

Studium chování polymerních klubek polysacharidů ve vodných roztocích

Dagmar Jurošková

Bakalářská práce
2015



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Dagmar Jurošková**
Osobní číslo: **T12344**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Polymerní materiály a technologie**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Studium chování polymerních klubek polysacharidů
ve vodných roztocích**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte rešerši na zadané téma s využitím doporučené literatury a databázových informačních zdrojů.
2. Osvojte si zásady přípravy a modifikace vybraných roztoků polysacharidů.
3. Charakterizujte změny chování polymerních klubek ve vodných roztocích s ohledem změnu jejich povrchové aktivity.
4. Výsledky měření přehledně diskutujte v závěrečných kapitolách bakalářské práce a proveďte jejich kritické zhodnocení.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

1. Temenoff, J.S.: **Biomaterials: The Intersection of Biology and Materials Science**, Rice University, 2009, ISBN-13: 9780130097101
2. Brundle, C. R., Evans, Ch. A. jr. Wilson, S. **Encyklopedia of materials characterization, surfaces, interface, thin films**. Elsevier, 1992. ISBN 0-7506-9168-9
3. WU, S., **Polymer interface and adhesion**. Marcel Dekker, New York 1982. ISBN: 0-8247-1533-0
4. MORAWETZ, H., **Chování makromolekul v roztoku**, nakladatelství Československé akademie věd, Praha 1971
5. HIEMENT P., RAJAGOPALAN R., **Principles of Collois and Surface Chemistry**, Marcel Dekker New York 1997, ISBN 0-8247-9397-8

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Antonín Minařík, Ph.D.

Ústav fyziky a mater. inženýrství

Datum zadání bakalářské práce:

16. ledna 2015

Termín odevzdání bakalářské práce:

25. května 2015

Ve Zlíně dne 2. března 2015

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.

děkan



Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.

ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 25.5.2015

.....


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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ABSTRAKT

Byl studován vliv procesních parametrů přípravy a úpravy vodných roztoků hyaluronanu sodného na změnu jejich povrchové aktivity charakterizované pomocí tenziometrické Wilhelmyho metody. Studovanými parametry, které determinují změnu reorganizačních schopností polymerního systému na fázovém rozhraní kapalina – plyn, byly vliv hmotnostního podílu polymeru v roztoku, teplota, teplotní spád, čas a přítomnost soli. Pro účely rozpouštění a úpravy fyzikálních charakteristik polymerního systému v roztoku bylo použito speciálně zkonstruované zařízení generující samoorganizované proudění kapaliny v podobě Bénard-Marangoniho buněk. Z experimentálních výsledků vyplynulo, že fyzikální cestou lze cíleně měnit povrchovou aktivitu polymerního systému danou časově nevratnou změnou konformace polymerního klubka v roztoku.

Klíčová slova: polymerní klubko, kyselina hyaluronová, fázové rozhraní, povrchové napětí, samoorganizace, Bénard-Marangoniho proudění.

ABSTRACT

The influence of process and modification parameters on the variation of surface activity of sodium hyaluronate aqueous solutions was studied using Wilhelmy tensiometric method. The most important parameters, which determine the self-organizational properties of polymer system on the phase boundary liquid – gas, were the influence of mass portion of polymer in the solution, temperature, temperature gradient, time and the presence of sodium chloride. Specially constructed apparatus able to generate a self-organized flow in the solution was used for the purposes of modification of physical properties of polymer systems. The experimental results show that the surface activity of polymer systems can be modified through physical methods, which is due to irreversible changes in the conformation of polymer coils in the solution.

Keywords: polymer coil, hyaluronic acid, phase interface, surface tension, self-organization, Bénard-Marangoni convection.

Ráda bych poděkovala vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Antonínu Minaříkovi, Ph.D. a Ing. Elišce Rajnohové za cenné rady, čas a péči, kterou mi věnovali po celou dobu její realizace. Dále bych chtěla poděkovat rodině za podporu při studiu.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 POLYSACHARIDY	12
1.1 KYSELINA HYALURONOVÁ	12
2 POLYSACHARIDY NA FÁZOVÝCH ROZHRAŇÍCH	14
2.1 ROZHRAŇÍ KAPALINA – PLYN.....	14
2.1.1 Adsorpce na rozhraní kapalina – plyn.....	15
2.1.2 Povrchový potenciál.....	15
2.1.3 Reorganizace molekul adsorbovaných na rozhraní kapalina – plyn.....	16
2.2 ROZHRAŇÍ KAPALINA – PEVNÁ LÁTKA	17
2.2.1 Smáčení	17
2.2.2 Adsorpce a reorganizace polysacharidů na rozhraní kapalina – pevná látka	18
2.3 ROZHRAŇÍ KAPALINA – KAPALINA	18
3 POLYMERNÍ KLUBKO	19
3.1 POLYMERNÍ KLUBKO HA VE VODNÝCH ROZTOCÍCH.....	20
3.2 POLYMERNÍ KLUBKO HA V SOLNÝCH ROZTOCÍCH	21
3.3 CHOVÁNÍ HA ZA TOKU.....	22
4 SAMOORGANIZACE	24
4.1 BÉNARD-MARANGONIHO PROUDĚNÍ	24
4.2 VLIV KOORDINOVANÉHO PROUDĚNÍ KAPALINY NA POLYMERNÍ SYSTÉM V ROZTOKU.....	25
II PRAKTICKÁ ČÁST	28
5 POPIS EXPERIMENTŮ	29
5.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE.....	29
5.2 ČIŠTĚNÍ SKLA, KONTROLA POVRCHOVÉ ČISTOTY.....	29
5.3 PŘÍPRAVA ROZTOKŮ PRO MĚŘENÍ	30
5.3.1 Zařízení generující teplotní gradienty	30
5.4 POUŽITÉ MĚŘICÍ METODY	31
5.4.1 Wilhelmyho destičková metoda	31
6 VÝSLEDKY A DISKUZE	35
6.1 NÁDOBY POUŽITÉ PRO ROZPOUŠTĚNÍ	35
6.2 VLIV PŘÍTOMNOSTI NaCl	39
6.3 VLIV HMOTNOSTNÍHO PODÍLU HA V ROZTOKU	40
6.3.1 Molekulová hmotnost 0,216 MDa	41
6.3.2 Molekulová hmotnost 0,240 MDa	42
6.3.3 Molekulová hmotnost 0,250 – 0,450 MDa	43
6.4 VLIV TEPLOTNÍHO SPÁDU ZAŘÍZENÍ GENERUJÍCÍHO TEPLOTNÍ GRADIENTY.....	45
6.4.1 Molekulová hmotnost 0,216 MDa	46
6.4.2 Molekulová hmotnost 0,240 MDa	47

6.5 ČASOVÁ STÁLOST KONFORMACE POLYMERNÍCH KLUBEK	48
ZÁVĚR	51
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	52
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	56
SEZNAM OBRÁZKŮ	58
SEZNAM TABULEK	60

ÚVOD

Polysacharidy jsou hojně se vyskytující skupinou přírodních látek, které v organismech plní řadu rozmanitých funkcí. Námi studovaná kyselina hyaluronová, respektive hyaluronan sodný (HA), se od ostatních polysacharidů liší v několika ohledech, mezi které patří její molekulová hmotnost nebo rozsah plněných funkcí v organismu (svými viskoelastickými a lubrikačními vlastnostmi umožňuje pohyb kloubu nebo ovlivňuje rané fáze hojení poškozených tkání). Samotná struktura HA je relativně jednoduchá, tvoří ji neustále se opakující disacharidové jednotky složené z kyseliny D-glukuronové a N-acetyl-D-glukosaminu. Polymerní řetězce jsou svinovány nejčastěji do dvojšroubovic, ty vzájemným interagováním tvoří polymerní statistické klubko o určité konformaci. Molekulová hmotnost HA ve spojení s konformací klubka určuje vlastnosti biopolymeru a tím jeho umístění a plněnou funkci v organismu. Mírná odchylka od stávající konformace může tedy mít vliv na funkci biopolymeru a také na odezvu organismu.

V této práci byl studován vliv různých procesních parametrů přípravy a následné úpravy polymerních roztoků HA pomocí samoorganizovaného Bénard-Marangoniho proudění na změnu povrchové aktivity HA na fázovém rozhraní. Pozorování povrchové aktivity probíhalo pomocí Wilhelmyho destičkové metody měřením povrchového napětí vyvíjejícího se v čase na rozhraní kapalina – plyn.

Poznatky o řízené úpravě konformačních charakteristik polymerních klubek ve vodných roztocích mohou sloužit pro další studium a vývoj nových typů nosičů léčiv a přípravků pro hojení ran.

Vzhledem ke komplexnosti celé problematiky bude teoretická část práce věnována samoorganizačním schopnostem polysacharidů na fázových rozhraních. Dále bude rozebráno chování polymerních klubek HA v roztocích v závislosti na působení toků v podobě organizovaného Bénard-Marangoniho proudění.

V praktické části jsou popsány metody přípravy a úpravy polymerních roztoků, dále jsou zde diskutovány výsledky jednotlivých měření sledujících vliv jednotlivých procesních parametrů na změnu povrchové aktivity srovnávaných vzorků HA.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYSACHARIDY

Polysacharidy jsou přírodní nebo syntetické makromolekuly složené obvykle asi ze 100 jednotek monosacharidů nebo jejich derivátů. Monosacharidy jsou spojeny tzv. glykosidickou vazbou do lineární nebo rozvětvené podoby. Přírodní polysacharidy mají pravidelnou strukturu, strukturní jednotky složené ze dvou a více monosacharidů se opakují v identickém prostorovém uspořádání, čímž je určena konfigurace a do jisté míry také konformace makromolekuly. Jsou vysoce polární, mají schopnost vytvářet intra- i intermolekulární vodíkové můstky a komplexy s kationty. Rozpustnost ve vodě je různá, ale většinou tvoří viskózní roztoky a gely. Patří k nejhojněji se vyskytujícím látkám v přírodě, kde plní mnoho důležitých funkcí, jako jsou např.:

- stavební – celulóza, chitin,
- zásobní – glykogen, škrob,
- ochrannou – slizy,
- další speciální funkce.

Polysacharidy nejčastěji rozdělujeme podle chemické struktury na:

- homopolysacharidy – složeny z jediného monosacharidu (celulóza, škrob, chitin, glykogen, dextransy, atd.),
- heteropolysacharidy – složeny z více monosacharidů (hemicelulózy, rostlinné gemy a slizy, mukopolysacharidy, chondroitin a chondroitinsulfát, heparin, atd.).

Mukopolysacharidy mají kyselý charakter a nacházejí se v pojivových tkáních živočichů. Mezi ně je řazena studovaná kyselina hyaluronová. [1]

Polysacharidy jsou používány jako stabilizátory a zahušťovadla emulzí, suspenzí a disperzí ve vodných systémech, kde podstatně mění reologické vlastnosti už při malých koncentracích kvůli své hydrofilítě a relativně nízké povrchové aktivitě. Reagují s vodou, malými ionty, jinými polymery a látkami přítomnými na fázových rozhraních. [2]

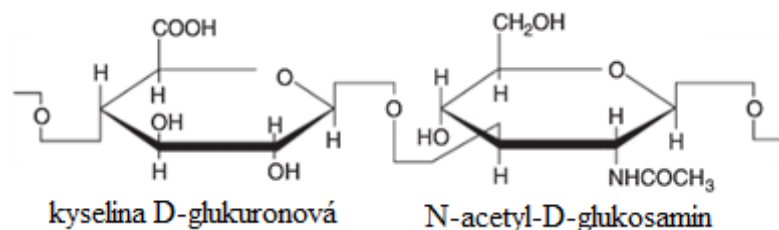
1.1 Kyselina hyaluronová

Kyselina hyaluronová je přirozeně se vyskytující polysacharid. Svými ojedinělými vlastnostmi tvoří „spojení“ mezi přírodními a syntetickými polymery, protože vykazuje mnohé vlastnosti netypické pro polysacharidy: její molekulová hmotnost dosahuje až milionů Dal-

tonů (záleží na lokalizaci a plněné funkci v organismu), struktura není podmíněna genetickým kódem a svým působením ovlivňuje imunitní reakce.

