové indexy (n) vápenných malt

Množství celulózy [%]	n [-]				
	MC	HEC	HPMC	HEMC	KMC
0	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48
0,05	0,87	0,67	1,43	0,72	1,00
0,1	1,07	0,70	1,88	0,68	1,20
0,25	1,09	1,23	1,83	0,76	1,17
0,35	1,20	1,21	1,98	0,80	1,60
0,5	1,29	1,20	1,73	1,53	1,83
1	0,71	1,36	1,44	1,83	1,14

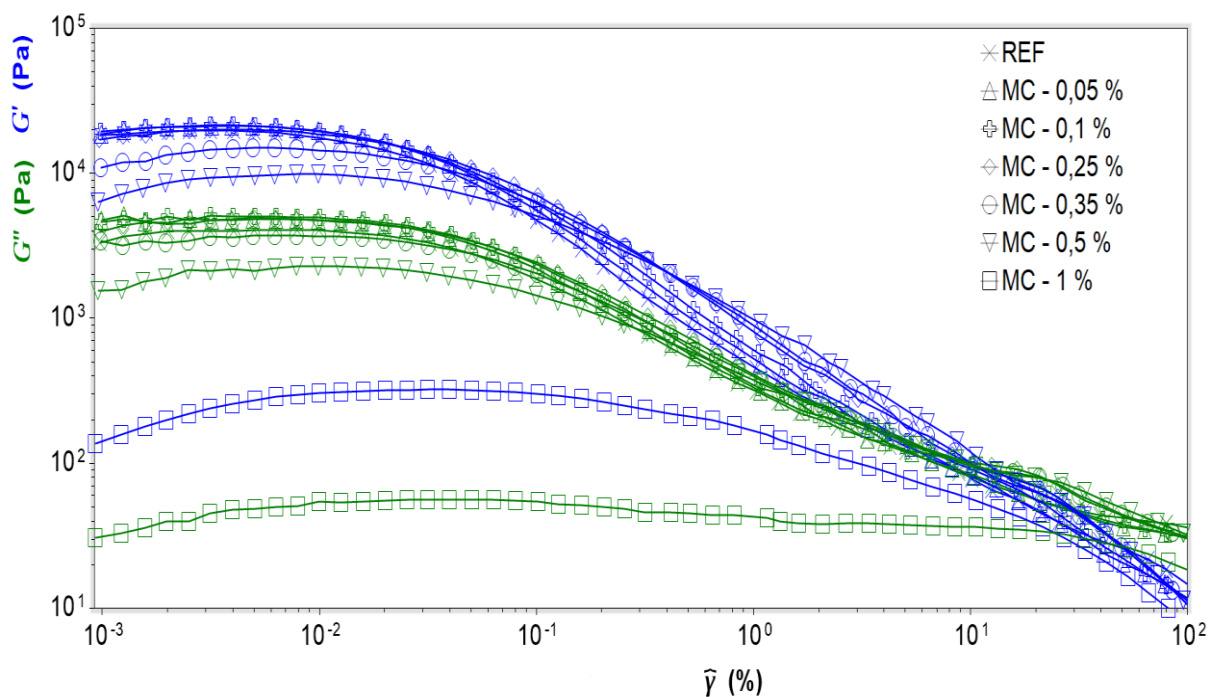


Obrázek 52 Tokový index (n) vápenných malt s různým druhem a množstvím celulózy

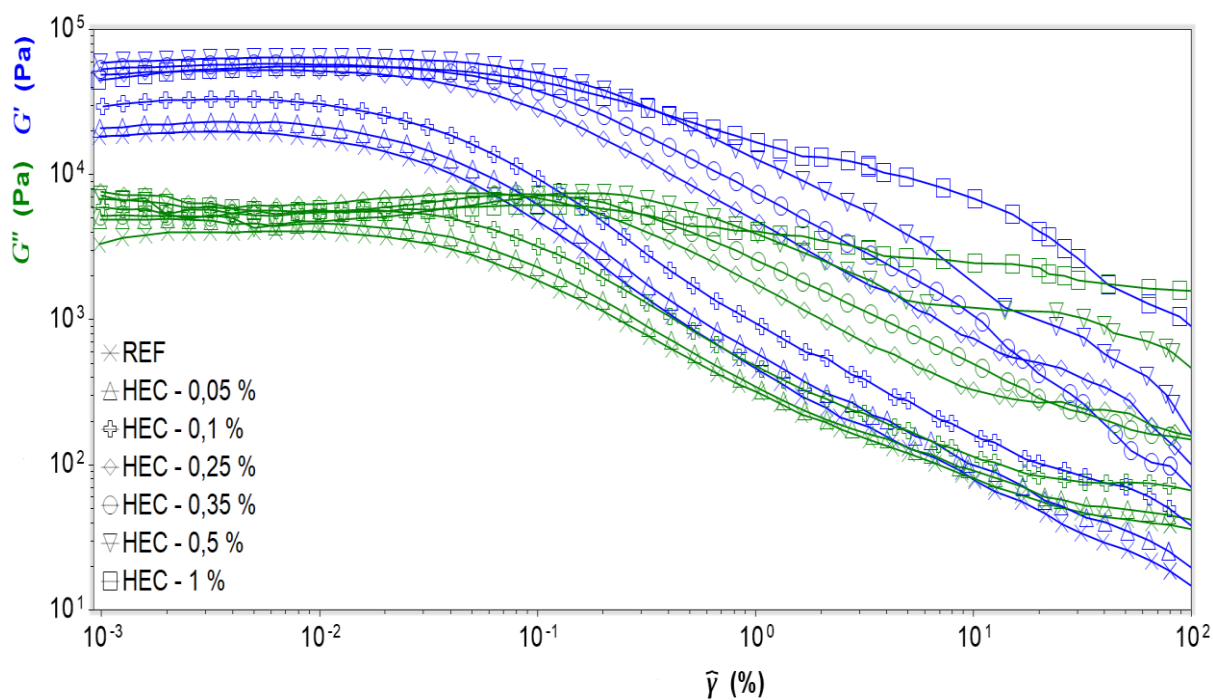
Tokový index referenční vápenné malty vyšel 0,48, což je nižší hodnota než v případě referenčního vzorku vápenné pasty ($n = 0,6$). Při nižších dávkách etheru tokový index u malt roste. Od množství etheru 0,5 % u většiny zkoušených vzorků index mírně klesne. U 1% dávek můžeme pouze u MC 1 pozorovat, že má hodnotu tokového indexu pod hodnotou 1. Celkový postupný nárůst tokového indexu je možné vidět pouze u vápenných malt s HEMC, kdy se z pseudoplastické kapaliny stala kapalina dilatantní při dávce 0,5 %.

Vyhodnocené reologické parametry u vápenných malt s ethery celulózy ukázaly, že nejlepší výsledky vykazuje vápenná malta HEMC 0,25. V případě meze toku vykazuje oproti jiným vápenným maltám vyšší hodnotu, při této dávce etheru byl naměřen nejvyšší koeficient konzistence ze všech měřených malt v této dávce a hodnota tokového indexu byla u HEMC 0,25 ze všech zkoušených vzorků nejvyšší a pod hodnotou 1.

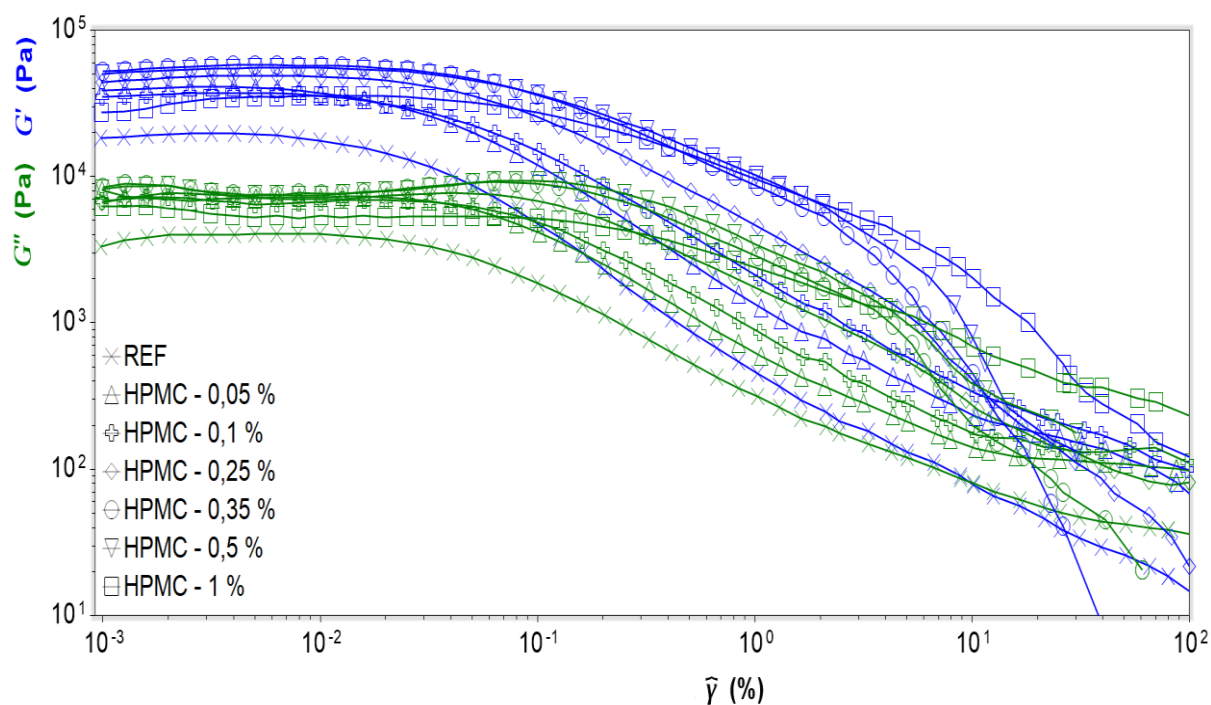
2.4.2. Oscilační měření – amplitudová modulace



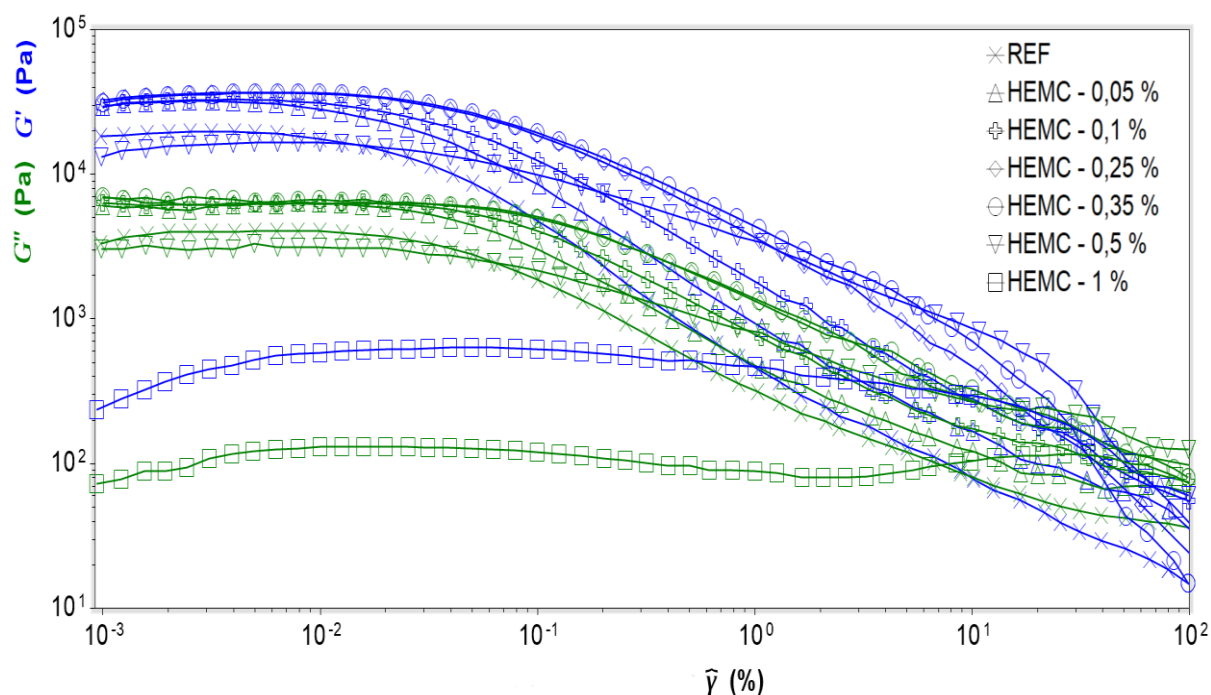
Obrázek 53 Vývin elastického (G') a ztrátového (G'') modulu vápenných past s MC v závislosti na amplitudě smykové deformace



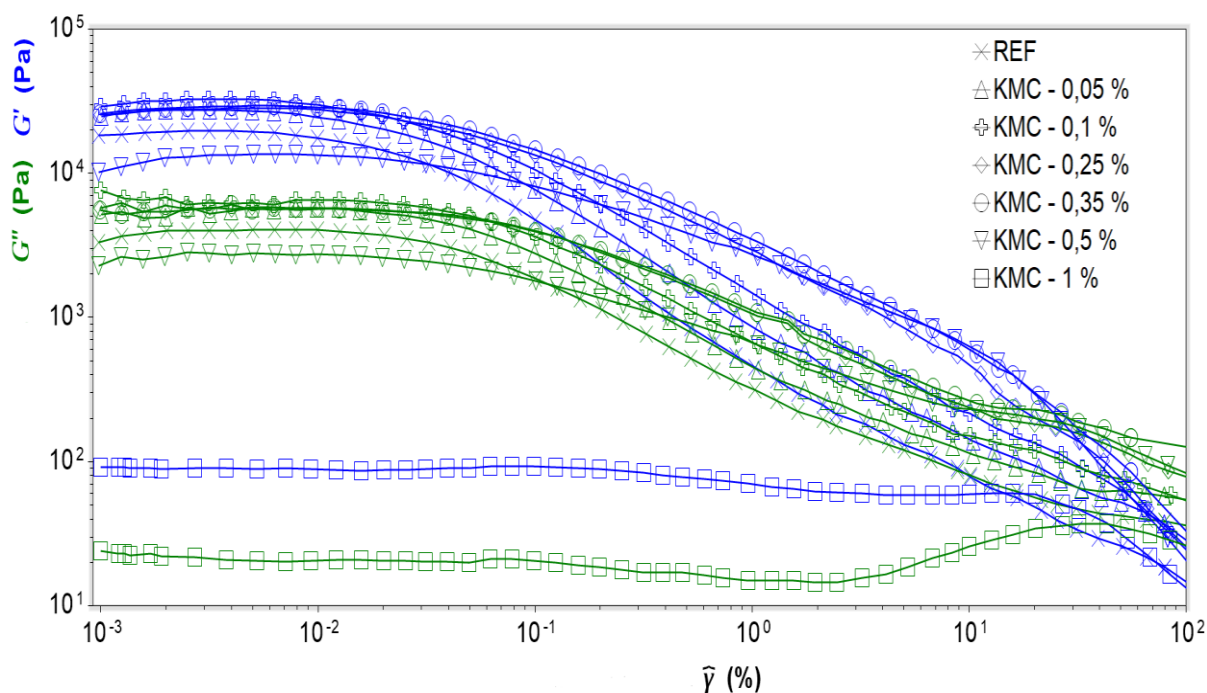
Obrázek 54 Vývin elastického (G') a ztrátového (G'') modulu vápenných past s HEC v závislosti na amplitudě smykové deformace