V tělech organismů tvoří zčásti extracelulární matrix, ve které se podílí na migraci buněk a obnově tkání. V kloubech je součástí synoviální tekutiny, svými viskoelastickými vlastnostmi tlumí nárazy a lubrikačními vlastnostmi usnadňuje pohyb. Tvoří podstatnou část očního sklivce. Byla prokázána její významná úloha při raných fázích hojení ran, kdy interaguje s fibrinem za vzniku prozatímní matrice umožňující migraci fibroblastů a endotelových buněk do poškozené oblasti tkáně. Ovlivňuje také fagocytární reakce makrofágů. Zlepšuje angiogenezi, neboli novotvorbu krevních kapilár. Je schopna absorbovat několiknásobek své hmotnosti, proto se předpokládá její význam při udržování homeostázy a tkáňové hydratace. [3, 4]

V její lineární makromolekule se pravidelně opakuje disacharidová jednotka tvořená kyselinou D-glukuronovou a N-acetyl-D-glukosaminem, které jsou spojeny střídavě $\beta(1\rightarrow4)$ a $\beta(1\rightarrow3)$ glykosidickými vazbami, jak lze vidět na Obr. 1. [3]



Obr. 1: Struktura kyseliny hyaluronové [3]

V praxi se ale HA vyskytuje nejčastěji ve formě sodné, nebo méně časté draselné a vápenaté soli, kvůli nestabilitě karboxylové skupiny v neutrálním pH prostředí. [3]

Polymerní řetězce jsou vázány do dvoj- až čtyřšroubovic, které vzájemnou interakcí tvoří polotuhé statistické polymerní klubko. [5, 6]

2 POLYSACHARIDY NA FÁZOVÝCH ROZHRAŇÍCH

Fázové rozhraní je definováno jako místo, kde se stýkají obvykle dvě fáze:

- pevná – kapalná,
- kapalná – kapalná,
- kapalná – plynná,
- pevná – plynná.

Rozhraní je hranice mezi jednotlivými fázemi, na které se skokově mění jejich vlastnosti, jak popisuje model podle T. Younga a J. W. Gibbse, který ji přirovnává k hypotetické elastické membráně mající tzv. povrchové napětí. [7]

2.1 Rozhraní kapalina – plyn

Chování polysacharidů na tomto fázovém rozhraní je předmětem mnohých studií, protože jak známo, živé organismy se skládají z mnoha hierarchicky uspořádaných mikrostruktur různých velikostí. Mikrostruktury jsou vzájemně spojeny spontánně se formujícími membránami, které jsou analogií pro fázové rozhraní kapalina – plyn. Kostra těchto samoorganizovaných, nekovalentně spojených agregátů, je tvořena dvojvrstvou amfifilních lipidů, jejichž uspořádání je řízeno těmito interakcemi [8, 9]:

- hydrofobními – Ve vodných roztocích obsahujících nepolární řetězce jsou nejmocnějšími interakcemi. Podporují hydrofobní řetězce v migraci a následné asociaci s jinými molekulami nebo je podněcují k reorganizaci na fázovém rozhraní, aby bylo zabráněno jejich přímému kontaktu s molekulami polárního rozpouštědla (vody). Jejich přítomnost také významně snižuje povrchové napětí systému.
- elektrostatickými – Závisí na podmínkách systému (například pH nebo iontové síle) a na charakteru vyskytujících se skupin (mající stejný nebo opačný elektrický náboj), takže přítomné interakce mohou být buď přitažlivé, nebo odpudivé. Pevnost a rozsah těchto interakcí závisí nepřímo úměrně na iontové síle systému.
- sterickým vyloučením – Tato interakce se v systému projevuje za každých podmínek, protože polysacharidy zabírají v rozpouštědle vždy relativně velký objem.
- vodíkovými vazbami – Vyskytují se v systémech s řetězcí (obsahující mimo vodík také elektronegativní prvky) ležících podél sebe tak, že mohou vzniknout tyto nejpevnější sekundární vazby. [8, 10]

V každém konkrétním systému je míra výskytu jednotlivých interakcí závislá na typu polysacharidu, jeho molekulové hmotnosti, flexibilitě, hydrofobitě a stěsnání řetězců při daném pH a iontové síle. Důležité jsou také okolní podmínky, zejména teplota a tlak. [10]

Polysacharidy lze využít jako přírodní alternativu, která může nahrazovat existující syntetické povrchově aktivní látky, jež ovlivňují podobu membrány bez a s přítomností proteinů. Studium takového chování v podobě změněných reorganizačních schopností může přinést nové poznatky využitelné při vývoji systémů s řízeným uvolňováním léčiv, při povrchových úpravách implantátů, vývoji biosenzorů a v mnohých dalších odvětvích biomedicíny. [8, 9]

2.1.1 Adsorpce na rozhraní kapalina – plyn

Adsorpce povrchově aktivních látek (surfaktantů/tenzidů) na rozhraní kapalina – plyn je umožněna odporem molekul vody a nepolárních částí řetězců polysacharidů, což způsobuje pokles mezifázové volné energie nutící povrchově aktivní látky k agregaci a formování micel nebo separaci na fázových rozhraních. Řetězce pod vlivem zejména hydrofobních interakcí migrují k rozhraní, kde se reorganizují tak, že nepolární části molekul směřují do plynné fáze a polární části zůstávají ve vodné fázi. Přesto, že agregace je v daném okamžiku energeticky výhodnější, dochází přednostně k reorganizaci molekul na rozhraní kvůli odporu mezi nabitými polárními skupinami, které jsou v přímém kontaktu s vodou. Tento odpor je značný i při malé iontové síle roztoku. U polymerních surfaktantů, jako jsou deriváty polysacharidů, je volná energie dána vlivem sterickeho odporu jednotlivých řetězců, což může v konečném důsledku omezovat reorganizaci na fázovém rozhraní. Platí, že čím větší je volná energie adsorpce, tím menší je potřebná koncentrace nebo míra chemického potenciálu surfaktantu, aby došlo k adsorpci. Měření povrchového napětí a potenciálu nám poskytuje přesné informace o změnách molekulové konformace a orientace molekul na daném fázovém rozhraní. [8, 9]

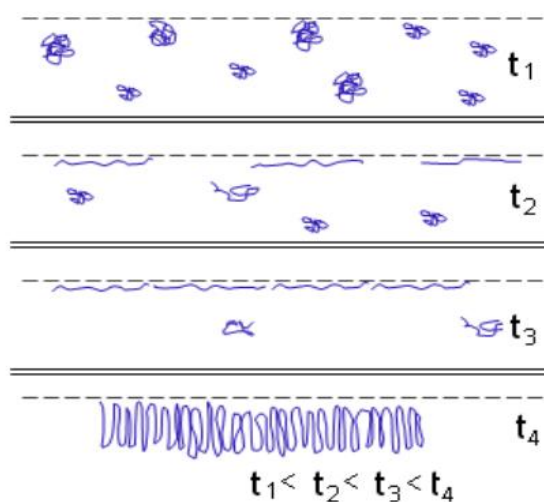
2.1.2 Povrchový potenciál

Povrchový potenciál na rozhraní kapalina – plyn vzniká díky polarizovaným molekulám vody nacházejícím se poblíž rozhraní, které se přednostně orientují kyslíkovými atomy směrem k rozhraní. To způsobuje vznik potenciálového rozdílu 100 až 200 mV. Tento povrchový potenciál je ovlivňován migrací molekul surfaktantů nebo jejich adsorpcí na rozhraní. Čím je daná molekula flexibilnější, tím je děj rychlejší a řetězce se lépe

rozprostírají na fázovém rozhraní. Naopak čím je molekula tužší, tím lépe si zachovává svoji původní konformaci. Potenciálový rozdíl je poté určen charakterem vzniklé mezifázové vrstvy a je úměrný hustotě dipólů, které se na ní vyskytují. Největší je v případě těsně sbalených molekul přítomných na fázovém rozhraní. [8]

2.1.3 Reorganizace molekul adsorbovaných na rozhraní kapalina – plyn

Před vlastní reorganizací molekul dochází nejprve k difuzi polymeru na fázové rozhraní. Difuze je děj, při němž dochází k rozptylování částic v prostoru za cílem vyrovnání jejich koncentrace ve všech místech tohoto prostoru. Její fyzikální podstatou je druhý termodynamický zákon, tedy zvyšování entropie systému, tak aby systém dosáhl stavu s co nejnižší energií. Její rychlost je závislá na charakteru molekuly vzhledem k disperznímu prostředí a zde působícím silovým interakcím, koncentraci polymeru a jeho difuzním koeficientu. Poté je molekula rozprostírána a rozbalována na rozhraní. Lineární molekuly pronikají na rozhraní, kde se rozprostírají paralelně s ním. Rozvětvené zůstávají pod rozhraním rozprostřené tak, že s ním svírají určitý úhel, který se mění podle typu molekul. Difuze a rozbalování makromolekul závisí také na molekulové hmotnosti polysacharidu. Čím menší molekulová hmotnost, tím polymer rychleji difunduje na rozhraní, kde se pozvolna rozbaluje. V poslední fázi je makromolekula reorganizována tak, aby nepolární části řetězce směřovaly do plynné fáze a polární do vodné fáze. Časový vývoj difuze, adsorpce a reorganizace polymeru na fázovém rozhraní můžeme vidět na Obr. 2. [8, 9, 11]



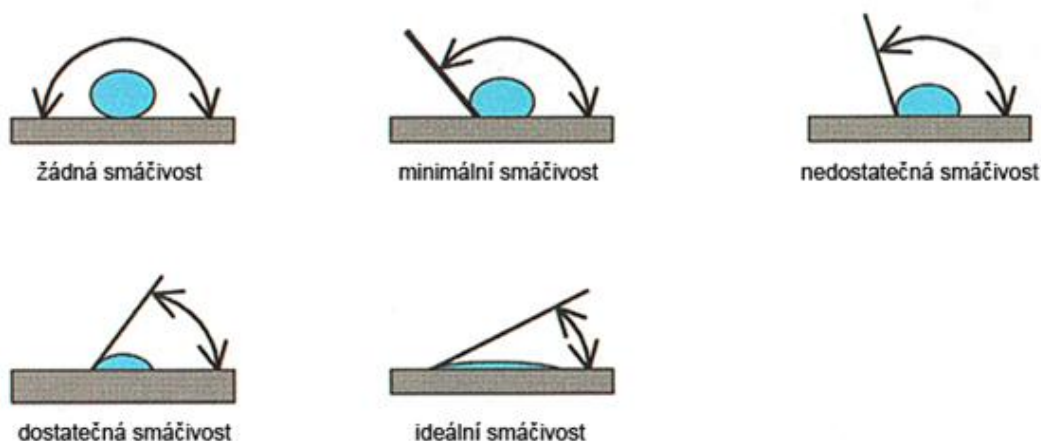
Obr. 2: Difuze, adsorpce a reorganizace polysacharidu na fázovém rozhraní v závislosti na čase [11]

2.2 Rozhraní kapalina – pevná látka

Poznatky o tomto rozhraní nacházejí uplatnění zejména v aplikacích povrchové chemie spojené s detergenty, lubrikanty, srážením a smáčením prášků. Z fyzikálního hlediska je pro toto rozhraní důležitá znalost míry smáčení pevné látky kapalinou, měření povrchové volné energie a kontaktního úhlu mezi fázemi, z čehož lze získat informace o rozložení a velikosti sil působících na tomto typu fázového rozhraní. [7]