Obrázek 55 Vývin elastického (G') a ztrátového (G'') modulu vápenných past s HPMC v závislosti na amplitudě smykové deformace



Obrázek 56 Vývin elastického (G') a ztrátového (G'') modulu vápenných past s HEMC v závislosti na amplitudě smykové deformace

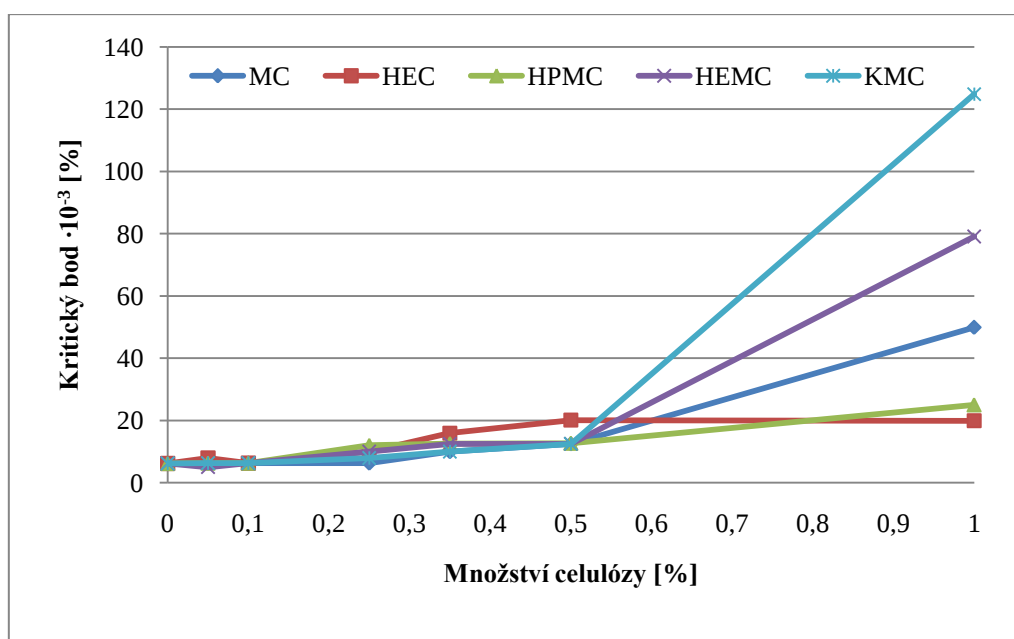


Obrázek 57 Vývin elastického (G') a ztrátového (G'') modulu vápenných past s KMC v závislosti na amplitudě smykové deformace

Na grafech získaných z oscilačního měření (obrázky 53-57) je vidět průběh elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' v závislosti na smykové deformaci. Ve všech naměřených případech vykazuje elastický modul vyšší hodnoty než modul ztrátový. Znamená to tedy, že na začátku měření se všechny vzorky chovaly jako pevná látka. Byl sledován pokles elastického modulu (kritická smyková deformace), kdy se z pevné látky stal gel. Dále bylo sledováno místo překřížení obou modulů, kdy se z gelu stává kapalná látka. Všechny hodnoty elastických a ztrátových modulů se při nízkých smykových deformacích pohybují v rozmezí 10^3 - 10^5 Pa. U zkoušených vápenných past MC 1, HEMC 1 a KMC 1 se oba měřené moduly pohybují kolem hodnoty 10^2 Pa.

Tabulka 11 Kritické smykové deformace (γ_c) vápenných past

Množství celulózy [%]	$\gamma_c \cdot 10^{-3}$ [%]				
	MC	HEC	HPMC	HEMC	KMC
0	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2
0,05	6,3	7,9	6,3	5,0	6,3
0,1	6,3	6,3	6,3	6,3	6,3
0,25	6,3	10,0	12,0	10,0	7,9
0,35	10,0	15,9	12,6	12,5	10,0
0,5	12,5	20,1	12,7	12,5	12,5
1	49,9	19,9	25,0	79,1	124,8

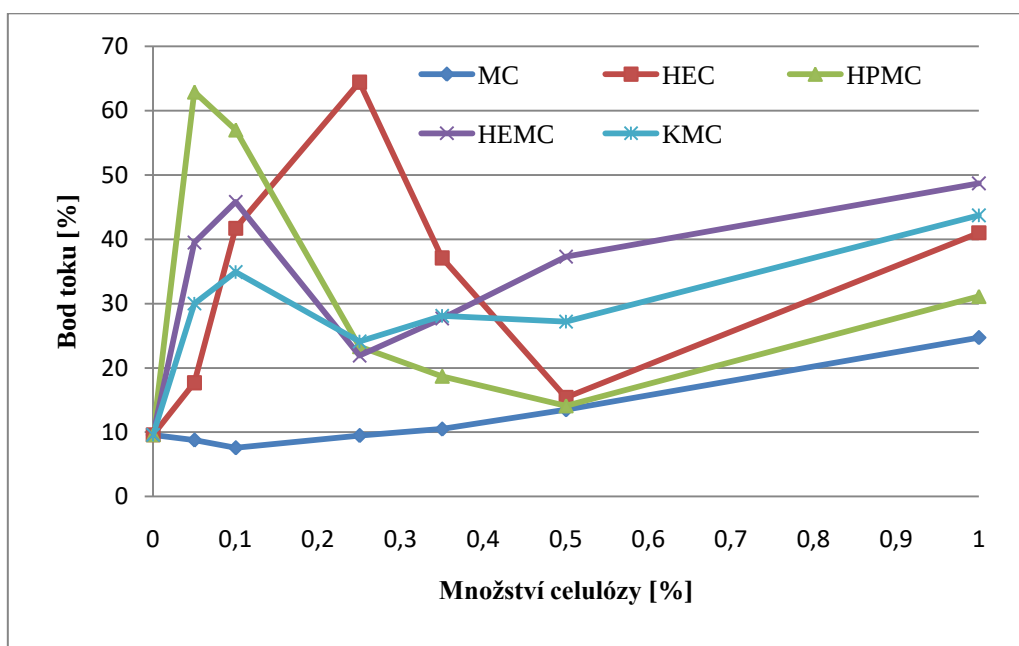


Obrázek 58 Porovnání kritických smykových deformací (γ_c) vápenných past s různým druhem a množstvím celulózy

Z grafu (obrázek 58) je patrné, že nejvyšší kritickou deformaci, čili nejdelší lineární viskoelastickou oblast (LVER) mají vápenné pasty s 1% přídavkem etheru celulózy. Tato dávka se zdá být nejvhodnější z hlediska kritického bodu, jelikož jsou vzorky nejstabilnější. Největší hodnoty γ_c dosáhla pasta KMC 1 ($124,8 \cdot 10^{-3}$ %). Je tedy ze všech zkoušených past nejstabilnějším vzorkem. U HEMC 1 a MC 1 můžeme také vidět výrazně delší LVER. Naopak v případě HPMC 1 a HEC 1 je délka LVER kratší, než u ostatních 1% etherů. Nejkratší LVER vykazuje referenční vápenná pasta ($\gamma_c = 6,2 \cdot 10^{-3}$ %), jelikož neobsahovala žádnou vodoretenční přísadu, měla nejřidší charakter a došlo tedy nejdříve ke změně pevné látky v gel. Při přidávání etherů celulózy do vápenných past se délka LVER prodlužovala se zvětšující koncentrací etheru.

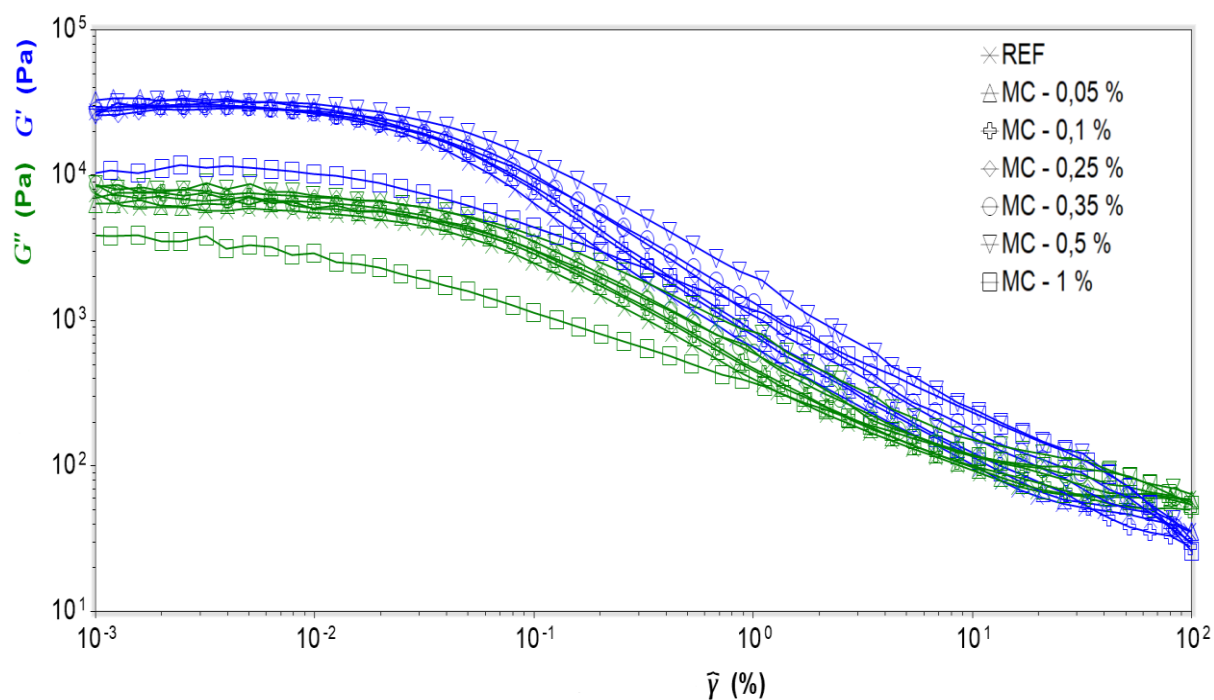
Tabulka 12 Smykové deformace v bodě toku (γ_f) vápenných past

Množství celulózy [%]	γ_f [%]				
	MC	HEC	HPMC	HEMC	KMC
0	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6
0,05	8,8	17,7	62,9	39,5	30,0
0,1	7,6	41,7	57,0	45,8	34,9
0,25	9,5	64,4	23,3	21,9	24,1
0,35	10,5	37,1	18,7	27,7	28,1
0,5	13,5	15,4	14,1	37,3	27,2
1	24,7	41,0	31,1	48,7	43,7

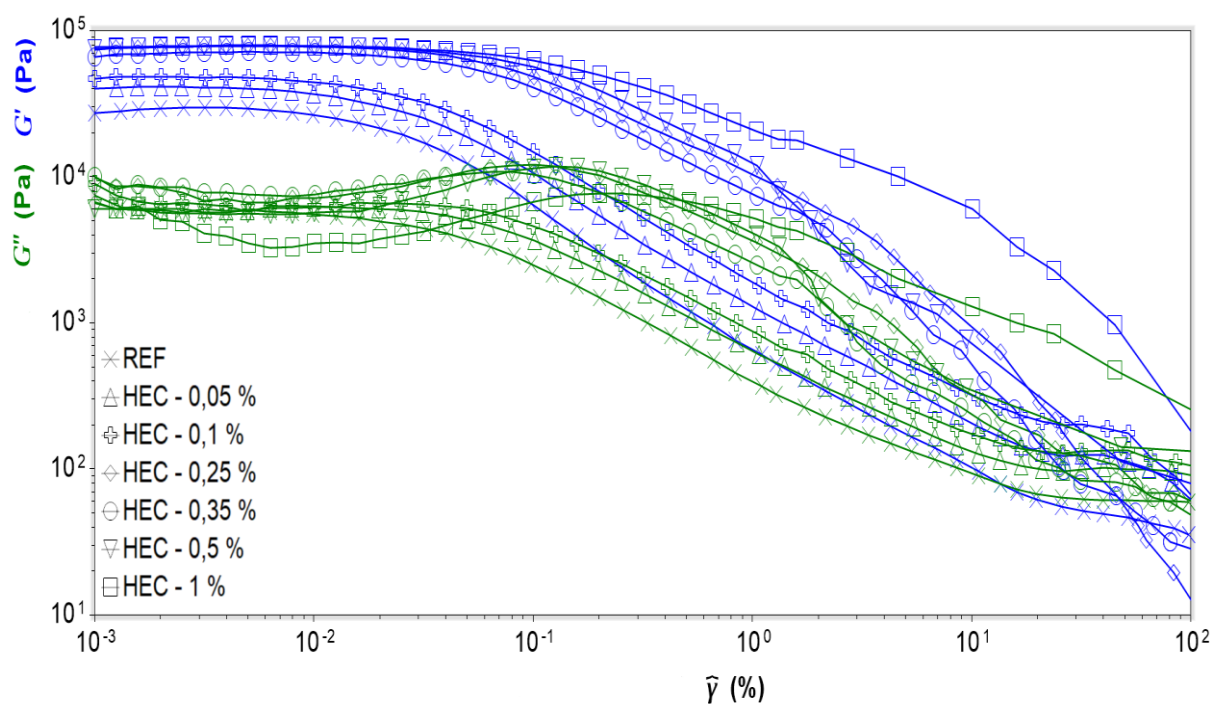


Obrázek 59 Porovnání smykových deformací v bodě toku (γ_f) vápenných past s různým druhem a množstvím celulózy

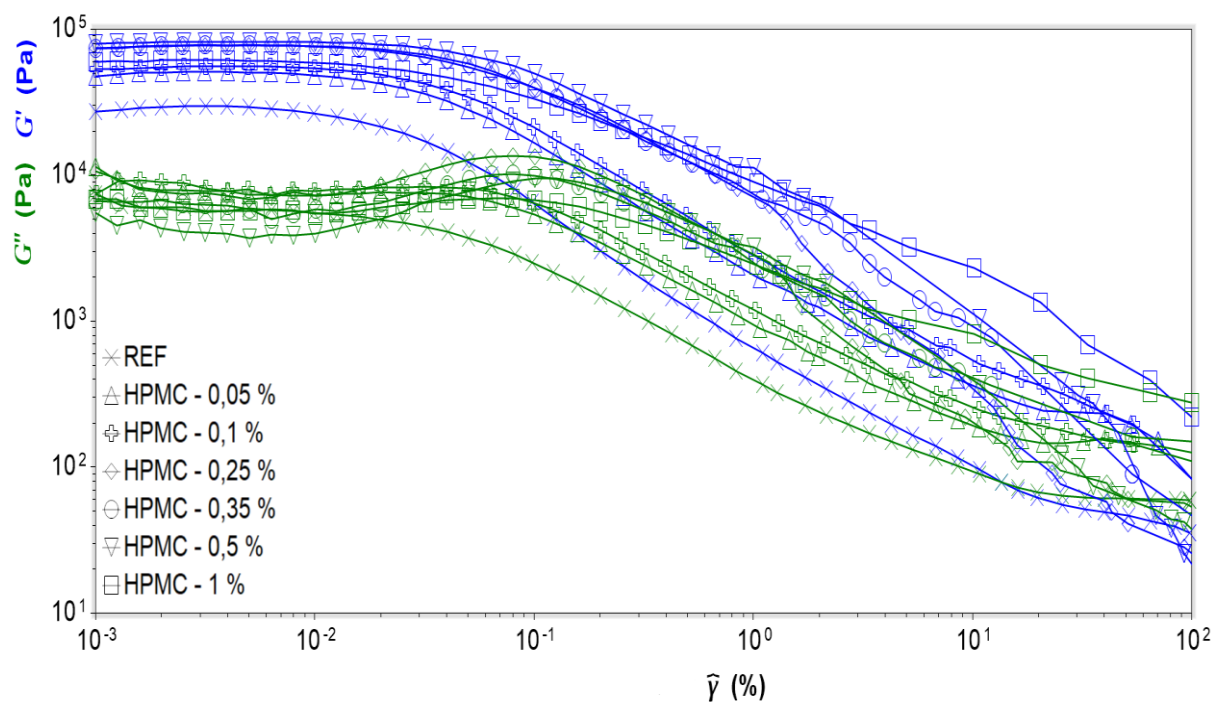
Na grafu na obrázku 59 byly porovnávány hodnoty smykové deformace v bodě toku tzn. v bodě, kdy se z látky stává kapalina. Téměř u všech druhů použitých etherů, můžeme vidět podobný průběh. Při nižších dávkách derivátu celulózy ve vápenných pastách docházelo k pozdějšímu přechodu na kapalnou látku než u referenční pasty. V případě pasty s HPMC vyšla nejvyšší hodnota smykové deformace v bodě toku u HPMC 0,05, poté tato hodnota klesala (látko se stávala kapalnou rychleji). Další nárůst bodu toku byl zaznamenán až u HPMC 1. Obdobný trend měly i pasty s HEMC a KMC, avšak nárůst bodu toku byl pozorován už od 0,25% přídavku etheru. U HEC 0,25 vyšla hodnota smykové deformace v bodě toku největší ($\gamma_f = 64,4$ %), což znamená, že při této dávce HEC dochází k nejpozdějšímu přechodu hmoty v kapalinu. V případě zkoušené pasty s MC nebylo pozorováno významné ovlivnění bodu toku oproti referenční vápenné pastě až do MC 1.