2.2.1 Smáčení

Snahou kapky nacházející se volně v prostoru je zaujetí tvaru v podobě koule, protože povrchové síly v takovémto uspořádání dosahují minima. Po kontaktu kapky s pevnou fází se její tvar změní tak, aby byly v rovnováze kohezní síly působící v kapalině a adhezní síly působící mezi kapalinou a pevnou fází. Velikost pozorovaného kontaktního úhlu smáčení závisí na povrchovém napětí kapaliny. Čím nižší povrchové napětí kapaliny, tím snadněji smáčí pevnou fází a kontaktní úhel se blíží nulové velikosti (adhezní síly převládají nad kohezními). Naopak čím je povrchové napětí kapaliny větší, tím je velikost kontaktního úhlu větší (převládají kohezní síly). Výsledná velikost kontaktního úhlu je závislá také na charakteru povrchu. Popisu kontaktního úhlu smáčení se využívá také u trojrozhraní pevná látka – kapalina – plyn. Příklady smáčivosti povrchů je možno vidět na Obr. 3. [7]

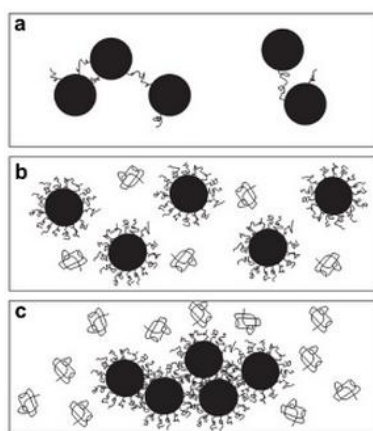


Obr. 3: Ukázky smáčivosti povrchů a příslušných kontaktních úhlů [12]

2.2.2 Adsorpce a reorganizace polysacharidů na rozhraní kapalina – pevná látka

V práci J. Wang a P. Somasundarana byly zjištěno, že adsorpce a reorganizace na rozhraní kapaliny a hydrofobního povrchu je uskutečňována obdobně jako u již popsaného rozhraní kapalina – plyn, pouze s některými významnými rozdíly. Adsorpce není primárně řízena hydrofobními interakcemi, ale hrají zde významnou úlohu elektrostatické interakce. U zředěných roztoků se polysacharidové řetězce rozprostírají podél rozhraní, u koncentrovanějších jsou řetězce ustalovány vertikálně. V obou případech se systém snaží o dosažení co největšího kontaktu hydroxylových skupin s rozhraním za současné tvorby vodíkových můstků mezi jednotlivými fázemi v závislosti na pH a iontové síle kapaliny. [13]

U koloidních roztoků s velmi malými pevnými částicemi je patrná závislost adsorpce na koncentraci pevné fáze, viz Obr. 4: Při nedostatečné koncentraci polysacharidu dochází k náhodné adsorpci (a). K rovnovážnému stavu systém dospěje při tzv. kritické koncentraci, kdy jsou obsazeny právě všechny molekuly na rozhraní schopné adsorpce (b). Po překročení této hodnoty koncentrace se systém opět destabilizuje, přebytečné molekuly polysacharidu rozrušují stávající vazby. [8, 9]



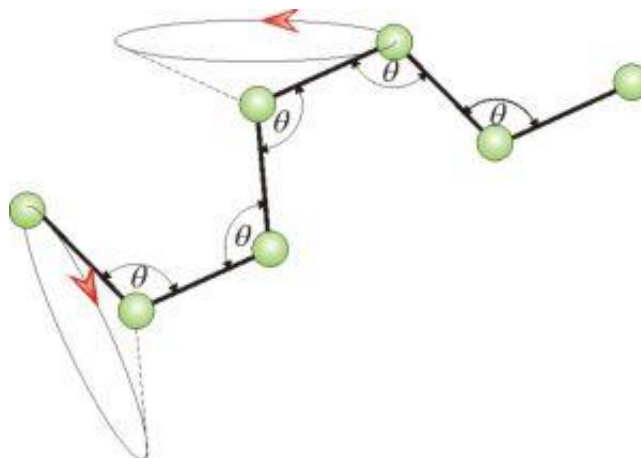
Obr. 4: Závislost adsorpce pevné látky na její koncentraci v systému [9]

2.3 Rozhraní kapalina – kapalina

Toto rozhraní vzniká mezi vzájemně nemísitelnými kapalinami nebo v jedné kapalině, kde se vyskytují místa s různým povrchovým napětím. Tato místa se objevují například v důsledku působení teplotního gradientu na vrstvu kapaliny s volným povrchem. Vzniká tzv. Bénard-Marangoniho samoorganizované proudění kapaliny. Vznik této nestability je spojen a v konečném důsledku ovlivňován viskozitními změnami v objemu a na rozhraní daného systému. Adsorpce a reorganizace polysacharidů probíhá obdobným způsobem jako u rozhraní kapalina – plyn. [7, 14]

3 POLYMERNÍ KLUBKO

Polymerní klubko je neuspořádaný útvar představující okamžitou konformaci lineárního polymeru. Makromolekuly polymeru jsou složeny z n počtu opakujících se jednotek (tzv. period identity) o určité délce l . Jak tyto jednotky, tak i jednotlivé atomy, ze kterých je polymer složen, jsou vůči sobě různě pootáčeny pod vazebným úhlem (zde θ) vlivem tepelného pohybu molekul nebo jiných vnějších vlivů. Meziatomární vzdálenosti jsou neměnné. Vzájemná poloha jednotlivých segmentů makromolekuly je dána také charakterem rozpouštědla. V dobrém rozpouštědle jsou upřednostňovány interakce polymer – rozpouštědlo, takže molekula polymeru se rozbaluje. Ve špatném rozpouštědle, kde dochází primárně k interakcím polymer – polymer, je klubko sbaleno co nejtěsněji. Okamžitá podoba klubka je tedy v čase proměnná, proto pro jeho popis využíváme statistických hodnot, zejména gyračního poloměru, který vyjadřuje vzdálenost polymerních segmentů od osy rotace makromolekuly, ve které je hypoteticky soustředěna veškerá molekulární hmotnost. Část polymerního řetězce lze vidět na Obr. 5. [15, 16, 17]

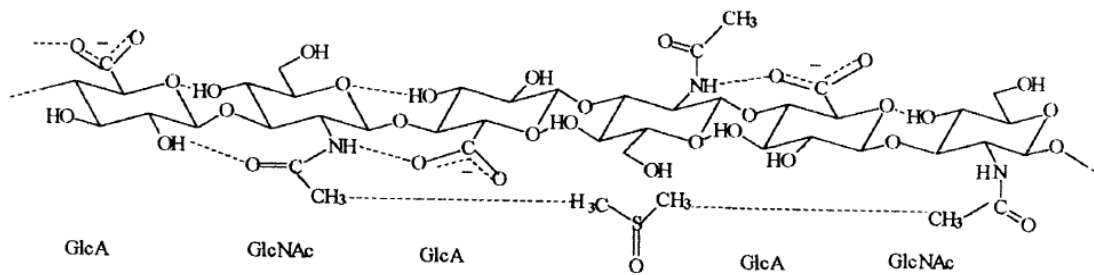


Obr. 5: Polymerní řetězec [16]

Základem teorie polymerních roztoků je představa polymerního klubka jako entropické pružiny. Ke zvětšení vzdálenosti konců řetězce (protažení klubka) je nutno vynaložit sílu úměrnou této vzdálenosti na úkor entropie klubka, podobně jako u kovové pružiny na úkor její vnitřní energie. [15, 17]

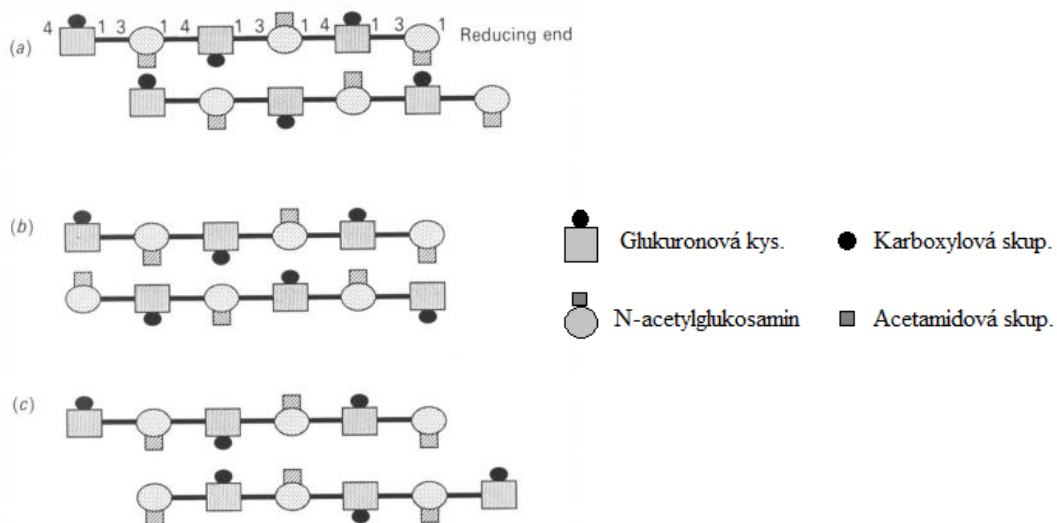
3.1 Polymerní klubko HA ve vodných roztocích

Polymerní klubko HA je tvořeno lineárními řetězci vzájemně stočenými obvykle do anti-parallelní levotočivé dvojšroubovice. Stočení je způsobeno vzájemnou interakcí řetězců za tvorby vodíkových vazeb, van der Waalsových sil a odpuzování karboxylových skupin elektrostatickými interakcemi. Může také docházet k vazbám na témže řetězci, a to spojením hydrofobních míst do tzv. smyčky, jak lze vidět na Obr. 6. [5, 18, 19]



Obr. 6: Sekundární struktura HA se smyčkou [5]

Řetězce mohou být vzájemně uloženy třemi způsoby, jako lze vidět na Obr. 7: Paralelně, kdy jsou střídavě uloženy karboxylové a acetamidové skupiny směřující k ose nebo od osy řetězce (a). Anti-parallelně tak, že z páru karboxylová a acetamidová skupina směřuje vždy jedna skupina k ose řetězce a druhá od osy (b), a anti-parallelně tak, že vazebné páry jsou tvořeny stejnými skupinami (karboxylová – karboxylová a acetamidová – acetamidová skupina). Ty se natáčejí vzájemně jako v (b), ale navíc se mohou spojit karboxylové skupiny podobně jako při vytváření smyček (c). Nejpravděpodobnější je uspořádání (c), protože vykazuje téměř o polovinu menší vazebnou energii oproti (a) a (b). [20]



Obr. 7: Možná terciární struktura HA [20]

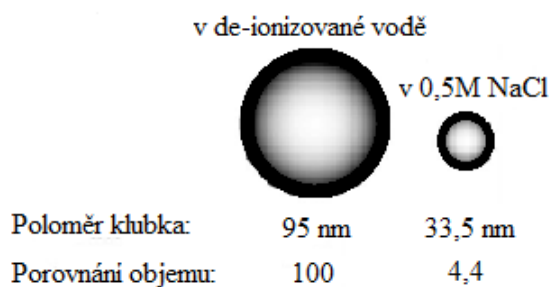
Klubko je schopno zvětšit několikanásobně svůj objem díky svému chemickému charakteru umožňujícímu vysokou schopnost bobtnat. [5, 18]

Souhrnně závisí podoba a chování polymerního klubka HA v roztoku na koncentraci polymeru v systému, iontové síle a pH rozpouštědla. Na koncentraci je polymerní klubko závislé tak, že s rostoucí molekulovou hmotností (velikostí) klesá difuzní koeficient klubka a snižuje se jeho pohyblivost. Největší pohyblivost a difuzní koeficient vykazuje polymer při tzv. kritické koncentraci, kdy se polymerní klubka vzájemnými interakcemi podněcují k migraci. Okolo této kritické koncentrace je vytvořena klubky tzv. síť a dochází ke „komunikaci“ všech klubek prostřednictvím této sítě. Po překročení koncentrace nastává snižování pohyblivosti i difuzního koeficientu kvůli vzájemnému omezování klubek v migraci, jejich překrýváním a utvářením zapletenin, až nakonec dochází ke tvorbě gelu. Zdanlivá viskozita vodného roztoku závisí přímo úměrně na molekulové hmotnosti rozpuštěného polymeru. [5, 18 - 20]