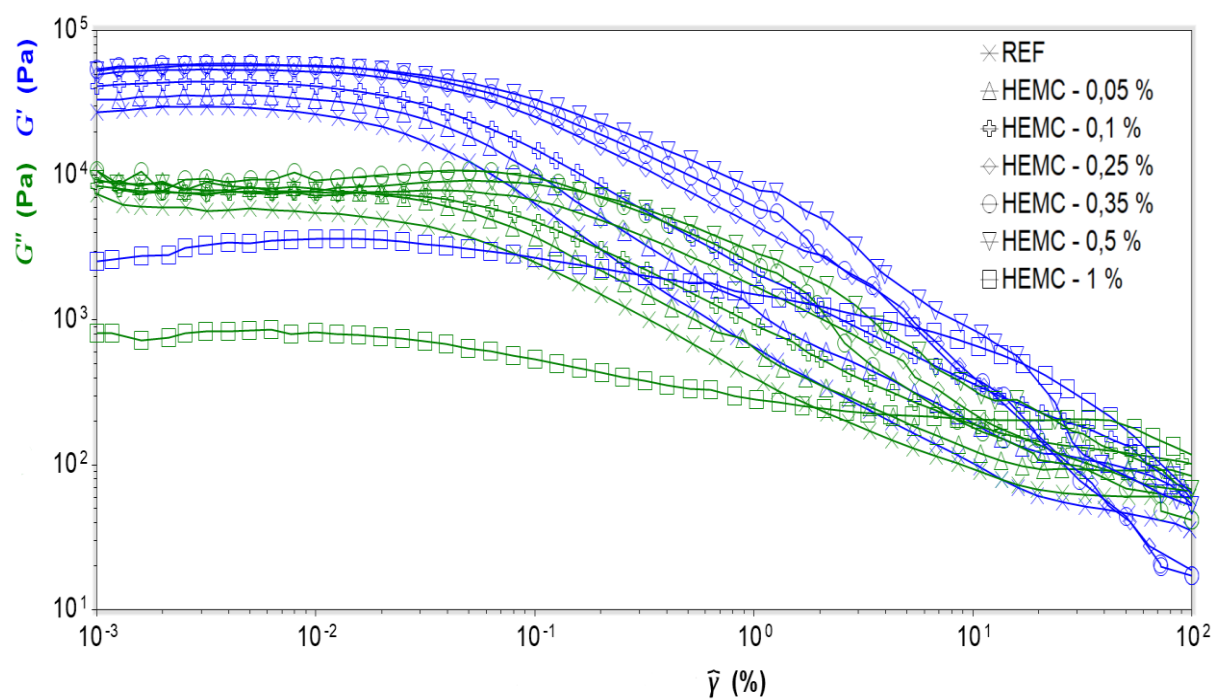
Obrázek 60 Vývin elastického (G') a ztrátového (G'') modulu vápenných malt s MC v závislosti na amplitudě smykové deformace



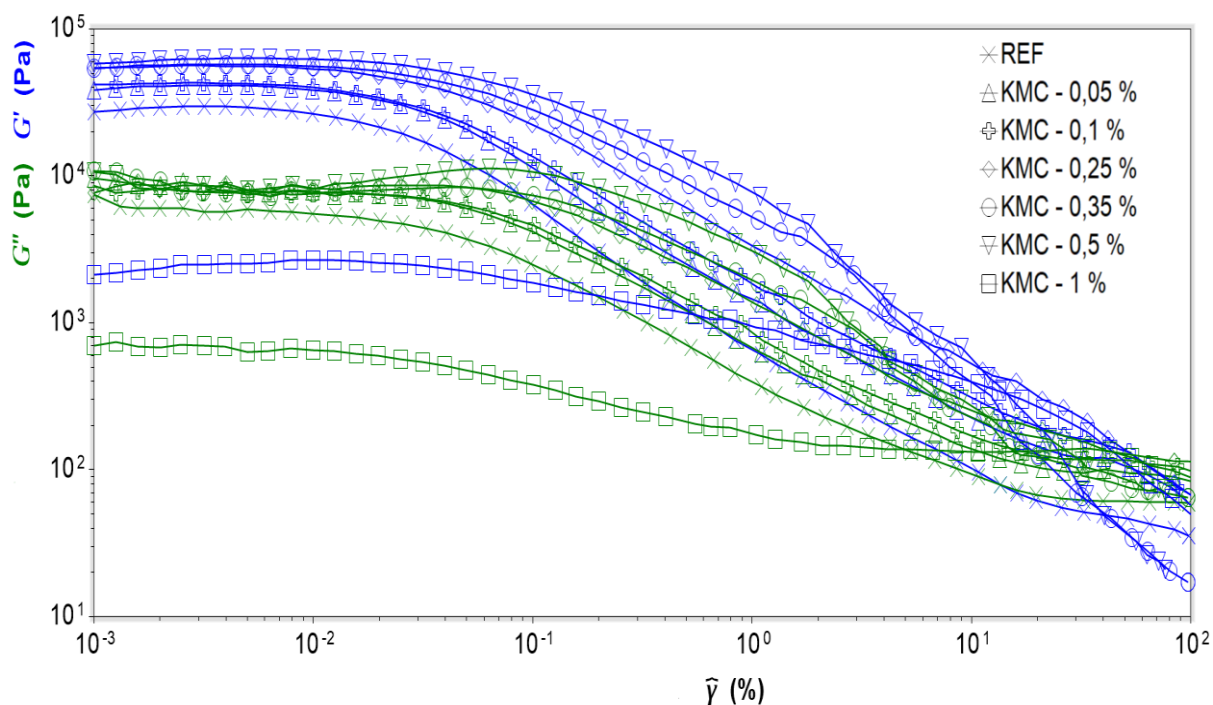
Obrázek 61 Vývin elastického (G') a ztrátového (G'') modulu vápenných malt s HEC v závislosti na amplitudě smykové deformace



Obrázek 62 Vývin elastického (G') a ztrátového (G'') modulu vápenných malt s HPMC v závislosti na amplitudě smykové deformace



Obrázek 63 Vývin elastického (G') a ztrátového (G'') modulu vápenných malt s HEMC v závislosti na amplitudě smykové deformace

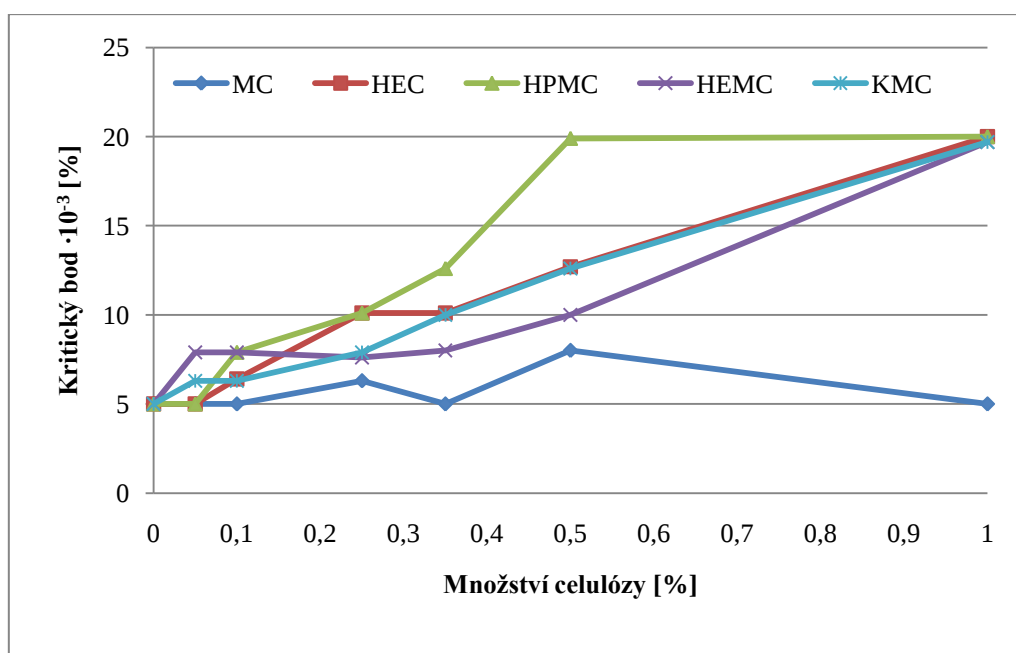


Obrázek 64 Vývin elastického (G') a ztrátového (G'') modulu vápenných malt s KMC v závislosti na amplitudě smykové deformace

Na grafech na obrázcích 60-64 je možno vidět průběh elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' vápenných malt s ethery celulózy v závislosti na smykové deformaci. Elastické moduly vyšly ve všech případech nad ztrátovými, stejně jako tomu bylo u vápenných past. Při nízkých smykových rychlostech byly rovněž hodnoty modulu v intervalu 10^3 - 10^5 Pa.

Tabulka 13 Kritické smykové deformace (γ_c) vápenných malt

Množství celulózy [%]	$\gamma_c \cdot 10^{-3}$ [%]				
	MC	HEC	HPMC	HEMC	KMC
0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
0,05	5,0	5,0	5,0	7,9	6,3
0,1	5,0	6,4	7,9	7,9	6,3
0,25	6,3	10,0	10,1	7,6	7,9
0,35	5,0	10,1	12,6	8,0	10,0
0,5	8,0	12,7	19,9	10,0	12,6
1	5,0	20,0	20,0	19,7	19,7

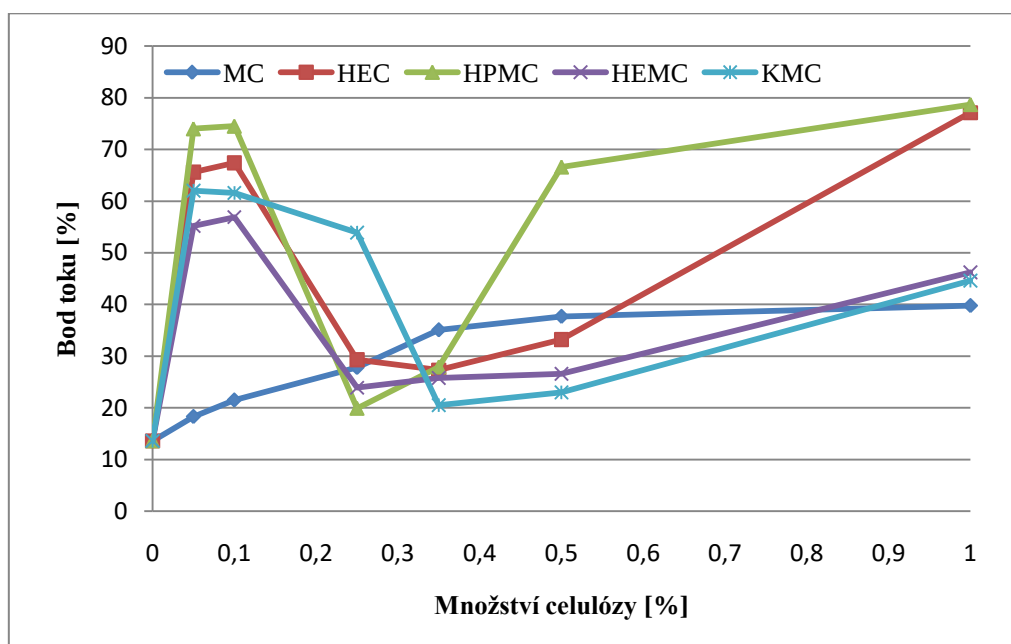


Obrázek 65 Porovnání kritických smykových deformací (γ_c) vápenných malt s různým druhem a množstvím celulózy

Z grafu (obrázek 65) lze pozorovat, že velikosti LVER u vápenných malt nejsou tak velké, především u 1% přídavku etheru, jako tomu bylo u zkoušených vápenných past. Referenční vápenná malta měla kritický bod o hodnotu 1,2 % nižší než vápenná pasta. U malt je vidět závislost délky LVER na množství přidaného etheru celulózy. Se zvyšující se dávkou použité přísady, roste kritická smyková deformace (LVER je delší, hmota je stabilnější). Maximální hodnota kritické smykové deformace vyšla 20 % u všech použitých etherů kromě MC. Stejné číselné hodnoty jako u teď zmíněných vápenných malt vyšly pouze u past s HEC. V případě MC neměla velikost dávky téměř žádný vliv na kritický bod. Vápenné malty s MC vykazovaly nejkratší délku LVER u všech použitých dávek etheru. Můžeme tedy říci, že vápenné malty s přídavkem MC jsou nejméně stabilními hmotami ze všech zkoušených směsí.

Tabulka 14 Smykové deformace v bodě toku (γ_f) vápenných malt

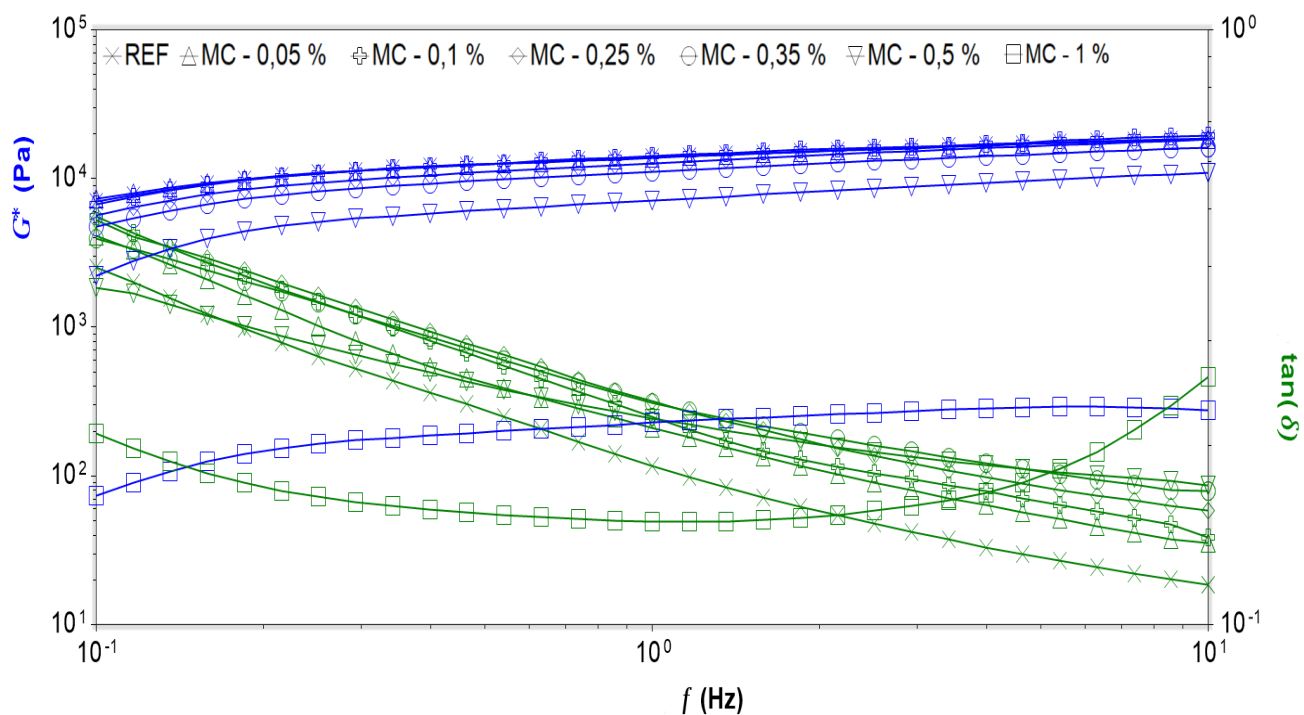
Množství celulózy [%]	γ_f [%]				
	MC	HEC	HPMC	HEMC	KMC
0	13,6	13,6	13,6	13,6	13,6
0,05	18,3	65,6	74,0	55,2	62,0
0,1	21,5	67,4	74,5	56,9	61,6
0,25	27,8	29,3	19,9	23,9	53,9
0,35	35,1	27,3	27,9	25,8	20,5
0,5	37,7	33,2	66,6	26,6	23,0
1	39,8	77,1	78,7	46,2	44,6



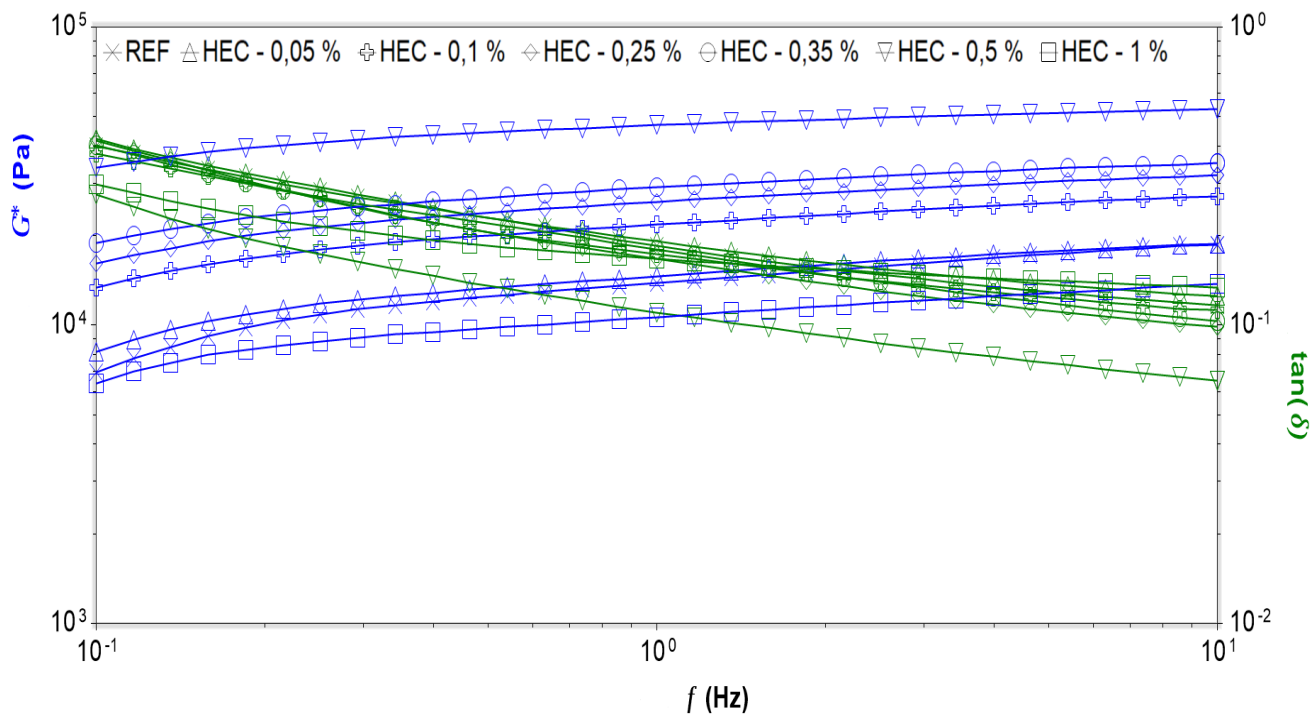
Obrázek 66 Porovnání smykových deformací v bodě toku (γ_f) vápenných malt s různým druhem a množstvím celulózy

Vápenné malty vykazují podobný průběh závislosti bodu toku na dávce etheru celulózy (obrázek 66), jako tomu bylo u zkoušených vápenných past. Referenční vápenná malta měla jen o 4 % vyšší hodnotu deformace v bodě toku, než tomu bylo u referenčního vzorku vápenné pasty. Při nízkých dávkách etheru došlo stejně jako u past nejdříve k nárůstu smykové deformace v bodě toku, kdy poté téměř u všech vzorků nastal pokles této hodnoty od dávky etheru 0,1 %. Nejrychlejší změna chování směsi z pevné látky na kapalinu byla zaznamenána u 0,25% množství etheru ve vápenné pastě. Nejpozději k této přeměně došlo u HEC 1 a HPMC 1, u kterých vyšla hodnota smykové deformace téměř 80 %. Od popsání chování malt se odlišuje pouze vápenná malta s MC (stejně jako tomu bylo u vápenných past), kdy smyková deformace v bodě toku postupně narůstá se zvyšující se dávkou používaného etheru celulózy. Avšak hodnota v bodě MC 1 nedosahovala tak vysokých hodnot, jako tomu bylo při použití jiných etherů.

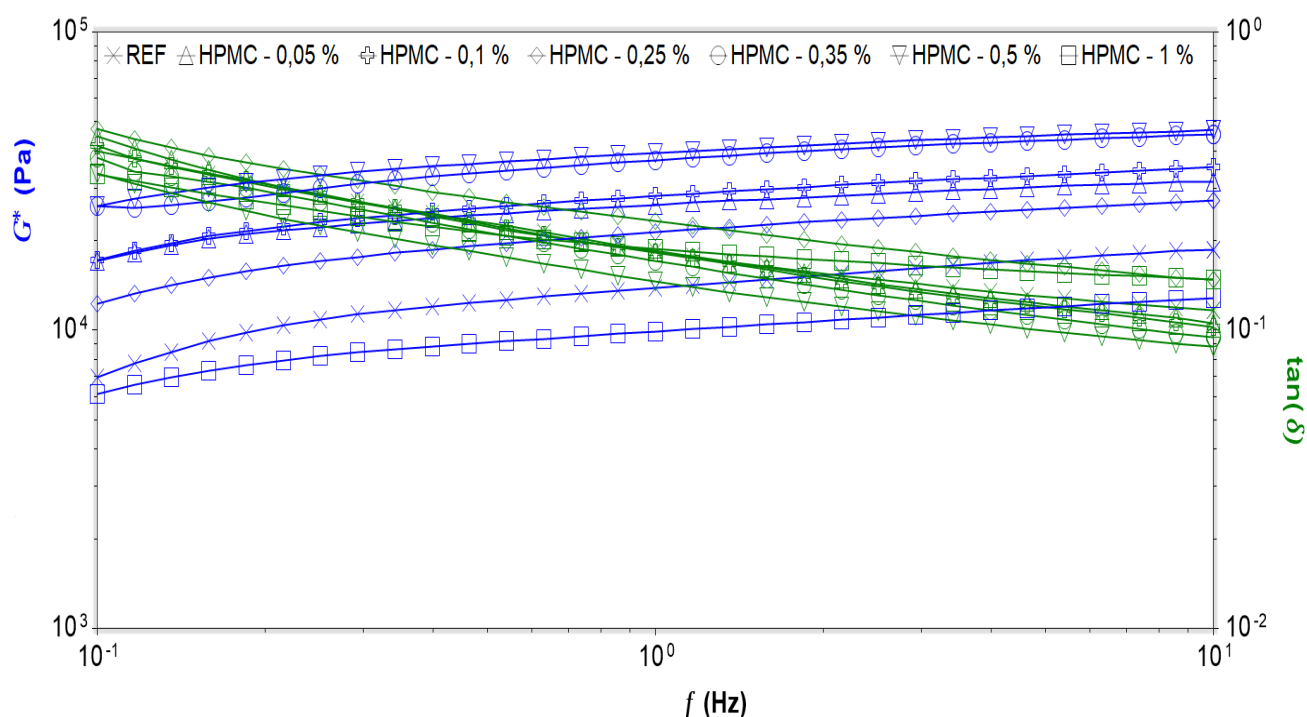
2.4.3. Oscilační měření – frekvenční modulace



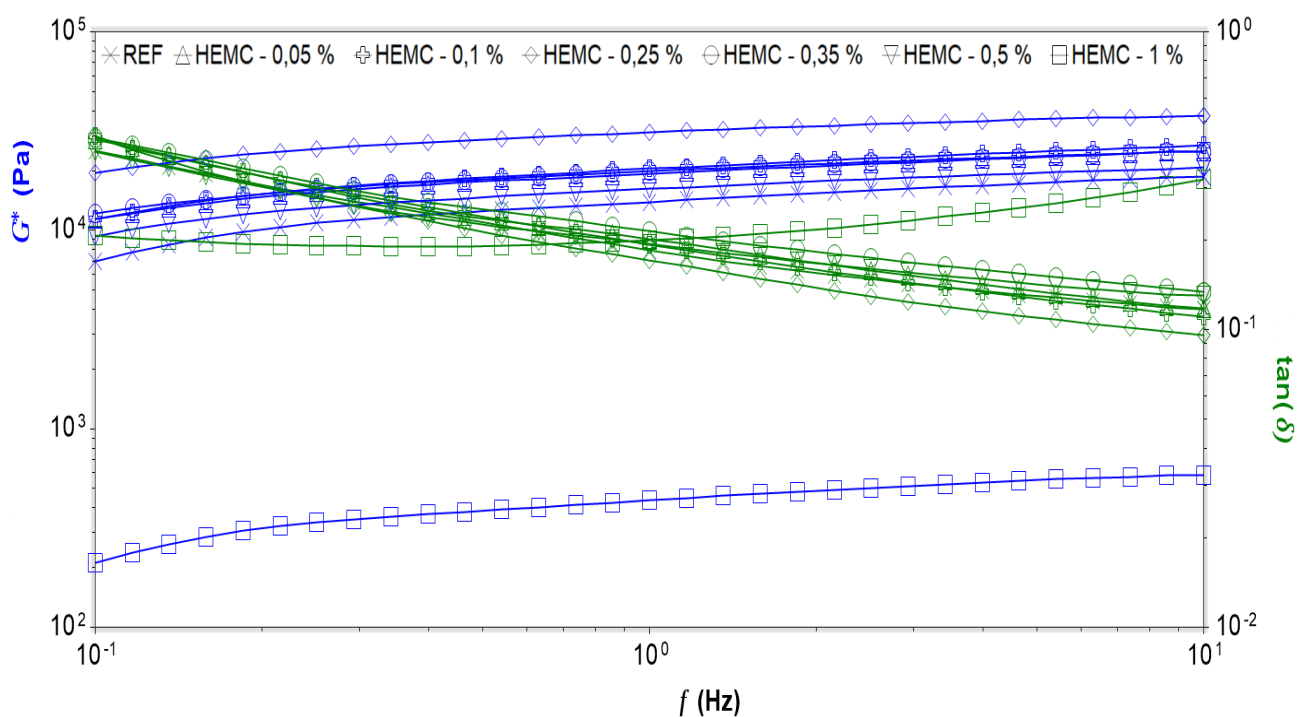
Obrázek 67 Vývin komplexního modulu (G^*) a ztrátového faktoru ($\tan(\delta)$) vápenných past s MC o různém množství v závislosti na frekvenci smykové deformace



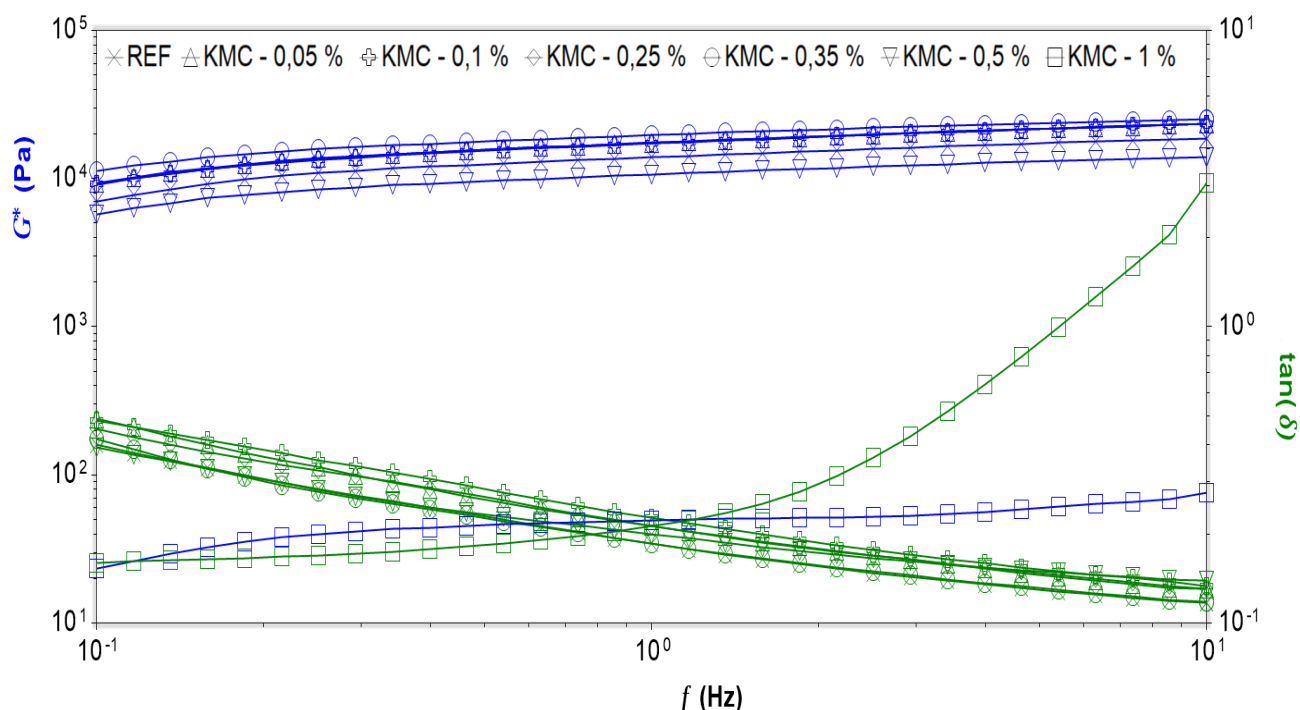
Obrázek 68 Vývin komplexního modulu (G^*) a ztrátového faktoru ($\tan(\delta)$) vápenných past s HEC o různém množství v závislosti na frekvenci smykové deformace