S rostoucí teplotou je zmenšována tuhost jednotlivých řetězců, jsou vytvářeny energeticky výhodnějších konformace. Například při zvýšení teploty z 25 na 65 °C klesá viskozita systému o 25 %. [21]

3.2 Polymerní klubko HA v solných roztocích

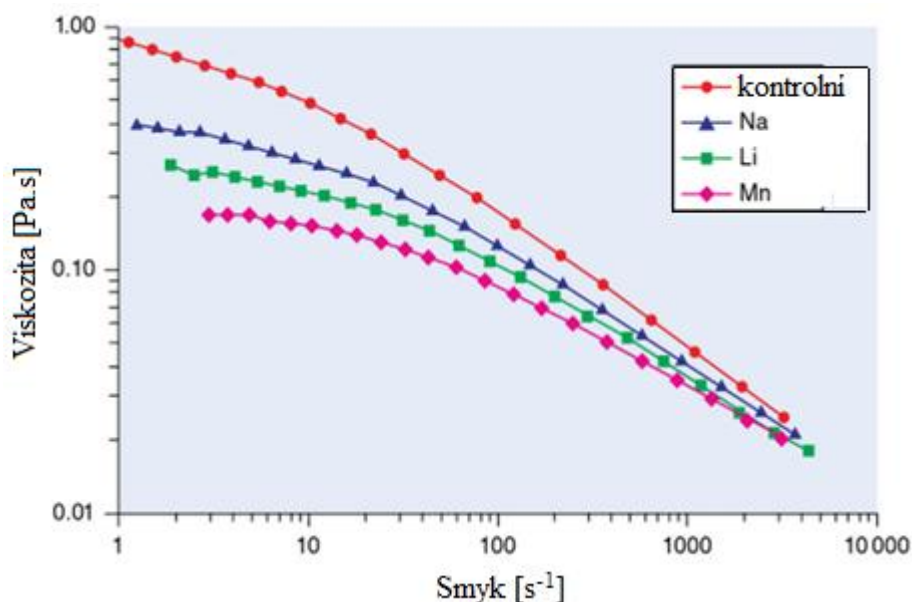
Jako všechny polysacharidy, také kyselina hyaluronová tvoří snadno komplexy s kationty, čímž dochází k neutralizaci kyselého charakteru karboxylové části řetězce. Proto se ve fyziologických podmínkách organismu HA nejčastěji vyskytuje ve formě hyaluronanu sodného. Interakcí se sodnými ionty dochází k vytěsnění molekul vody z nabobtnalého polymerního klubka, takže se zmenší jeho hydrodynamický objem, zvětší flexibilita a difuzní koeficient. Na Obr. 8 můžeme vidět porovnání velikosti polymerního klubka HA ($M_w = 0,500$ MDa) rozpuštěného v de-ionizované vodě a 0,5M NaCl.



Obr. 8: Polymerní klubko HA rozpuštěné v de-ionizované vodě a v 0,5M NaCl [5]

Zmenšení velikosti polymerního klubka má rovněž za následek pokles zdánlivé viskozity roztoku oproti stejně koncentrovanému vodnému roztoku. Difuzní koeficient se zvětšuje pouze do určité koncentrace, po jejím překročení se stává nezávislým na koncentraci iontů v roztoku. [5, 19]

Ve srovnání s ostatními solnotvornými prvky lze říci, že sodné ionty vzniklé disociací chloridu sodného ovlivňují difuzní koeficient nejméně, jak je vidět z Obr. 9. Více jej ovlivňují draselné, manganaté a vápenaté kationty (vzestupně), což může být způsobeno vlastnostmi těchto prvků, jako jsou atomový poloměr, mocnost prvku, elektronegativita, apod. Tyto kationty se vyskytují v tělech organismů, kde podle potřeby mohou upravovat tělní tekutiny na základě momentálních požadavků organismu. [5, 19]



Obr. 9: Srovnání poklesu viskozity za přítomnosti různých kationtů [18]

3.3 Chování HA za toku

Pro polysacharidy rozpustné ve vodě není obvyklé utváření polymerní sítě už při nízkých koncentracích v roztoku. Zatímco v případě HA dochází velmi snadno k tvorbě slabě vázaných sítí zapříčiňujících viskoelastické a pseudoplastické chování systému za toku. Tento typ sítě je do určité míry odolný vůči rychlému a krátkodobému proudění roztoku, což je projevem elastických vlastností. Naproti tomu vystavení sítě pomalému, ale dlouhotrvajícímu proudění vede k částečné separaci řetězců klubka a jejich následnému přeskupení, což lze považovat za projev viskózního chování. V případě vyšších koncentrací

polymeru v roztoku za působení vysokých frekvencí kmitů začíná v systému převládat elastická složka deformace.

Pseudoplastické chování HA (pokles počáteční zdánlivé viskozity s rostoucím smykovým napětím) je způsobeno rozbalováním klubek a řetězců svinutých do dvojšroubovic po uvedení roztoku do pohybu. S pseudoplasticitou souvisí tixotropní chování HA. Po ponechání roztoku v klidu po předchozím smykovém namáhání se obnovuje jeho původní struktura spojená s návratem k počátečním viskozitním charakteristikám daného systému.

Unikátní viskoelastické a pseudoplastické chování HA je předmětem studia zejména z hlediska vlastní funkce HA v živých organismech, kde tvoří hlavní složku synoviální tekutiny v kloubech, hyalinní chrupavky nebo očního sklivce. Výsledky těchto studií mohou tedy posouvat vývoj v oblastech léčby artritidy nebo v oční chirurgii. [21, 22]

4 SAMOORGANIZACE

Samoorganizace je děj, při kterém hmota bez vnějšího podnětu organizuje sama sebe do uspořádanější podoby. Probíhá v systémech daleko od rovnováhy, v nichž se vyskytují fluktuace – odchylky od středních hodnot veličin podmiňujících vznik organizovaného uspořádání.

Komplexita popisuje vznik a časový vývoj samoorganizovaných struktur jako soubor mnoha interakcí mezi základními jednotkami. Interakce jsou náhodné, v rozsahu limitů daných vnitřní strukturou systému a vnějšími podmínkami. K základním rysům projevů komplexního chování patří:

- dynamičnost – výměna hmoty a energie mezi jednotkami systému,
- nelinearita – i malá změna na jedné úrovni může vyvolávat řadu změn na stejné nebo vyšší úrovni,
- nevratnost dějů.

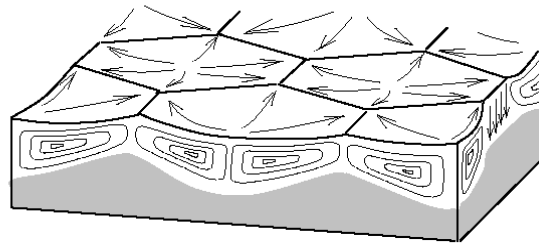
Struktury vzniklé samoorganizací lze pozorovat všude kolem nás ve:

- fyzikálních systémech - např. organizované proudění,
- chemických systémech - např. enzymatické reakce,
- biologických systémech.

Ve fyzikálních a chemických systémech je vznik struktur řízen fyzikálními zákony. Oproti tomu biologické systémy jsou mnohem složitější, a to zejména vzhledem ke své velké rozmanitosti ať už z fyziologického nebo vztahového hlediska. [23]

4.1 Bénard-Marangoniho proudění

Bénard-Marangoniho proudění je jednou ze samoorganizovaných struktur, které se mohou utvářet v roztocích. Podmínkou jeho vzniku je volný povrch kapaliny (rozhraní kapalina – plyn) a výška sloupce roztoku do jednoho centimetru. Charakteristickými útvary vznikajícími při tomto typu proudění jsou Bénard-Marangoniho buňky hexagonálního tvaru uvedené na Obr. 10.



Obr. 10: Bénard-Marangoniho buňky [24]

Fluktuace v hodnotách povrchového napětí rozhraní kapalina – plyn, způsobené nerovnoměrným prouděním ohřáté kapaliny ode dna nádoby k volnému povrchu, determinují vznik samoorganizovaných proudění kapalin. Hnací silou pro tento děj je snaha systému o vyrovnání hodnot povrchového napětí. Působení rozdílných teplot na spodní a horní okraj roztoku způsobuje, že na každém je jiné povrchové napětí.

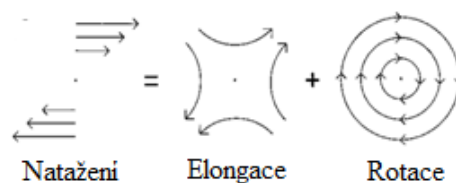
Dalším podnětem ke vzniku proudění jsou rychlé změny koncentrace v povrchové vrstvě kapaliny nebo vypařování z této vrstvy o tloušťce půl až jeden milimetr. Vypařování narušuje tvorbu hexagonálních buněk, vznikají polygonální nepravidelné buňky s náhodným posuvným pohybem částic. [24]

4.2 Vliv koordinovaného proudění kapaliny na polymerní systém v roztoku

Roztoky polymerů patří mezi ne-newtonovské kapaliny. Jejich viskozita je označována jako zdánlivá, protože není konstantní při určité teplotě a tlaku, ale závisí na dalších parametrech, mezi které patří například rychlost smykové deformace. Polymerní roztoky vykazují změnu uspořádání polymerního systému už při působení nízkých smykových rychlostí. [25, 26]

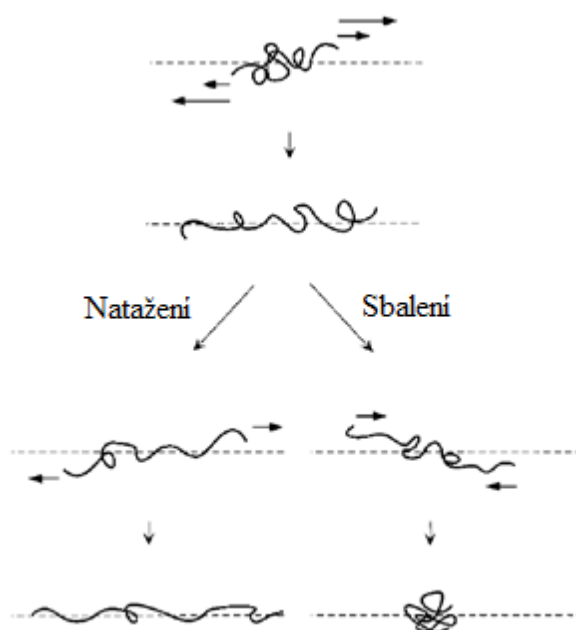
Deformaci, respektive natažení polymerního klubka za toku kapaliny, lze popsat jako výslednici dvou složek toku, viz Obr. 11:

- rotačního toku o úhlové rychlosti ω ,
- elongačního toku s rychlostí deformace $\dot{\gamma}$.