Obrázek 69 Vývin komplexního modulu (G^*) a ztrátového faktoru ($\tan(\delta)$) vápenných past s HPMC o různém množství v závislosti na frekvenci smykové deformace



Obrázek 70 Vývin komplexního modulu (G^*) a ztrátového faktoru ($\tan(\delta)$) vápenných past s HEMC o různém množství v závislosti na frekvenci smykové deformace

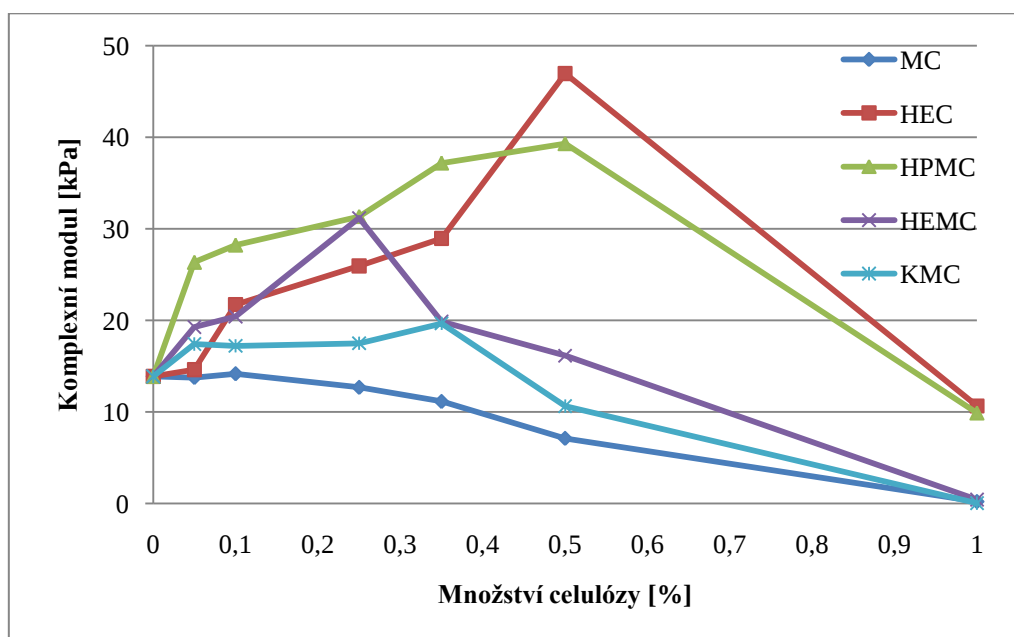


Obrázek 71 Vývin komplexního modulu (G^*) a ztrátového faktoru ($\tan(\delta)$) vápenných past s KMC o různém množství v závislosti na frekvenci smykové deformace

Při frekvenční modulaci byla u vápenných past sledována hodnota komplexního modulu G^* a ztrátového faktoru $\tan(\delta)$ při frekvenci 1 Hz (obrázky 67-71). Pro toto měření byla při nastavení použita hodnota kritické smykové deformace γ_c z oscilační amplitudové modulace. Čím vyšší je hodnota komplexního modulu, tím je látka tužší. V opačném případě, pokud je hodnota komplexního modulu nižší, tím se látka chová viskózněji. Při hodnocení ztrátového faktoru platí, že čím nižší je hodnota ztrátového faktoru, tím je látka tužší. Naopak pokud je hodnota ztrátového faktoru vyšší, látka chová viskózněji. U všech měřených G^* a $\tan(\delta)$ byl pozorován podobný průběh křivek, pouze křivka ztrátového faktoru u MC 1 a KMC 1 má odlišný trend, který je nejspíše způsoben vysokou dávkou etheru v pastě.

Tabulka 15 Komplexní modul (G^*) vápenných past při frekvenci smykové deformace $f = 1$ Hz

Množství celulózy [%]	G^* [kPa]				
	MC	HEC	HPMC	HEMC	KMC
0	13,9	13,9	13,9	13,9	13,9
0,05	13,8	14,6	26,4	19,3	17,4
0,1	14,2	21,7	28,2	20,4	17,2
0,25	12,7	25,9	31,4	31,2	17,5
0,35	11,2	29,0	37,2	19,9	19,7
0,5	7,1	47,0	39,3	16,2	10,6
1	0,2	10,7	9,9	0,4	0,0

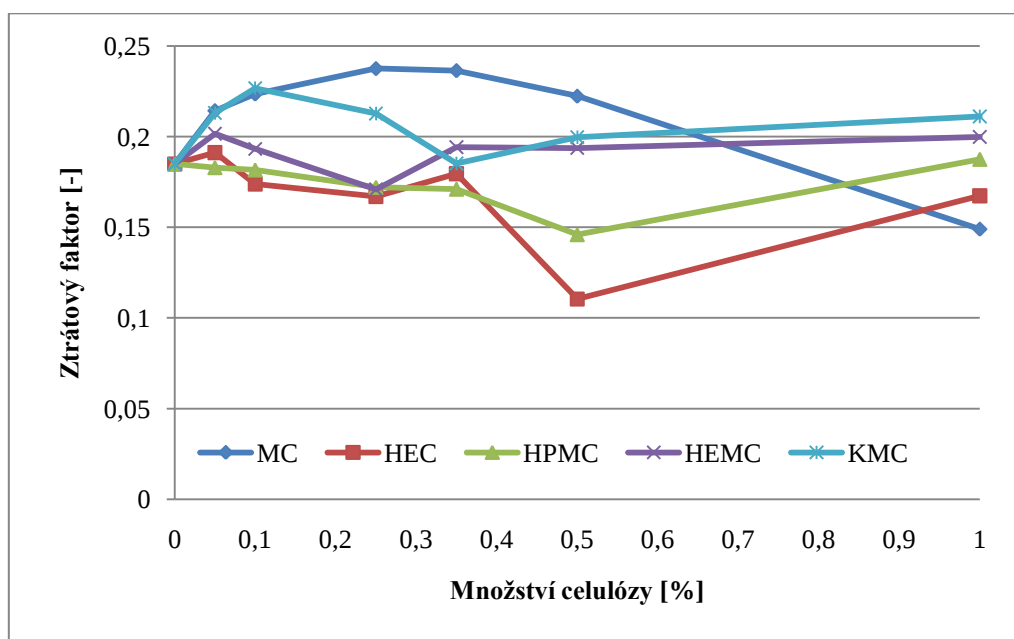


Obrázek 72 Porovnání komplexního modulu (G^*) vápenných past s různým druhem a množstvím celulózy při frekvenci smykové deformace $f = 1$ Hz

Na grafu na obrázku 72 jsou porovnány hodnoty komplexního modulu všech použitých vápenných past. Výsledné hodnoty komplexního smykového modulu byly porovnávány v jednotkách kPa. U vápenné pasty s MC se hodnota komplexního modulu s dávkou etheru snižovala. U ostatních typů etheru se nejprve komplexní modul s dávkou zvětšoval a od určitého vyššího přídatku docházelo k poklesu G^* . Nejvíce tuhými vápennými pastami byly vzorky HEC 0,5 a HPMC 0,5, které měly hodnotu komplexního modulu kolem 40 kPa. U referenční vápenné pasty vyšel komplexní modul 13,9 kPa, což dokazuje, že bez použití etherů celulózy vykazují pasty menší tuhost než v případě jejich použití. Nízké hodnoty u 1% přídatků jsou nejspíše ovlivněny příliš vysokou dávkou etheru způsobující nekonzistentnost malt.

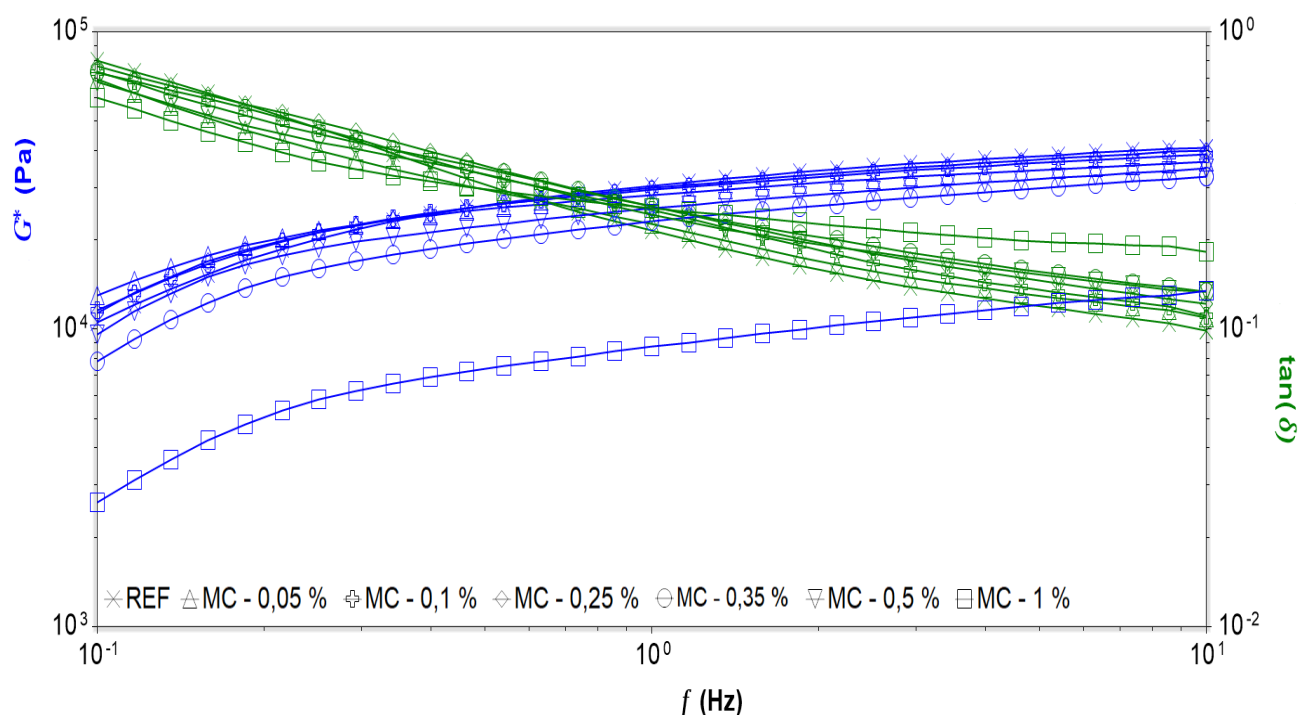
Tabulka 16 Ztrátový faktor ($\tan(\delta)$) vápenných past při frekvenci smykové deformace $f = 1$ Hz

Množství celulózy [%]	$\tan(\delta)$ [-]				
	MC	HEC	HPMC	HEMC	KMC
0	0,1849	0,1849	0,1849	0,1849	0,1849
0,05	0,2143	0,1911	0,1829	0,2016	0,2130
0,1	0,2235	0,1739	0,1816	0,1932	0,2267
0,25	0,2375	0,1669	0,1720	0,1709	0,2127
0,35	0,2364	0,1795	0,1710	0,1941	0,1852
0,5	0,2223	0,1104	0,1459	0,1937	0,1996
1	0,1490	0,1673	0,1875	0,1998	0,2111

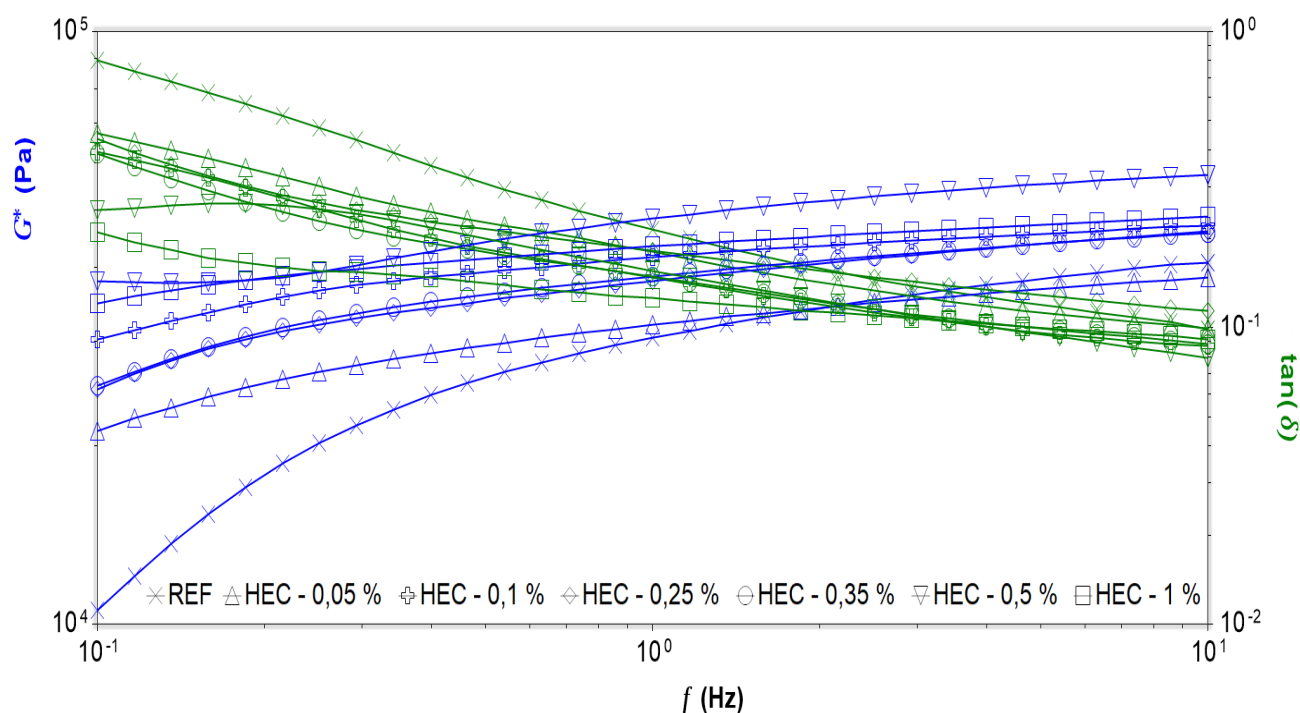


Obrázek 73 Porovnání ztrátového faktoru ($\tan(\delta)$) vápenných past s různým druhem a množstvím celulózy při frekvenci smykové deformace $f = 1$ Hz

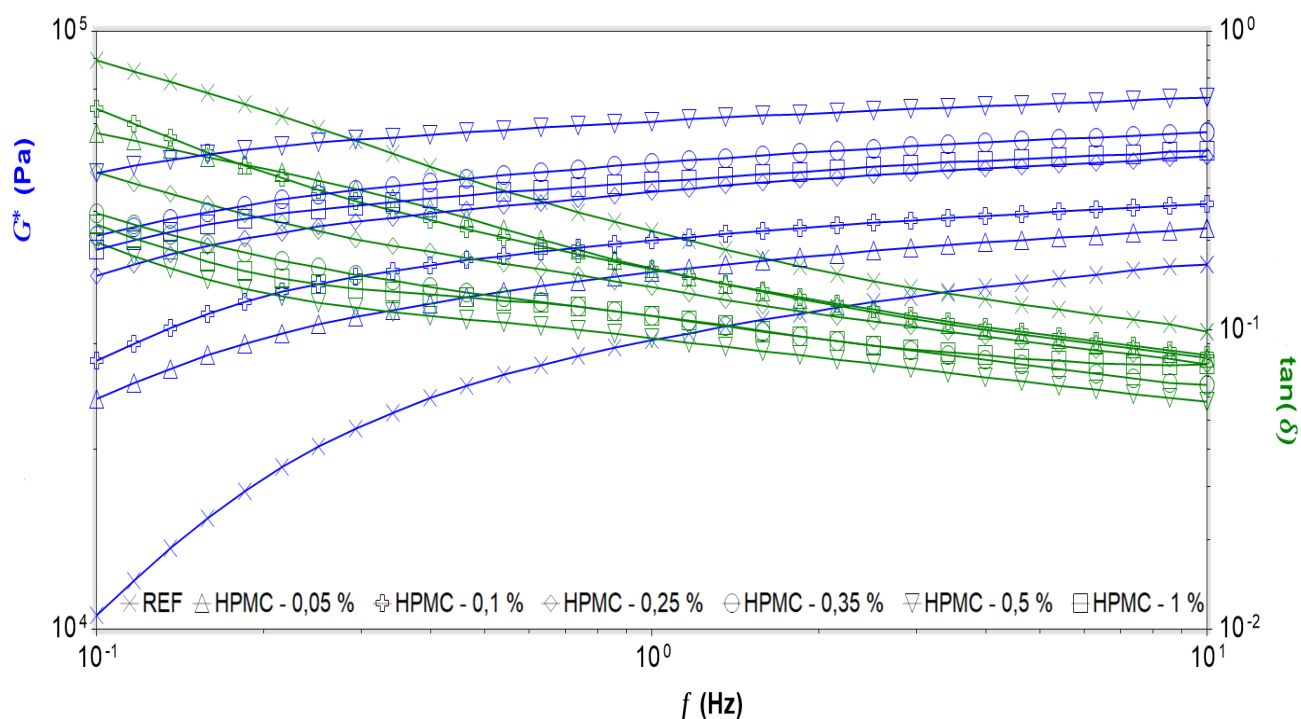
Na grafu (obrázek 73) byly porovnány hodnoty ztrátového faktoru $\tan(\delta)$ všech zkoušených vápenných past. U referenčního vzorku vyšel ztrátový faktor 0,1849. Po přidání etherů do past nedocházelo až na výjimky k výraznějším změnám v naměřených hodnotách ztrátového faktoru. Téměř u všech past se hodnoty pohybovaly v intervalu 0,15-0,25, jen směsi HPMC 0,5 a HEC 0,5 dosáhly nižších hodnot, což odpovídá i nejvyšším hodnotám komplexního modulu těchto směsí. Tyto směsi byly tedy nejvíce rigidní. Získané hodnoty ztrátového faktoru poukazují na relativně pevnou strukturu sledovaných past bez výraznější kapalné složky.



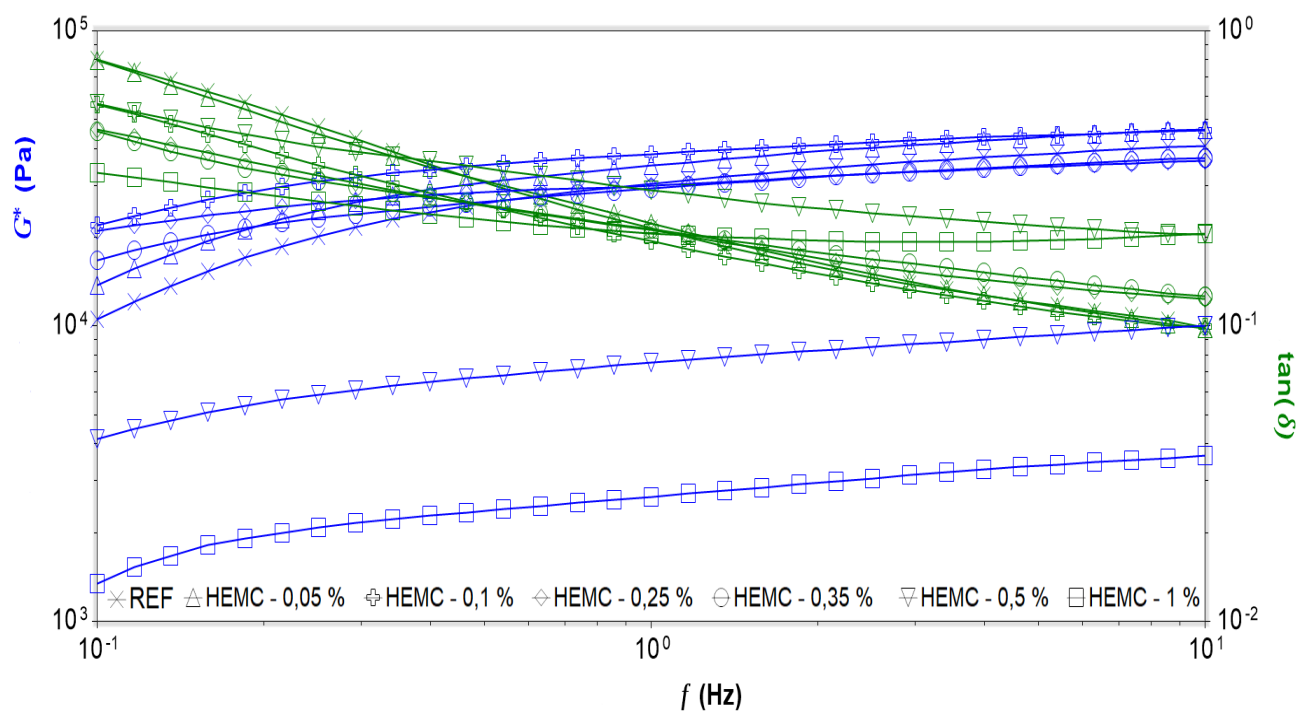
Obrázek 74 Vývin komplexního modulu (G^*) a ztrátového faktoru ($\tan(\delta)$) vápenných malt s MC o různém množství v závislosti na frekvenci smykové deformace



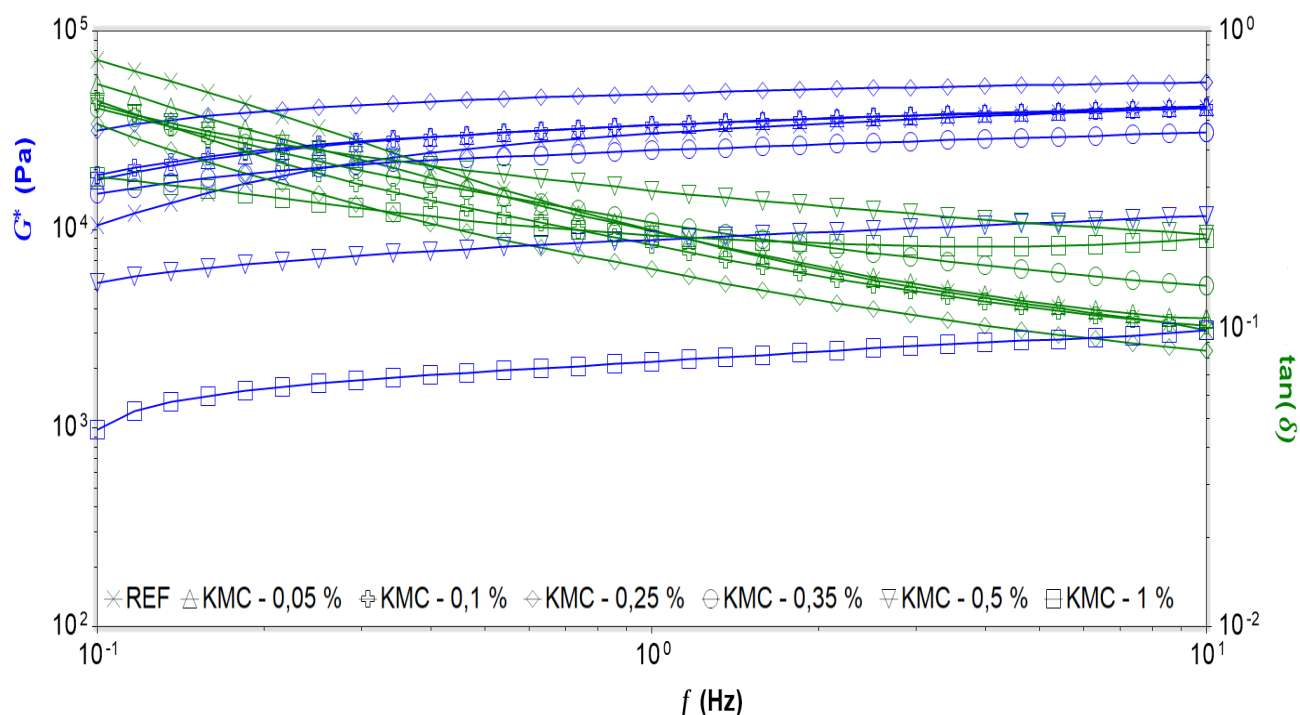
Obrázek 75 Vývin komplexního modulu (G^*) a ztrátového faktoru ($\tan(\delta)$) vápenných malt s HEC o různém množství v závislosti na frekvenci smykové deformace



Obrázek 76 Vývin komplexního modulu (G^*) a ztrátového faktoru ($\tan(\delta)$) vápenných malt s HPMC o různém množství v závislosti na frekvenci smykové deformace



Obrázek 77 Vývin komplexního modulu (G^*) a ztrátového faktoru ($\tan(\delta)$) vápenných malt s HEMC o různém množství v závislosti na frekvenci smykové deformace

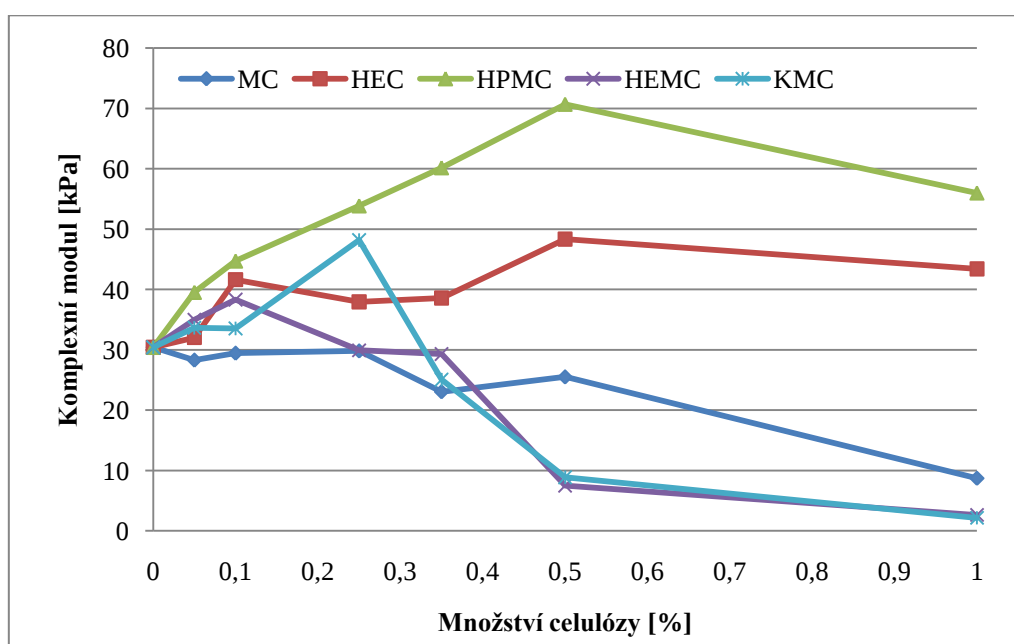


Obrázek 78 Vývin komplexního modulu (G^*) a ztrátového faktoru ($\tan(\delta)$) vápenných malt s KMC o různém množství v závislosti na frekvenci smykové deformace

Při frekvenční modulaci zkoušených malt byla stejně jako u vápenných past sledována hodnota komplexního modulu G^* a ztrátového faktoru $\tan(\delta)$ při frekvenci 1 Hz (obrázky 74-78). U všech grafů je vidět podobný průběh křivek.

Tabulka 17 Komplexní modul (G^*) vápenných malt při frekvenci smykové deformace $f = 1 \text{ Hz}$

Množství celulózy [%]	G^* [kPa]				
	MC	HEC	HPMC	HEMC	KMC
0	30,4	30,4	30,4	30,4	30,4
0,05	28,3	32,0	39,5	35,0	33,6
0,1	29,4	41,6	44,7	38,3	33,6
0,25	29,8	38,0	53,9	29,9	48,2
0,35	23,1	38,6	60,2	29,3	25,1
0,5	25,5	48,3	70,7	7,5	8,9
1	8,7	43,4	56,0	2,6	2,2

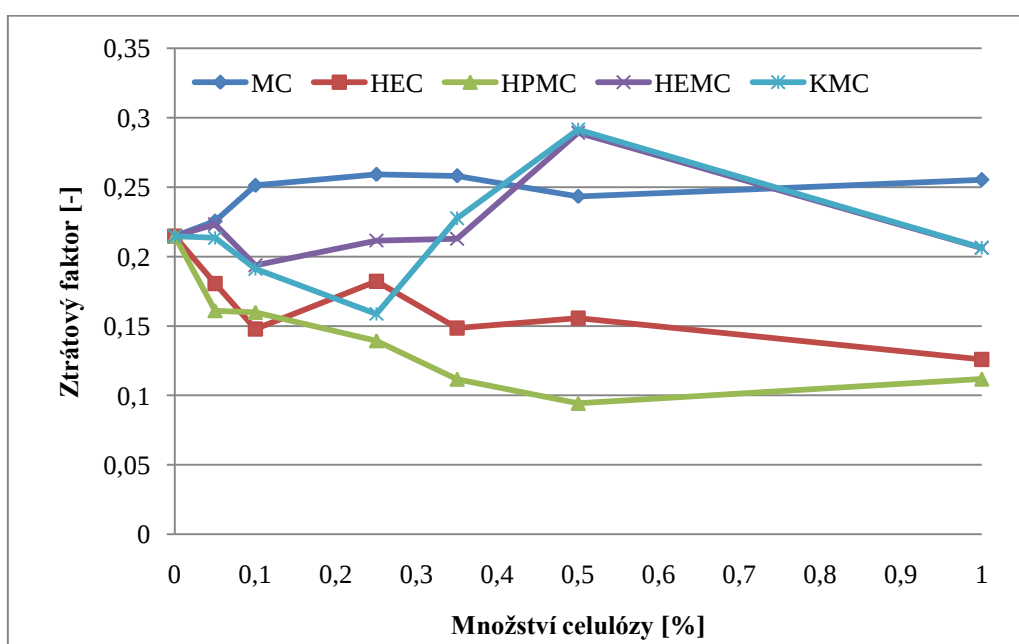


Obrázek 79 Porovnání komplexního modulu (G^*) vápenných malt s různým druhem a množstvím celulózy při frekvenci smykové deformace $f = 1 \text{ Hz}$

Na grafickém vyhodnocení frekvenční modulační oscilačního měření (obrázek 79) byl vyhodnocen komplexní modul u všech použitých vápenných malt při frekvenci 1 Hz. Hodnota G^* u referenční malty vyšla 30,4 kPa, což je o 16,5 kPa více, než tomu bylo u referenční vápenné pasty. Malty s HPMC vykazovali podobný průběh, jako tomu bylo u past. Komplexní modul se zvyšující koncentrací etheru rostl do HPMC 0,5. U malt s KMC a HEMC došlo při nízkých přídavech etheru k nárůstu G^* a už od dávky 0,25 % komplexní modul klesl. V případě MC hodnoty komplexního modulu klesaly spolu se zvětšující dávkou tohoto etheru, stejně jako tomu bylo v případě zkoušených vápenných past s MC.