Obr. 11: Deformace klubka spolupůsobením elongační a rotační složky toku kapaliny [26]

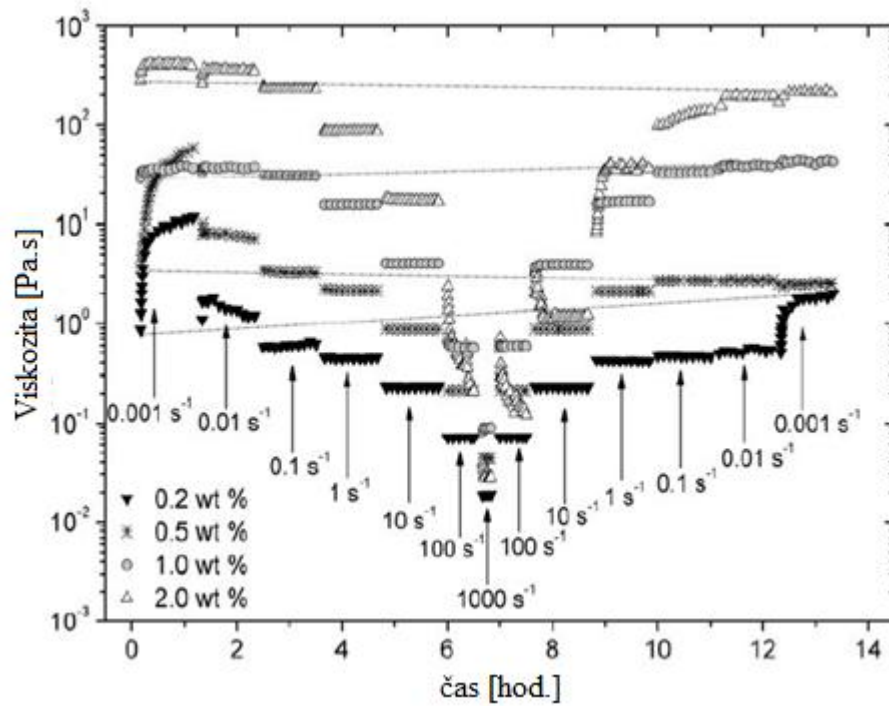
Při nulové rychlosti deformace ($\dot{\gamma} = 0$, projev pouze rotační složky) jsou předpokládány rotace bez deformace klubka, naopak při nulové úhlové rychlosti ($\omega = 0$, projev pouze elongační složky toku) předpokládáme velké deformace klubka. V reálném toku kapalin jsou nenulové obě složky, na jejich relativní velikosti závisí míra deformace polymerního klubka. K největší deformaci (roztažení klubka ve směru proudění) dochází při rovnosti obou složek. Se zvětšujícím se průtokem je usnadněno překonání entropických sil v klubku a tím je možná větší míra jeho možného protažení. Po natažení klubka následuje jeho relaxace. Při ní je snaha o dosažení minima energie klubka ovlivňována rovněž Brownovým pohybem. Na konci relaxace zůstává klubko buď natažené do řetězce, nebo se sbalí zpět do podoby náhodného klubka. Na Obr. 11 je znázorněna deformace polymerního klubka a následné možnosti jeho relaxace. [26]



Obr. 12: Možnosti přeuspořádání polymerních řetězců za toku [26]

Tok rozpouštědla napřimuje tuhé řetězce polymerního klubka, dochází k zipovému rozrušování a následnému znovuvytvoření intermolekulárních vazeb (zejm. vodíkových můstků). Tyto časově závislé a vratné změny uspořádání polymerního systému určují tixotropní chování polymerních roztoků. Při smykovém namáhání polymeru v roztoku dochází tedy ke snižování zdánlivé viskozity s časem, při ponechání systému v klidu se vazby obnovují a viskozita opět roste, jak je vidět na Obr. 13. Tím se reorganizuje jak samotné klubko, tak i síť, do které jsou klubka propojena. S rostoucí koncentrací roztoku je zvyšována pevnost polymerní sítě, což snižuje možnost její deformace a následného reorganizo-

vání. K degradaci systému dochází až při dlouhodobém působení vysokých smykových rychlostí. [25]



Obr. 13: Závislost viskozity na vzrůstající a následně klesající rychlosti smykové deformace v čase [25]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 POPIS EXPERIMENTŮ

Cílem experimentů bylo studovat vliv různých parametrů přípravy a úpravy roztoků HA s ohledem na změnu povrchové aktivity polymerního klubka v roztoku. Tyto změny povrchové aktivity v podobě zvýšené reorganizační schopnosti polymerního systému na fázovém rozhraní kapalina – plyn byly studovány pomocí Wilhelmyho destičkové metody.

Studovanými procesními parametry přípravy a úpravy roztoku byly:

- hmotnostní podíl polymeru v roztoku,
- teplota a teplotní gradient rozpouštění nebo následné úpravy,
- typ použitého rozpouštědla (voda nebo fyziologický roztok),
- typ použité nádoby pro rozpouštění determinující mechanismus samoorganizovaného proudění kapaliny.

5.1 Použité chemikálie

Jako modelový polysacharidový systém byla použita kyselina hyaluronová, respektive hyaluronan sodný v kosmetické čistotě o různé molekulové hmotnosti od společnosti Contipro a.s. Jako rozpouštědlo byla použita de-ionizovaná voda s odporem 18,2 M Ω .cm. K přípravě fyziologického roztoku byl využit NaCl - Bioextra zakoupený od Sigma-Aldrich.

5.2 Čištění skla, kontrola povrchové čistoty

Aby bylo minimalizováno riziko chemické nebo biologické kontaminace vzorku, bylo veškeré sklo používané k přípravě roztoků umyto v sérii lázní. První lázeň tvořil roztok kyseliny sírové s následným oplachem v destilované vodě a ponořením do kyseliny chlorovodíkové. Poté bylo sklo opět opláchnuto destilovanou vodou a ponořeno do roztoku peroxidu vodíku s následným oplachem destilovanou vodou, acetonem, destilovanou vodou, etanolem. V každé lázni bylo sklo ponecháno po dobu 20 minut. Po závěrečném opláchnutí roztokem čistého etanolu proběhla sterilizace veškerého skla v sušárně při 120 °C po dobu 20 minut.

Finální čistota povrchu použitých nádob byla kontrolována s ohledem na uvolňování povrchově aktivních látek do vodného roztoku měřením povrchové aktivity de-ionizované vody umístěné do nádob na dobu odpovídající příslušným experimentům.

5.3 Příprava roztoků pro měření

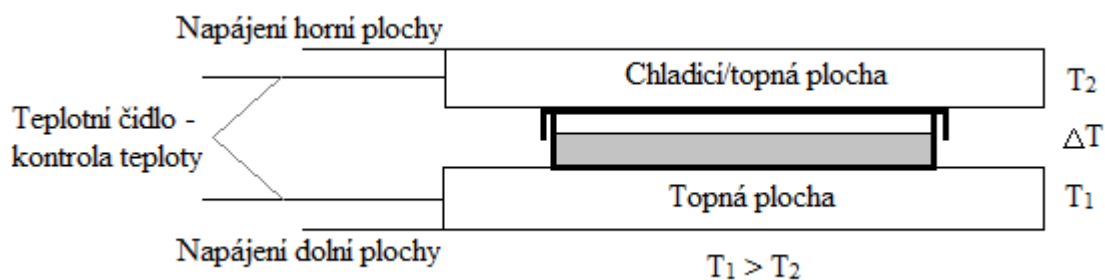
Při studiu vlivu rozdílných procesních parametrů přípravy a úpravy polymerních roztoků bylo použito několik experimentálních postupů:

- **Postup 0:** Roztok HA byl rozpouštěn ve skleněné lahvi při pokojové teplotě (24 ± 1) °C za neustálého třepání na třepacím stroji LT 2.
- **Postup 1:** Roztoky HA připravené podle Postupu 0 byly následně přelity do LD-PE sáčků nebo Petriho misky a vystaveny účinkům teplotních gradientů generovaných speciálně zkonstruovaným zařízením.
- **Postup 2:** Roztok HA byl připraven přímým rozpouštěním ve skleněné nebo polystyrenové Petriho misce za působení teplotního gradientu ve speciálně zkonstruovaném zařízení.

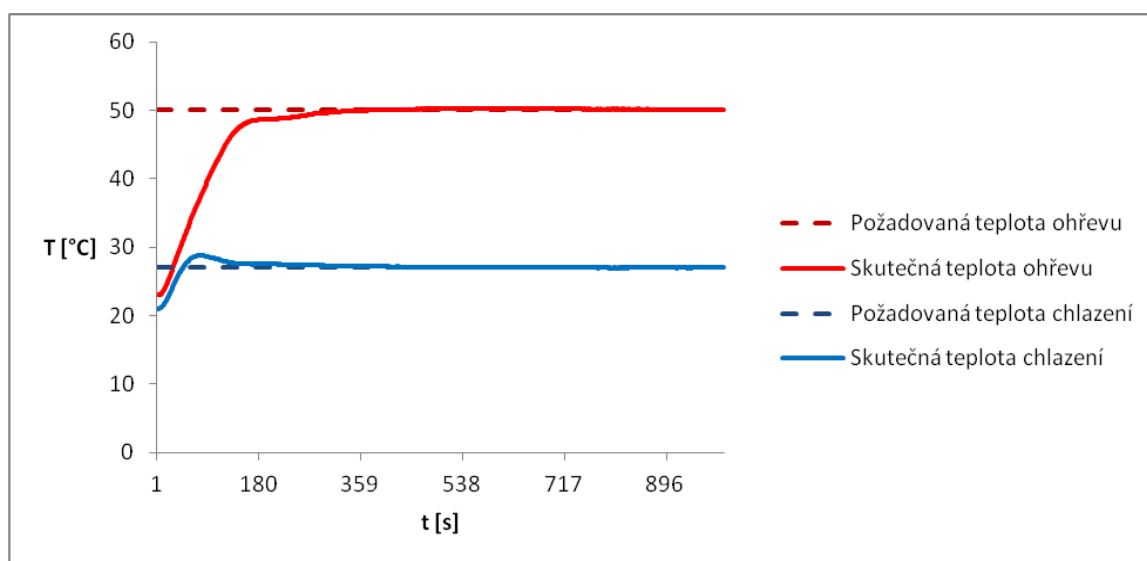
Použitý fyziologický roztok byl připraven rozpuštěním 0,9 hm. % NaCl v de-ionizované vodě. Veškeré připravené a upravené roztoky byly skladovány v lednici při teplotě (5 ± 2) °C.

5.3.1 Zařízení generující teplotní gradienty

Pro generaci definovaných teplotních spádů sloužících k cílené úpravě fyzikálních charakteristik polymerního systému v roztoku bylo ve spolupráci mezi Ústavem fyziky a materiálového inženýrství, Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, a firmou Contipro a.s. vyvinuto a zkonstruováno speciální zařízení. Toto zařízení se skládá z několika samostatných podjednotek tvořených topnými/chladicími plochami s definovaně rozloženou teplotou, antivibračního odrušení od okolí a ventilátorů výměníků tepla, regulačního a kontrolního systému tvořeného multikanálovým regulátorem a počítačovým softwarem. Zjednodušené schéma výkonové části zařízení je uvedeno na Obr. 14. Příklad záznamu teploty v průběhu rozpouštění či úpravy fyzikálních charakteristik polymerního systému v roztoku je uveden na Obr. 15.



Obr. 14: Schéma zařízení generujícího teplotní gradienty se vzorkem



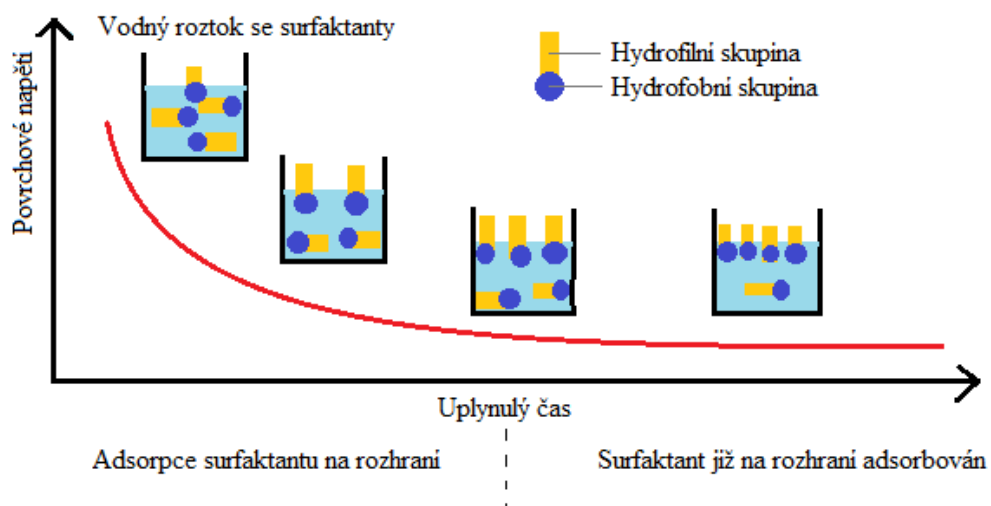
Obr. 15: Příklad záznamu teploty v průběhu úpravy a rozpouštění polymerního systému

5.4 Použité měřicí metody

Změny povrchové aktivity polymerního klubka, respektive jeho míra reorganizace na fázovém rozhraní kapalina – plyn, byla měřena Wilhelmyho destičkovou metodou.

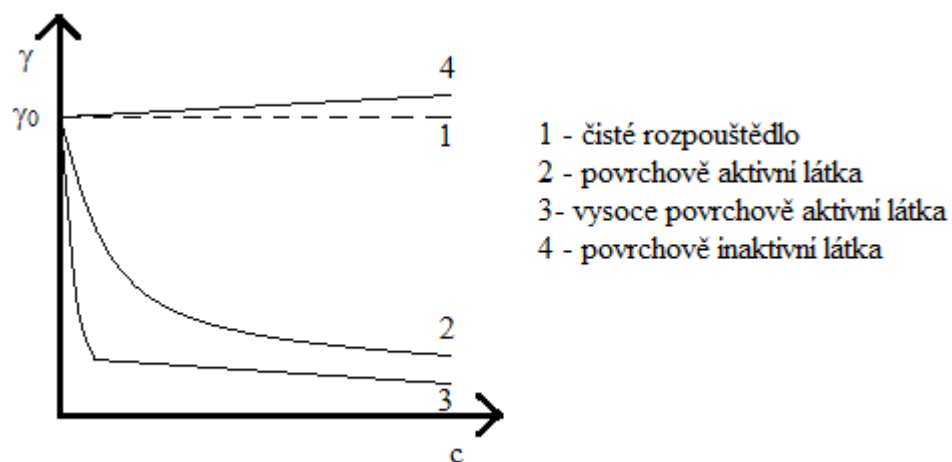
5.4.1 Wilhelmyho destičková metoda

Tato metoda slouží k měření povrchového (mezifázového) napětí kapalin a kontaktních úhlů smáčení. V této práci byla použita ke sledování ustalování rovnováhy roztoků s povrchově aktivní látkou - HA. Povrchově aktivní látky (surfaktanty, tenzidy) snižují povrchové napětí díky jejich samovolnému koncentrování na fázovém rozhraní, kde jsou pozitivně adsorbovány (případně reorganizovány).



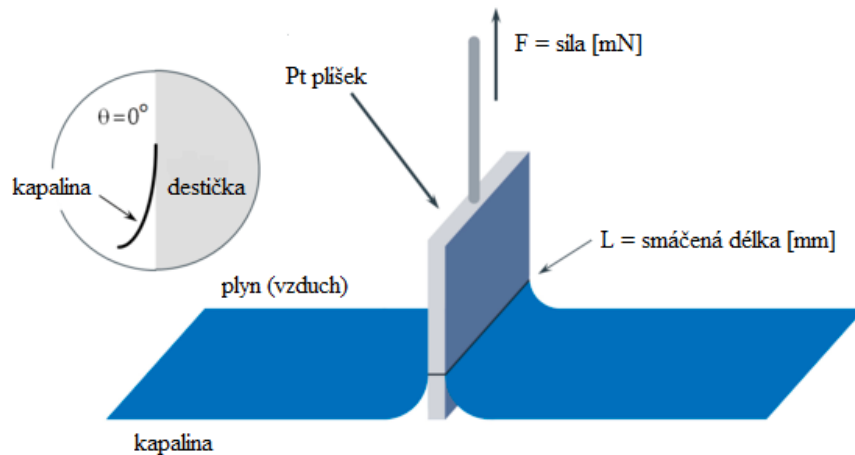
Obr. 16: Pokles povrchového napětí při adsorpci surfaktantu na fázovém rozhraní kapalina – plyn [27]

Mezi povrchově aktivní látky patří většina organických sloučenin rozpustných ve vodě. Molekuly s amfifilním charakterem jsou vysoce povrchově aktivní. Nejprve velmi rychle snižují povrchové napětí a po dosažení kritické micelární koncentrace začnou tvořit micely a hodnota povrchového napětí se postupně ustaluje. Povrchově inaktivní látky naopak povrchové napětí mírně zvyšují. Mezi tyto látky patří anorganické soli, které tvoří vodné roztoky anorganických elektrolytů, nebo vysoce hydratované organické sloučeniny. U čistých kapalin je povrchové napětí ustáleno téměř okamžitě. Závislost povrchového napětí na koncentraci povrchově aktivních látek lze vidět na Obr. 17. [28]



Obr. 17: Závislost povrchového napětí na koncentraci látek s rozdílnou povrchovou aktivitou [28]

Wilhelmyho destičková metoda je založena na měření okamžité síly působící na destičku procházející fázovým rozhraním, respektive měření sil potřebných k udržení destičky ve svislé poloze, viz Obr. 16. Síla potřebná k vyvážení plíšku je měřena pomocí velmi citlivého systému vah. Destička je nejčastěji vyrobena ze zdrsňené platiny, protože tento materiál je inertní a má velmi vysokou volnou povrchovou energii, tudíž nulový kontaktní úhel smáčení ($\cos \theta = 1$). [27, 29]



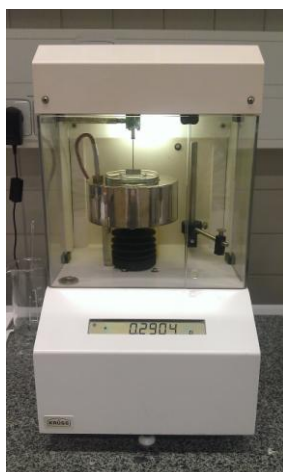
Obr. 16: Schéma principu Wilhelmyho destičkové metody [29]

Povrchové napětí roztoku vypočítáme ze vztahu pro sílu vyrovnávající plíšek do vertikální polohy. [27]

$$F = mg + L\sigma \cdot \cos\theta - sh\rho g \quad (1)$$

Kde: F síla potřebná k vyrovnání Pt plíšku do svislé polohy
 m hmotnost plíšku
 g gravitační zrychlení
 L délka smáčení plíšku
 σ povrchové napětí
 θ kontaktní úhel smáčení
 s tloušťka Pt plíšku
 h výška ponoření
 ρ hustota

Povrchové napětí bylo měřeno na přístroji Processor Tensiometer, Krüss K12 od společnosti KRÜSS GmbH, viz Obr. 17.



*Obr. 17: Použitý tenziometr,
Krüss K12*

Veškerá měření na tenziometru Krüss K12 probíhala za konstantních podmínek. Používané misky pro měření byly čištěny standardním postupem pro čištění skla s následným kontrolním měřením vodného výluhu, kde by se hodnota povrchové napětí měla při teplotě 20 °C pohybovat okolo $\sigma = 72,75 \text{ mN/m}$. Před vlastním umístěním charakterizovaných roztoků HA do zkontrolované měřicí nádoby byly vzorky temperovány v uzavřené nádobě umístěné do sušárny na teplotu měření 37 °C. Vlastní měření v tenziometru Krüss K12 probíhalo při stejné teplotě 37 °C. Po vytemperování a přelití vzorku do měřicích misek byl roztok 30 s intenzivně míchán, poté 30 s ponechán v klidu a následně měřen platinovou sondou po dobu 180 až 300 sekund. Čištění platinového plíšku mezi veškerými měřeními bylo prováděno oplachováním vodou, etanolem a vodou s následným žiháním nad plynovým hořákem.

6 VÝSLEDKY A DISKUZE

V souladu s cílem této práce byla studována změna povrchové aktivity polymerních klubek HA ve vodných roztocích v závislosti na jejich procesních parametrech přípravy, respektive úpravy. Sledovanými parametry, které ovlivňují výsledné chování polymerního klubka na fázovém rozhraní (v roztoku) byly: hmotnostní podíl polymeru v roztoku a z něj plynoucí změna viskozity, teplota úpravy, teplotní gradient, čas, přítomnost soli v systému a typ použité nádoby z hlediska její stálosti a přenosu tepla z chladicích či topných ploch speciálně zkonstruovaného zařízení generujícího teplotní gradienty.

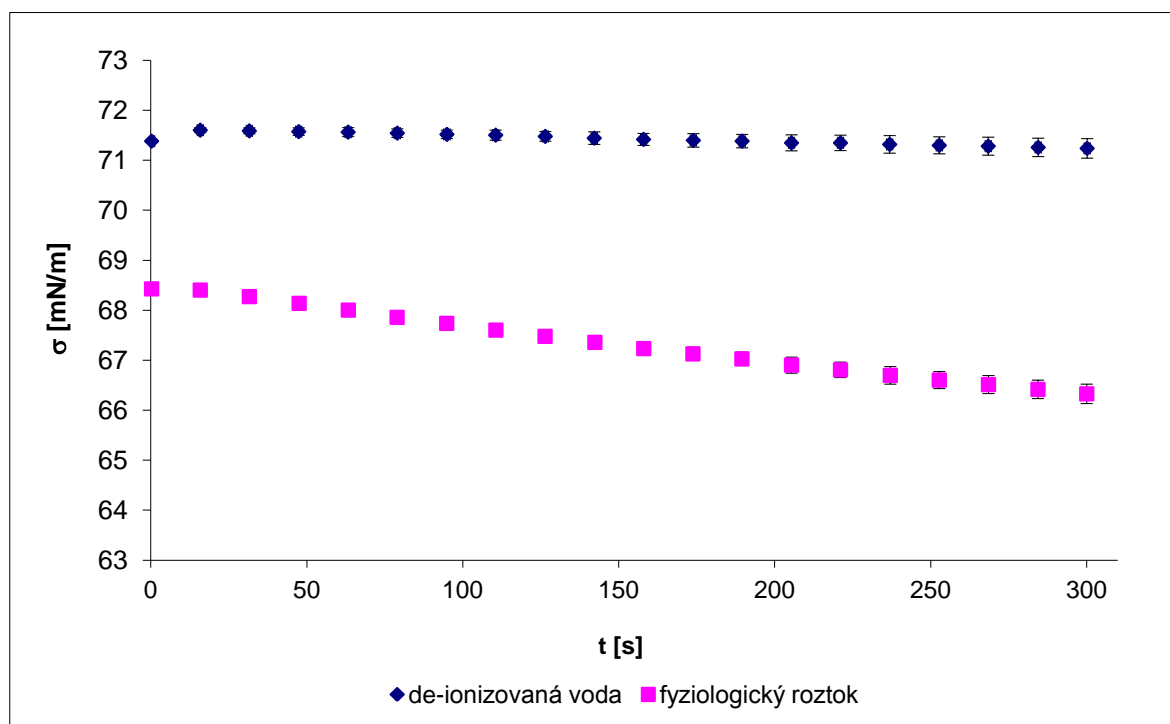
Chování polymerního klubka v roztoku, respektive jeho difuze k fázovému rozhraní kapalina – plyn, následná adsorpce a reorganizace na tomto rozhraní, byla sledována vzhledem k časovému poklesu povrchového napětí roztoku při fyziologické teplotě 37 °C. Pokles povrchového napětí byl měřen pomocí Wilhelmyho destičkové metody. K zajištění srovnatelných výchozích podmínek před začátkem měření byl vzorek nejprve 30 s intenzivně míchán, aby bylo porušeno jeho dříve ustálené uspořádání na fázovém rozhraní kapalina – vzduch, poté byl vzorek ponechán 30 s v klidu před započítáním měření, jak bylo uvedeno výše. Vzhledem k časové prodlevě mezi mícháním, ponořováním a ustalováním rovnováhy mezi platinovou sondou a roztokem lze získat první hodnoty až po 10 s od spuštění měření.

Povrchové napětí bylo měřeno v den přípravy roztoku a ve dvou následujících dnech pro zjištění časové stálosti vyvolaných změn chování HA v roztoku – na fázovém rozhraní kapalina – plyn. K potvrzení reprodukovatelnosti získaných výsledků byl každý vzorek přeměřen minimálně třikrát.