Tabulka 18 Ztrátový faktor ($\tan(\delta)$) vápenných malt
při frekvenci smykové deformace $f = 1$ Hz

Množství celulózy [%]	$\tan(\delta)$ [-]				
	MC	HEC	HPMC	HEMC	KMC
0	0,2148	0,2148	0,2148	0,2148	0,2148
0,05	0,2256	0,1806	0,1611	0,2232	0,2135
0,1	0,2513	0,1478	0,1599	0,1938	0,1911
0,25	0,2592	0,1822	0,1394	0,2116	0,1588
0,35	0,2582	0,1486	0,1117	0,2129	0,2276
0,5	0,2434	0,1557	0,0943	0,2892	0,2915
1	0,2554	0,1260	0,1118	0,2063	0,2065



Obrázek 80 Porovnání ztrátového faktoru ($\tan(\delta)$) vápenných malt s různým druhem a množstvím celulózy při frekvenci smykové deformace $f = 1$ Hz

Na grafu na obrázku 80 byly porovnány hodnoty ztrátového faktoru $\tan(\delta)$ všech použitých vápenných malt. U referenčního vzorku vyšla hodnota ztrátového faktoru 0,2148. Bylo tedy správně ověřeno, že referenční vzorek vápenné malty je tužšího charakteru než referenční pasta, která měla hodnotu ztrátového faktoru nižší (0,1849). S přidavkem etheru do malty byl pozorován odlišný průběh chování u různých typů etherů. V případě malt s MC a HEMC došlo při nízkých dávkách etheru k mírnému zvýšení ztrátového faktoru a při vyšších dávkách k jeho poklesu. U malty s HEC byl pozorován pokles ztrátového faktoru se zvyšující koncentrací etheru, pouze HEC 0,25 se vychýlila a zvětšila hodnotu oproti předchozí nižší dávce. Zkoušené malty s přidavkem HPMC vykazovaly jako jediné postupný pokles ztrátového faktoru (látka se stávala tužší) do hodnoty HPMC 0,5.

Závěr

Cílem této diplomové práce bylo analyzovat, jaký vliv mají různé druhy etherů celulózy na reologické vlastnosti vápenných past a malt.

V teoretické části byly popsány jednotlivé reologické parametry, které se v souvislosti s reologií často používají. Dále bylo popsáno tokové chování látek a reologické modely, které se uplatňují při matematickém vyhodnocení tokových křivek. Byly představeny nejčastěji používané měřicí postupy, jako jsou měření toku látek, oscilační měření nebo metody creep a recovery. K určení reologických vlastností slouží přístroje nazývané viskozimetry a reometry. Reometry jsou podle požadovaných výstupů děleny na rotační, kapilární a pádové. Nejčastější uplatnění nacházejí rotační reometry, které se mohou skládat z geometrie typu deska-deska, válec-deska, kužel-deska nebo jiného speciálního typu geometrie. Následně byly představeny jednotlivé použité ethery celulózy a jejich vliv na reologické vlastnosti pojiv.

V experimentální části byl zkoumán vliv etherů celulózy na reologické vlastnosti čerstvých vápenných past a malt. Celé měření bylo provedeno na rotačním reometru se speciální geometrií pro stavební materiály. Byly zkoušeny vápenné pasty a malty s pěti různými druhy etherů celulózy. Použitými ethery byly methylcelulóza, hydroxyethylcelulóza, hydroxypropylmethylcelulóza, hydroxyethylmethylcelulóza a karboxymethylcelulóza. Tyto ethery byly přidávány k suchým surovinám v dávkách 0,05 %, 0,1 %, 0,25 %, 0,35 %, 0,5 % a 1 % z hmotnosti vápenného hydrátu. Vodní součinitel byl použit u všech vápenných past 1,15. U vápenných malt byl poměr vody k vápnu 1,4 a pojivo s plnivem bylo váženo v poměru 1 : 1 objemově. Cílem bylo provést a vyhodnotit tokové a oscilační měření, přesněji amplitudovou a frekvenční modulaci. U tokových křivek, kdy se smyková rychlost snižovala, byly stanovovány pomocí modelu Herschel-Bulkley hodnoty mezí toku, koeficientů konzistence a tokové indexy. Při amplitudové modulaci byly sledovány hodnoty kritických smykových deformací, v tomto bodě nastává přechod z pevné látky v gel. Dále byly u tohoto typu měření sledovány výsledky smykových deformací v bodě toku, neboli stav, kdy se z gelové látky stává kapalina. Na závěr byla prováděna frekvenční modulace, u které byly při nastavování vstupních parametrů používány hodnoty kritické smykové deformace z amplitudového měření. V tomto případě byly zjišťovány hodnoty komplexních modulů a ztrátových faktorů při frekvenci 1 Hz. Čím vyšší je komplexní smykový modul a nižší hodnota ztrátového faktoru, tím je látka tužší. Výsledky zkoušek byly porovnávány mezi jednotlivými použitými ethery a také s referenčními hodnotami.

Jelikož požadavky na reologické měření nepředepisují žádné normy, tak bylo nastavení měření pro jednotlivé testy voleno z informací získaných z odborné literatury a na základě chování referenčních vzorků. Při měření toku byl u všech vápenných past i malt pozorován postupný přechod při zvyšující se koncentraci etheru z tixotropního chování referenčního vzorku do reopektického systému, který je typický pro dilatantní kapaliny. Mez toku u vápenných past neukazuje jasnou závislost na dávce etheru, jelikož u každého druhu etheru byly výsledky odlišné. Nejlépe dopadla vápenná pasta s hydroxyethylcelulózou, kdy se zvyšující se dávkou etheru celulózy docházelo ke zvýšení meze toku. V případě vápenných past docházelo ke zvyšování meze toku do množství etheru 0,5 %. Poté všechny meze toku klesly, s výjimkou hydroxyethylmethylcelulózy, u které každá vyšší dávka etheru mez toku

zvyšovala. U vápenných past a malt byl požadavek na zvyšující se mez toku pro lepší plasticitu. Tato závislost je důležitá např. při aplikaci vápenných omítek, kdy je požadována především vysoká přídržnost ke zdivu. Plastická viskozita klesala u všech zkoušených vápenných past a malt s přidavkem etheru, kromě pasty s hydroxyethylcelulózou, kdy od přidavku etheru 0,35 % docházelo k nárůstu koeficientu konzistence. Žádaným výsledkem byla zvyšující se viskozita se zvyšujícím se přidavkem etheru, kvůli lepší přilnavosti směsi. Tokový index se u vápenných past se vzrůstajícím množstvím etheru zvyšuje a vykazuje u všech 1% dávek hodnotu větší než 1, což znamená, že se s přidavkem etheru se mění pseudoplastické chování na dilatantní. Zkoušené vápenné malty s 1% přidavkem vykázaly tokový index menší než 1 pouze u malty s methylcelulózou. Požadavek na tokový index byl, aby docházelo k jeho snížení nebo žádnému ovlivnění, aby bylo udrženo tixotropní chování. U amplitudové modulace při oscilačním měření byla hodnocena kritická smyková deformace a smyková deformace v bodě toku. Kritická smyková deformace téměř u všech zkoušených vápenných past a malt rostla s dávkou etheru celulózy, což značí vyšší stabilitu směsi při vyšším přidavku etheru. Smyková deformace v bodě toku je ukazatel přechodu z pevné či gelové látky na kapalnou. Se zvyšující se hodnotou smykové deformace je struktura látky odolnější vůči vnějším zásahům a chová se jako pevná látka. U vápenných past a malt bylo pozorováno při nízkých koncentracích etheru zvyšování smykové deformace v bodě toku a následný pokles. Přibližně od množství etheru 0,25 % docházelo k postupnému zvyšování smykové deformace v bodě toku, čili k pozdější přeměně v kapalnou látku. U frekvenční modulace při oscilačním měření byl sledován komplexní modul a ztrátový faktor při frekvenci 1 Hz. U zkoušených vápenných past a malt, do kterých byla přidávána hydroxyethylcelulóza nebo hydroxypropylmethylcelulóza, byl pozorován podobný průběh, kdy při dávce etheru 0,5 % byla hodnota komplexního modulu největší (látka byla nejtužší). V případě ztrátového faktoru vyšly hodnoty u většiny vzorků s 1% přidavkem etheru nižší než hodnoty referenčních vzorků. Znamená to tedy vyšší tuhost u past a malt s 1 % etheru.

Vliv přidavku etherů celulózy neměl očekávaný vliv na vlastnosti vápenných past a malt, především kvůli negativnímu ovlivnění koeficientu konzistence. Z dosažených výsledků se jeví jako nejvíce perspektivní 0,5% a 1% přídavek HEC do vápenné pasty a 0,5% přídavek HEC nebo HPMC do vápenné malty. Relativně dobrých výsledků též dosáhla vápenná malta s 0,35% přidavkem HEMC. K přesnějšímu doporučení je nutné provést na těchto zkoušených vzorcích také vyhodnocení parametrů v zatvrdlém stavu.

Seznam použitých zdrojů

- [1] HAVRÁNEK, A. *Reologie a její aplikace na biolátky* [online]. [cit. 2018-01-01]. Dostupné z: <http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:uj9j6zRHK9QJ:web.ftvs.cu>
- [2] GRISKEY, R.G. *Polymer Process Engineering: Applied polymer rheology*. Dordrecht: Springer, 1995, s. 105-140. ISBN 978-94-011-0581-1.
- [3] *Reologie* [online]. [cit. 2018-01-01]. Dostupné z: http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/kurz_fyziky_pro_DS/display.php/kontinuum/2
- [4] HOLUBOVÁ, R. *Základy reologie a reometrie kapalin*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2014, 49 s. ISBN 978-80-244-4178-8.
- [5] SCHRAMM, G. *A Practical Approach to Rheology and Rheometry*. 2nd Edition. Karlsruhe: Gebrueder HAAKE, 2000, 291 s. ISBN 0.0.010.2–1998 II.
- [6] JANALÍK, J. *Viskozita tekutin a její měření*. Ostrava: VŠB TU Ostrava, 2010, 66 s. ISBN 13-978-0195154-51-1.
- [7] STRUBLE, L.J. a J. XIHUANG. *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology: Rheology*. New York: William Andrew, 2001, s. 333-367. ISBN 978-0-8155-1437-4.
- [8] *Reologické chování tekutin – stanovení reogramů* [online]. [cit. 2018-01-01]. Dostupné z: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/RC.pdf>
- [9] STEFFE, J.F. *Reological Methods in Food Process Engineering*. East Lansing: Freeman Press, 1996, 418 s. ISBN 0-9632036-1-4.
- [10] HILL, A. *Rheology school: Introducing Rotational Rheology & Kinexus* [online]. UK: Malvern Instruments Limited, 2016, 89 s. [cit. 2018-01-03]. Dostupné z: http://www.anamet.cz/sites/all/storage/01_Introducing_Rheology_and_Kinexus.pdf
- [11] CHAPLIN, M. *Hydrocolloid Rheology. Water Structure and Science* [online]. [cit. 2018-01-08]. Dostupné z: <http://www1.lsbu.ac.uk/water/rheology.html>
- [12] RAO, M.A. *Flow and Functional Models for Rheological Properties of Fluid Foods. Rheology of Fluid and Semisolid Foods*. 2nd Edition. Boston: Springer, 2007, s. 27-61. ISBN 978-0-387-70929-1.
- [13] *Schlumberger* [online]. 2011 [cit. 2017-05-12]. Rheological models. Dostupné z: <http://www.glossary.oilfield.slb.com/en/Terms/r/rheological.aspx>
- [14] *Seminář reologie* [online]. In: Pragolab, 2015, 107 s. [cit. 2018-01-03]. Dostupné z: https://www.pragolab.cz/files/download/Seminar_reologie_2015.pdf
- [15] *Viscoelasticity, Creep and Oscillation Experiment: Basic Seminar Applied Rheology* [online]. In: Thermo Fisher Scientific, 58 s. [cit. 2018-01-04]. Dostupné z:

- http://personal.icv.csic.es/reo2013/pdf/08_Viscoelasticity_Creep_Oscillation_e_20110616.pdf
- [16] MAZZEO, F.A. *Importance of Oscillatory Time Sweeps in Rheology* [online]. New Castle DE: TA Instruments [cit. 2018-01-04]. Dostupné z: <http://www.tainstruments.com/pdf/literature/RH081.pdf>
 - [17] *Reologie* [online]. Ústav fyziky a materiálového inženýrství Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, 17 s. [cit. 2018-01-05]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_03.pdf
 - [18] *Měření tokových vlastností* [online]. Ústav fyziky a materiálového inženýrství Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, 7 s. [cit. 2018-01-05]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP_05.pdf
 - [19] *Building Material Cell* [online]. [cit. 2017-12-14]. Dostupné z: <https://www.anton-paar.com/corp-en/>
 - [20] RENNER, V. *Metody měření viskozity* [online]. Integrovaná střední škola, Slaný [cit. 2017-08-20]. Dostupné z: http://xyz12345.wz.cz/tmr/zkousky_provoz_mat.html
 - [21] KOMÁREK, J. *Deriváty celulózy*. Praha: SNTL, 1966, 181 s.
 - [22] MCMURRY, J. *Organická chemie*. Brno: Vutium, 2007, 1260 s. ISBN 8021432918.
 - [23] AKIL, H.M., M.F. OMAR, A.A.M. MAZUKI, S. SAFIEE, Z.A.M. ISHAK a A.A. BAKAR. Kenaf fiber reinforced composites: A review. *Materials and Design*. 2011, 32, s. 4107-4121.
 - [24] BRANDT, L. Cellulose Ethers. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, 2000.
 - [25] KE, H., J. ZHOU a L. ZHANG. Structure and physical properties of methylcellulose synthesized in NaOH/urea solution. *Polymer Bulletin*. 2006, 56(4-5), s. 349-357.
 - [26] *Methylcellulose* [online]. In: [cit. 2017-10-22]. Dostupné z: http://www.dow.com/dowwolff/en/industrial_solutions/polymers/methylcellulose/
 - [27] MARQUES-MARINHO, F.D. a C.D. VIANNA-SOARES. Cellulose and Its Derivatives Use in the Pharmaceutical Compounding Practice. *Cellulose - Medical, Pharmaceutical and Electronic Applications* [online]. 2013 [cit. 2018-01-05]. Dostupné z: <https://www.intechopen.com/books/cellulose-medical-pharmaceutical-and-electronic-applications>
 - [28] *Structural chemical formula of methyl cellulose polymer Vector* [online]. [cit. 2017-10-22]. Dostupné z: <https://rfclipart.com/structural-chemical-formula-of-methyl-cellulose-polymer-86650-vector-clipart.html>
 - [29] ABDEL-HALIM, A.S. Chemical modification of cellulose extracted from sugarcane bagasse: Preparation of hydroxyethyl cellulose. *Arabian Journal of Chemistry*. 2014, 7(3), s. 362-371.