6.1 Nádoby použité pro rozpouštění

Výběr vhodné nádoby pro přípravu roztoků byl ovlivněn její inertností vzhledem k tepelnému namáhání v zařízení generujícím teplotní gradienty. Kontrola nádob a jejich výběr probíhal na základě měření povrchového napětí výchozí kapaliny (ultračisté H₂O nebo fyziologického roztoku) ve všech krocích procesu přípravy, úpravy, temperování a následného měření v temperované lázni tenziometru Krüss K12, viz Obr. 17. Z níže uvedených výsledků, viz Obr. 19 - 21 vyplývá, že nejvhodnější je skleněná Petriho miska pro svou inertnost, relativně dobrou tepelnou vodivost a možnost čištění před vlastním použitím pomocí velmi agresivních kyselin a peroxidů. Méně vhodnou alternativou

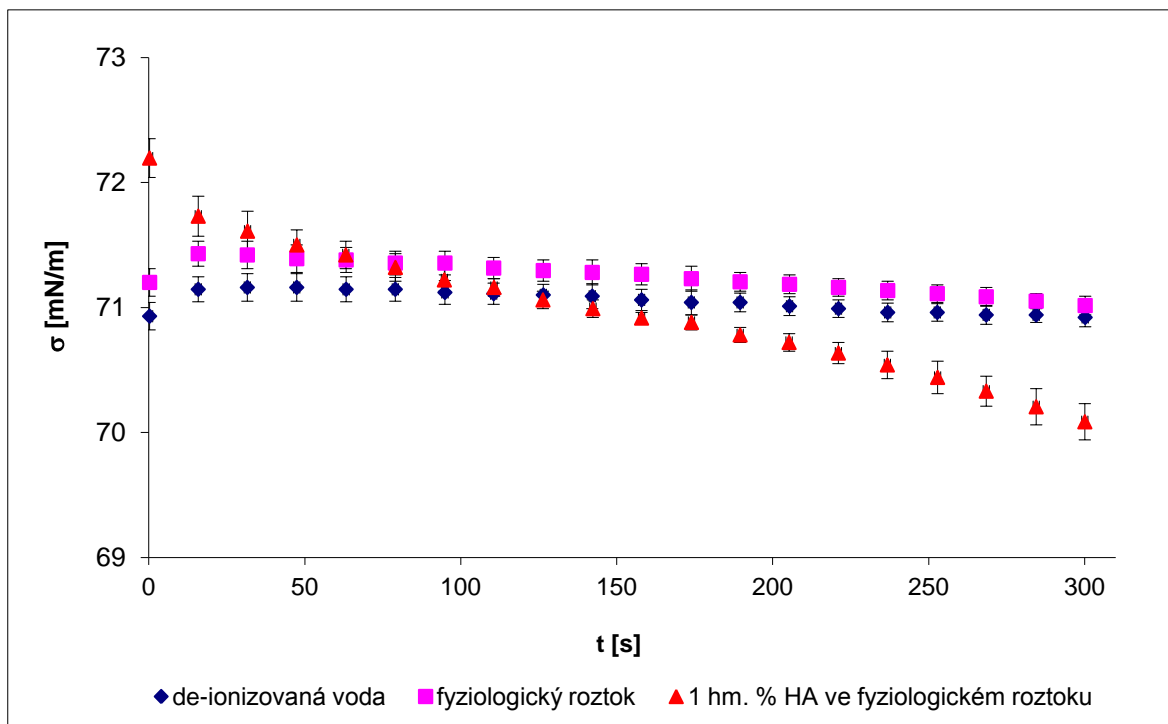
je použití polystyrenové Petriho misky kvůli horší tepelné vodivosti. Nicméně zvýšením tepelného rozdílu na zařízení generujícím teplotní gradienty lze tento nedostatek snadno odstranit. Nevhodnou nádobou jsou některé typy LD-PE sáčků, z nichž se mohou při tepelném působení generujícím intenzivní samoorganizované proudění kapaliny uvolňovat látky projevující se zvýšenou povrchovou aktivitou, jak je řešeno v bakalářské práci Markéty Kadlečkové na Univerzitě Tomáše Bati ve Zlíně. Příklad změny povrchové aktivity vodného výluhu ze sáčku vystaveného účinkům organizovaného proudění kapaliny lze pozorovat na Obr. 18.



Obr. 18: Kontrolní měření změn povrchové aktivity roztoků připravených postupem 1 a 2 v LD-PE sáčcích za jinak srovnatelných podmínek

Kontrolní měření změn povrchové aktivity u roztoků připravených postupem 0 (třepáním) definovaného v podkapitole 5.3 probíhalo postupně v následujících krocích:

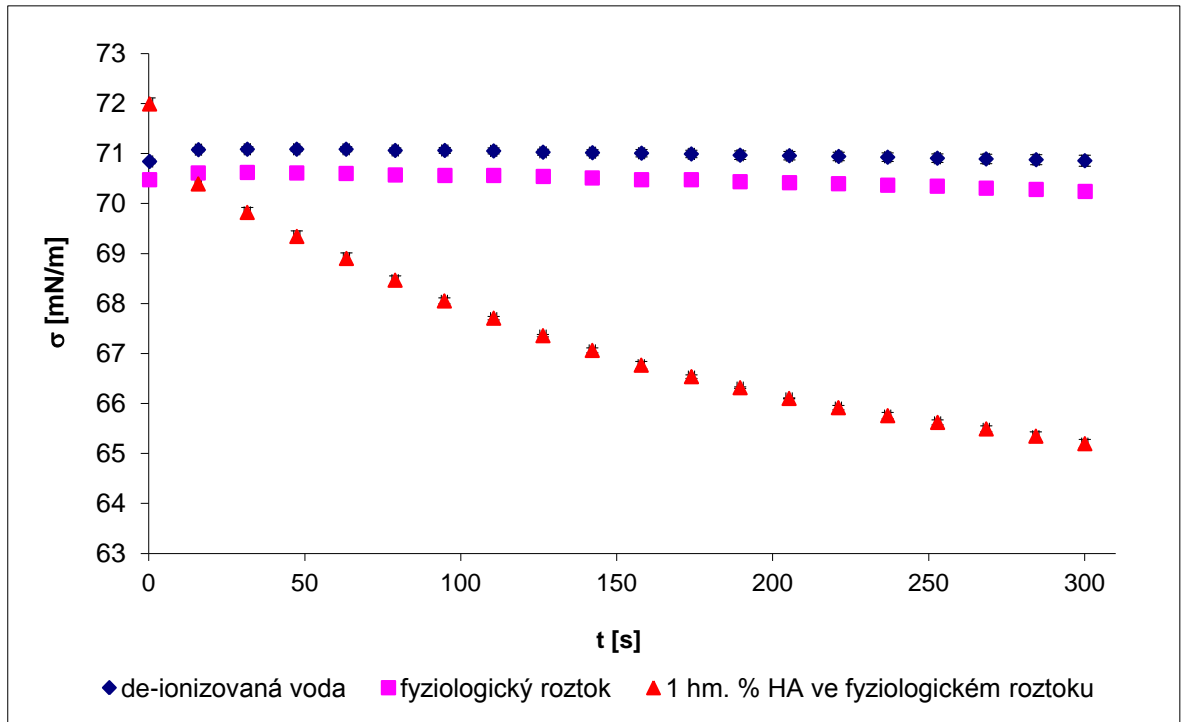
1. 16 hodin třepaná de-ionizovaná voda ve skleněné lahvi,
2. 16 hodin třepaný fyziologický roztok ve stejné skleněné lahvi jako v kroku 1,
3. 16 hodin třepaný fyziologický roztok s 1 hm. % HA ($M_w = 0,240$ MDa) ve stejné lahvi jako v kroku 1 a 2.



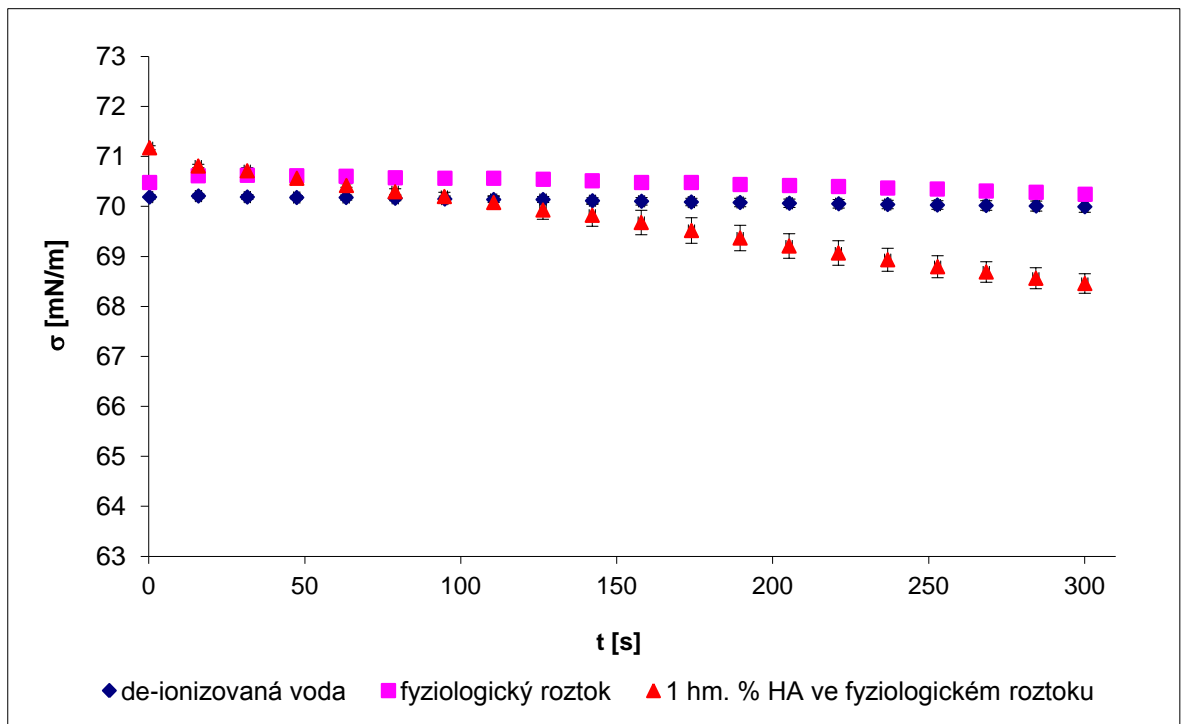
Obr. 19: Kontrolní měření změn povrchové aktivity

u postupu 0 (třepáním) pro vodu, fyziologický roztok a 1 hm. % HA ve fyziologickém roztoku připravený za jinak srovnatelných podmínek

Z porovnání výsledků na Obr. 19 - 21 plyne dominantní vliv teplotního gradientu generujícím organizované proudění kapaliny při úpravě fyzikálních charakteristik polymerního klubka v roztoku. Pouhé třepání polymerního systému ve skleněné lahvi při pokojové teplotě nevyvolá výraznější změnu povrchové aktivity HA na fázovém rozhraní, viz Obr. 19. Výsledky pro měření povrchové aktivity čisté vody jsou v těchto grafech uvedeny pouze jako reference vzhledem k fyziologickému roztoku.