- [30] JAWORSKA, M. a O. VOGT. Pochodne sorbitolu i celulozy jako czynniki żelujące. *Chemik*. 2013, 67(3), s. 242-249.
- [31] *Methyl Hydroxyethyl Cellulose (MHEC)* [online]. [cit. 2017-10-22]. Dostępne z: <http://www.chinahpmc.cn/methyl-hydroxyethyl-cellulose-mhec.html>
- [32] PATURAL, L., P. GROSSEAU, A. GOVIN, J. POURCHEZ a B. RUOT. *Water transport in freshly-mixed mortars containing cellulose ethers*. Cerem, 2010.
- [33] AL-ASSAF, S. a G.O. PHILLIPS. Structure-Function Relationships. *Hydrocolloids* [online]. 2009, 23(3), s. 17-20 [cit. 2018-01-05]. Dostępne z: <https://www.researchgate.net/project/please-see-website-link-http-wwwchesteracuk-ifs-staff-SaphwanAl-assaf>
- [34] SEABRA, M.P., H. PAIVA, J.A. LABRINCHA a V.M. FERREIRA. Admixtures effect on fresh state properties of aerial lime based mortars. *Construction and Building Materials*. 2008, 23(2), s. 1147–1153.
- [35] IZAGUIRRE, A., J. LANAS a J.I. ÁLVAREZ. Behaviour of a starch as a viscosity modifier for aerial lime-based mortars. *Carbohydrate Polymers*. 2009, 80(1), s. 222-228.
- [36] IZAGUIRRE, A., J. LANAS a J.I. ÁLVAREZ. Characterization of aerial lime-based mortars modified by the addition of two different water-retaining agents. *Cement & Concrete Composites*. 2010, 33, s. 309–318.
- [37] SPYCHAŁA, E. The effect of lime and cellulose ether on selected properties of plastering mortar. *Procedia Engineering*. 2015, 108, s. 324-331.
- [38] MEDIĆ, V. *Influence of Hydroxypropyl Guar on Water Retention of Cement Based Renders*. Kreševo, 2013, s. 57-60.
- [39] POINOT, T., M.C. BARTHOLIN, A. GOVIN a P. GROSSEAU. Influence of the polysaccharide addition method on the properties of fresh mortars. *Cement and Concrete Research*. 2015, 70, s 50-59.
- [40] GOVIN, A., M. BARTHOLIN, B. BIASOTTI, M. GIUDICI, V. LANGELLA a P. GROSSEAU. *Effect of Guar Gum Derivatives on Fresh State Properties of Portland Cement-Based Mortars*. Melbourne, 2015.
- [41] CAPPELLARI, M., A. DAUBRESSE a M. CHAOUICHE. Influence of organic thickening admixtures on the rheological properties of mortars: Relationship with water-retention. *Construction and Building Materials*. 2012, 38, s. 950-961.
- [42] PHAN, V.T. *Relationship between the adhesive properties and the rheological behavior of fresh mortars*. Cachan, 2013, s. 62-87.

Seznam použitých zkratek a symbolů

η	dynamická viskozita [Pa·s]
τ	smykové napětí [Pa]
$\dot{\gamma}$	smyková rychlost [s^{-1}]
ν	kinematická viskozita [$m^2 \cdot s^{-1}$]
ρ	hustota [$kg \cdot m^{-3}$]
G^*	komplexní modul [Pa]
γ	smyková deformace [-]
δ	fázový úhel [$^\circ$]
G'	elastický modul [Pa]
G''	ztrátový modul [Pa]
$\tan(\delta)$	ztrátový faktor [-]
$\sin(h)$	hyperbolický sinus [-]
i	imaginární jednotka [-]
τ_0	mez toku [Pa]
η_{pt}	plastická viskozita [Pa·s]
K	koeficient konzistence [Pa·s]
n	tokový index [-]
η_∞	viskozita při smykové rychlosti $= \infty$ [Pa·s]
α, b, m	konstanta [-]
LVER	lineární viskoelastická oblast
f	frekvence [Hz]
γ_c	kritická smyková deformace [%]
γ_f	deformace v bodě toku [%]
PVC	polyvinylchlorid
w	vodní součinitel [-]
Ca(OH)₂	hydroxid vápenatý
VEAs	vodoretenční přísady
CE	ether celulózy
REF	referenční vzorek
MC	methylcelulóza
HEC	hydroxyethylcelulóza
HPMC	hydroxypropylmethylcelulóza
HEMC	hydroxyethylmethylcelulóza
KMC	karboxymethylcelulóza
HPG	hydroxypropylguar

Seznam tabulek

Tabulka 1 Hodnoty viskozity při teplotě 20 °C	12
Tabulka 2 Zhodnocení vybraných reometrů	25
Tabulka 3 Složení vápenných past, vodní součinitel $w = 1,15$	33
Tabulka 4 Složení vápenných malt, vodní součinitel $w = 1,4$	34
Tabulka 5 Meze toku (τ_0) vápenných past	40
Tabulka 6 Koeficienty konzistence (K) vápenných past	41
Tabulka 7 Tokové indexy (n) vápenných past	42
Tabulka 8 Meze toku (τ_0) vápenných malt	46
Tabulka 9 Koeficienty konzistence (K) vápenných malt.....	47
Tabulka 10 Tokové indexy (n) vápenných malt	48
Tabulka 11 Kritické smykové deformace (γ_c) vápenných past.....	52
Tabulka 12 Smykové deformace v bodě toku (γ_f) vápenných past	53
Tabulka 13 Kritické smykové deformace (γ_c) vápenných malt	57
Tabulka 14 Smykové deformace v bodě toku (γ_f) vápenných malt.....	58
Tabulka 15 Komplexní modul (G^*) vápenných past při frekvenci smykové deformace $f =$ 1 Hz	62
Tabulka 16 Ztrátový faktor ($\tan(\delta)$) vápenných past při frekvenci smykové deformace $f =$ 1 Hz	63
Tabulka 17 Komplexní modul (G^*) vápenných malt při frekvenci smykové deformace $f =$ 1 Hz	67
Tabulka 18 Ztrátový faktor ($\tan(\delta)$) vápenných malt.....	68

Seznam obrázků

Obrázek 1 Toková křivka (vlevo) a viskozitní křivka (vpravo) newtonských kapalin.....	12
Obrázek 2 Vliv toku na uspořádání částic u nenewtonských kapalin.....	13
Obrázek 3 Rozdělení kapalin podle tokového chování.....	13
Obrázek 4 Toková křivka (vlevo) a viskozitní křivka (vpravo) pseudoplastických kapalin ..	14
Obrázek 5 Toková křivka (vlevo) a viskozitní křivka (vpravo) dilatantních kapalin.....	14
Obrázek 6 Toková křivka (vlevo) a viskozitní křivka (vpravo) ideálně plastických kapalin .	15
Obrázek 7 Toková křivka (vlevo) a viskozitní křivka (vpravo) skutečných plastických kapalin	15
Obrázek 8 Závislost smykového napětí na smykové rychlosti pro tixotropní tekutinu (vlevo) a reopektickou tekutinu (vpravo)	16
Obrázek 9 Zobrazení složek komplexního modulu	17
Obrázek 10 Grafické zobrazení vybraných reologických modelů.....	18
Obrázek 11 Grafické zobrazení tokové a viskozitní křivky.....	19
Obrázek 12 Znázornění vyhodnocení LVER.....	20
Obrázek 13 Znázornění kritické smykové deformace γ_c a smykové deformace v bodě toku γ_f	20
Obrázek 14 Klasifikace materiálu pomocí frekvenčního měření	21
Obrázek 15 Creep a recovery test u různých druhů látek	21

Obrázek 16 Geometrie typu deska-deska	22
Obrázek 17 Geometrie typu válec-válec	23
Obrázek 18 Geometrie typu kužel-deska	23
Obrázek 19 Kapilární reometr	24
Obrázek 20 Höpplerův kuličkový viskozimetr	24
Obrázek 21 Makromolekula celulózy	26
Obrázek 22 Strukturní vzorec MC	26
Obrázek 23 Strukturní vzorec HEC	27
Obrázek 24 Strukturní vzorec HPMC	27
Obrázek 25 Strukturní vzorec HEMC	28
Obrázek 26 Strukturní vzorec KMC	28
Obrázek 27 Strukturní vzorec základní guarové gumy (vlevo) a HPG (vpravo).....	29
Obrázek 28 Srovnání HEMC a HPG vzhledem k hustotě a schopnosti zadržovat vodu.....	30
Obrázek 29 Závislost reologických parametrů (τ_0 , K, n) na množství etheru celulózy (Methocel) u vápenocementových malt	30
Obrázek 30 Závislost reologických parametrů (τ_0 , K, n) na množství etheru celulózy (HEMC) u vápenocementových malt	31
Obrázek 31 Závislost reologických parametrů (τ_0 , K, n) na množství etheru celulózy (HPMC) u cementových malt	31
Obrázek 32 Rotační reometr Discovery HR-1	32
Obrázek 33 Zkušební geometrie BCM, tzv. cela pro stavební materiály	33
Obrázek 34 Tokové křivky se vzrůstající i klesající smykovou rychlostí u referenční vápenné malty a vápenné malty s HEMC 0,5	35
Obrázek 35 Porovnání elastického (G') a ztrátového (G'') modulu v závislosti na amplitudě smykové deformace u referenční vápenné pasty a vápenné pasty s HEMC 0,5	36
Obrázek 36 Srovnání komplexního modulu (G^*) a ztrátového faktoru ($\tan(\delta)$) v závislosti na frekvenci smykové deformace u referenční vápenné pasty a vápenné pasty s HEMC 0,5.....	36
Obrázek 37 Srovnání tokových křivek vápenných past s MC o různém množství	37
Obrázek 38 Srovnání tokových křivek vápenných past s HEC o různém množství	37
Obrázek 39 Srovnání tokových křivek vápenných past s HPMC o různém množství	38
Obrázek 40 Srovnání tokových křivek vápenných past s HEMC o různém množství	38
Obrázek 41 Srovnání tokových křivek vápenných past s KMC o různém množství	39
Obrázek 42 Mez toku (τ_0) vápenných past s různým druhem a množstvím celulózy	40
Obrázek 43 Koeficient konzistence (K) vápenných past s různým druhem a množstvím celulózy	41
Obrázek 44 Tokový index (n) vápenných past s různým druhem a množstvím celulózy	42
Obrázek 45 Srovnání tokových křivek vápenných malt s MC o různém množství.....	43
Obrázek 46 Srovnání tokových křivek vápenných malt s HEC o různém množství.....	43
Obrázek 47 Srovnání tokových křivek vápenných malt s HPMC o různém množství.....	44
Obrázek 48 Srovnání tokových křivek vápenných malt s HEMC o různém množství	44
Obrázek 49 Srovnání tokových křivek vápenných malt s KMC o různém množství.....	45
Obrázek 50 Mez toku (τ_0) vápenných malt s různým druhem a množstvím celulózy.....	46
Obrázek 51 Koeficient konzistence (K) vápenných malt s různým druhem	47
Obrázek 52 Tokový index (n) vápenných malt s různým druhem a množstvím celulózy.....	48

Obrázek 53	Vývin elastického (G') a ztrátového (G'') modulu vápenných past s MC	49
Obrázek 54	Vývin elastického (G') a ztrátového (G'') modulu vápenných past s HEC.....	49
Obrázek 55	Vývin elastického (G') a ztrátového (G'') modulu vápenných past s HPMC	50
Obrázek 56	Vývin elastického (G') a ztrátového (G'') modulu vápenných past s HEMC	50
Obrázek 57	Vývin elastického (G') a ztrátového (G'') modulu vápenných past s KMC.....	51
Obrázek 58	Porovnání kritických smykových deformací (γ_c) vápenných past	52
Obrázek 59	Porovnání smykových deformací v bodě toku (γ_f) vápenných past	53
Obrázek 60	Vývin elastického (G') a ztrátového (G'') modulu vápenných malt s MC.....	54
Obrázek 61	Vývin elastického (G') a ztrátového (G'') modulu vápenných malt s HEC	54
Obrázek 62	Vývin elastického (G') a ztrátového (G'') modulu vápenných malt s HPMC....	55
Obrázek 63	Vývin elastického (G') a ztrátového (G'') modulu vápenných malt s HEMC ...	55
Obrázek 64	Vývin elastického (G') a ztrátového (G'') modulu vápenných malt s KMC.....	56
Obrázek 65	Porovnání kritických smykových deformací (γ_c) vápenných malt.....	57
Obrázek 66	Porovnání smykových deformací v bodě toku (γ_f) vápenných malt	58
Obrázek 67	Vývin komplexního modulu (G^*) a ztrátového faktoru ($\tan(\delta)$) vápenných past s MC o různém množství v závislosti na frekvenci smykové deformace	59
Obrázek 68	Vývin komplexního modulu (G^*) a ztrátového faktoru ($\tan(\delta)$) vápenných past s HEC o různém množství v závislosti na frekvenci smykové deformace	59
Obrázek 69	Vývin komplexního modulu (G^*) a ztrátového faktoru ($\tan(\delta)$) vápenných past s HPMC o různém množství v závislosti na frekvenci smykové deformace	60
Obrázek 70	Vývin komplexního modulu (G^*) a ztrátového faktoru ($\tan(\delta)$) vápenných past s HEMC o různém množství v závislosti na frekvenci smykové deformace.....	60
Obrázek 71	Vývin komplexního modulu (G^*) a ztrátového faktoru ($\tan(\delta)$) vápenných past s KMC o různém množství v závislosti na frekvenci smykové deformace	61
Obrázek 72	Porovnání komplexního modulu (G^*) vápenných past s různým druhem a množstvím celulózy při frekvenci smykové deformace $f = 1$ Hz.....	62
Obrázek 73	Porovnání ztrátového faktoru ($\tan(\delta)$) vápenných past s různým druhem a množstvím celulózy při frekvenci smykové deformace $f = 1$ Hz.....	63
Obrázek 74	Vývin komplexního modulu (G^*) a ztrátového faktoru ($\tan(\delta)$) vápenných malt s MC o různém množství v závislosti na frekvenci smykové deformace	64
Obrázek 75	Vývin komplexního modulu (G^*) a ztrátového faktoru ($\tan(\delta)$) vápenných malt s HEC o různém množství v závislosti na frekvenci smykové deformace	64
Obrázek 76	Vývin komplexního modulu (G^*) a ztrátového faktoru ($\tan(\delta)$) vápenných malt s HPMC o různém množství v závislosti na frekvenci smykové deformace	65
Obrázek 77	Vývin komplexního modulu (G^*) a ztrátového faktoru ($\tan(\delta)$) vápenných malt s HEMC o různém množství v závislosti na frekvenci smykové deformace.....	65
Obrázek 78	Vývin komplexního modulu (G^*) a ztrátového faktoru ($\tan(\delta)$) vápenných malt s KMC o různém množství v závislosti na frekvenci smykové deformace	66
Obrázek 79	Porovnání komplexního modulu (G^*) vápenných malt s různým druhem a množstvím celulózy při frekvenci smykové deformace $f = 1$ Hz.....	67
Obrázek 80	Porovnání ztrátového faktoru ($\tan(\delta)$) vápenných malt s různým druhem a množstvím celulózy při frekvenci smykové deformace $f = 1$ Hz.....	68