Obr. 20: Kontrolní měření změn povrchové aktivity u postupu 1 a 2 (třepání + teplotní gradient) ve skle pro vodu, fyzilogický roztok a 1 hm. % HA ve fyzilogickém roztoku připraveném za jinak srovnatelných podmínek



Obr. 21: Kontrolní měření změn povrchové aktivity u postupu 1 a 2 (třepání + teplotní gradient) v PS pro vodu, fyzilogický roztok a 1 hm. % HA ve fyzilogickém roztoku připraveném za jinak srovnatelných podmínek

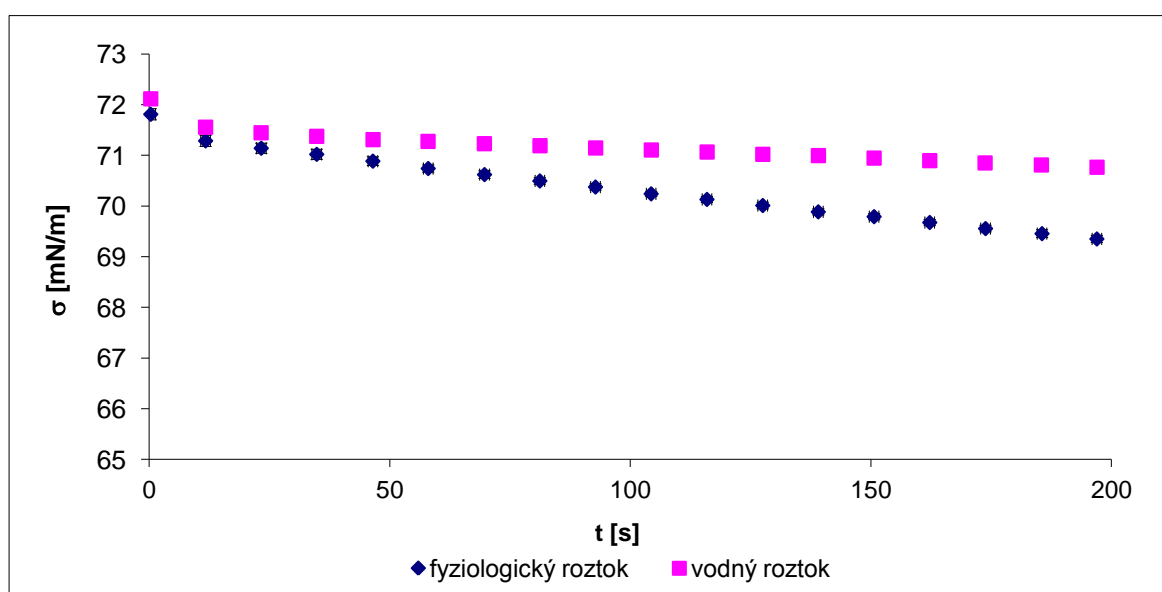
6.2 Vliv přítomnosti NaCl

Vliv rozpouštědla, respektive přítomnost kationtů v rozpouštědle, je popsán v kapitolách 3.1 a 3.2 teoretické části práce. Sodné a chloridové ionty způsobují silnější sbalení polymerních klubek, které tak rychleji difundují k rozhraní, na kterém se adsorbují a reorganizují ve větší míře než ve vodném roztoku. Zvýšenou povrchovou aktivitu klubka HA ve fyziologickém roztoku ve srovnání s aktivitou klubka HA ve vodném roztoku lze pozorovat větším poklesem povrchového napětí roztoku v čase, jak je vidět na Obr. 22 a v Tab. 1

Poznámka: Pro všechny následně uvedené roztoky byl pro svou časovou výhodnost použit postup přípravy 2, tzn. současné rozpouštění odpovídajícího množství NaCl a HA v zařízení generujícím teplotní gradienty.

Tab. 1: Parametry roztoků pro srovnání vlivu **typu rozpouštědla** na změnu povrchové aktivity polymerního klubka

Použitá HA M_w [MDa]	Podíl polymeru v roztoku w [%]	Rozsah použitých teplot T [°C]	Čas rozpouštění t_p [hod.]
0,240	0,8	50/35	20
Roztok	Povrchové napětí po 10 s σ_{10} [mN/m]	Povrchové napětí po 180 s σ_{180} [mN/m]	Změna povrch. napětí $\Delta\sigma_{10-180}$ [mN/m]
fyziologický	$71,82 \pm 0,14$	$69,16 \pm 0,05$	-2,66
vodný	$72,12 \pm 0,11$	$70,66 \pm 0,09$	-1,47



Obr. 22: Porovnání vlivu fyziologického a vodného roztoku na změnu povrchové aktivity polymerního klubka HA

Poznámka: Ve všech tabulkách se pod pojmem „Rozsah použitých teplot“ rozumí teplota topné a chladičí plochy. Vyšší teplota vždy odpovídá topné ploše.

6.3 Vliv hmotnostního podílu HA v roztoku

Jak je diskutováno v kapitole 3 teoretické části práce, difuze, adsorpce a reorganizace klubek závisí na hmotnostním podílu polymeru v roztoku. Na Obr. 23 až 26 lze pozorovat, že pro každou molekulovou hmotnost existuje kritická koncentrace, při které jsou polymerní klubka povrchově nejaktivnější, čili změna povrchového napětí roztoku v čase je největší, a to bez ohledu na zvyšující se podíl polymeru. Z toho plyne, že není dominantní hmotnostní podíl polymeru, ale změna reorganizačních schopností polymerního systému spojená se změnou konformace klubek HA.

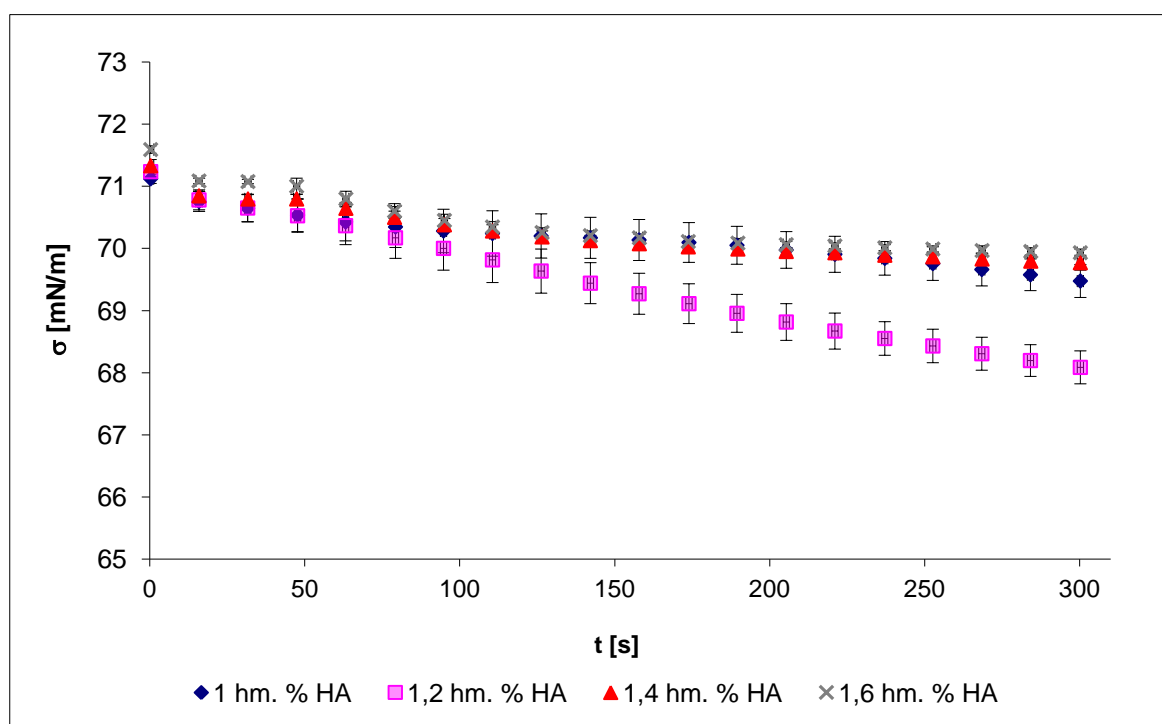
Jak plyne z práce A. Minaříka a kol., systémy s širší distribucí molekulových hmotností (0,250 – 0,450 MDa) jsou mnohem více citlivé na nastavení procesních parametrů úpravy polymerního systému v teplotních gradientech. [30] Tyto systémy jsou navíc charakteristické vznikem specifických organizovaných vzorů jen málo podobným Bénard-Marangoniho buňkám, což může být hlavním důvodem, proč nepozorujeme výraznější poklesy povrchového napětí v čase 10 až 300 sekund bez ohledu na to, zda probíhá rozpouštění ve fyziologickém nebo vodném prostředí. Porovnání viz Obr. 25 a 26.

Hmotnostní podíly HA v roztocích porovnávaných na Obr. 23 - 26 byly voleny záměrně s ohledem na dosažení požadované viskozity systémů, a to zejména vzhledem k faktu, že viskozita je jedním z kritických parametrů, který determinuje vznik organizovaného proudění kapaliny, jak je známo z literatury. [31]

6.3.1 Molekulová hmotnost 0,216 MDa

Tab. 3: Parametry roztoků pro porovnání vlivu *hmotnostního podílu HA* na změnu povrchové aktivity polymerního klubka HA ($M_w = 0,216$ MDa)

Použitá HA M_w [MDa]	Roztok	Rozsah použitých teplot T [°C]	Čas rozpouštění t_p [hod.]
0,216	fyziologický	50/27	17
Podíl polymeru v roztoku w [%]	Povrchové napětí po 10 s σ_{10} [mN/m]	Povrchové napětí po 300 s σ_{300} [mN/m]	Změna povrch. napětí $\Delta\sigma_{10-300}$ [mN/m]
1,0	71,12 ± 0,06	69,48 ± 0,26	-1,65
1,2	71,24 ± 0,08	68,09 ± 0,26	-3,15
1,4	71,33 ± 0,10	69,77 ± 0,12	-1,56
1,6	71,59 ± 0,06	69,93 ± 0,06	-1,66

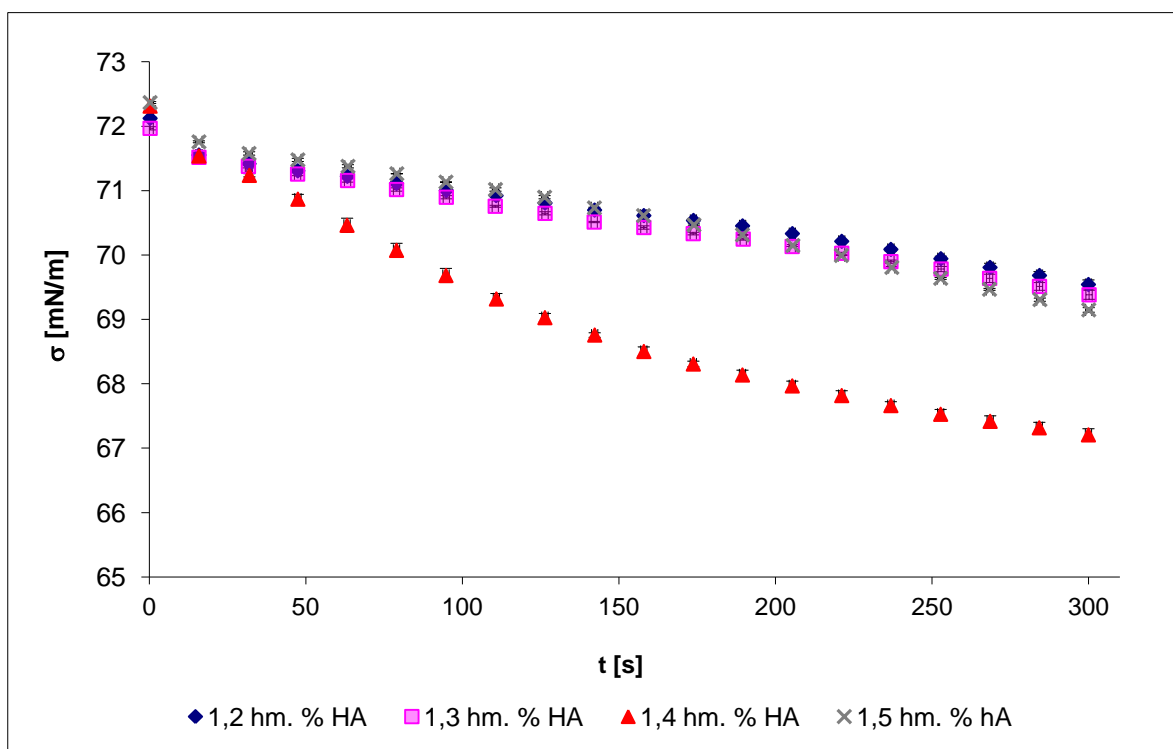


Obr. 23: Vliv hmotnostního podílu HA v roztoku na změnu povrchové aktivity polymerního klubka ($M_w = 0,216$ MDa)

6.3.2 Molekulová hmotnost 0,240 MDa

Tab. 4: Parametry roztoků pro porovnání vlivu *hmotnostního podílu HA* na změnu povrchové aktivity polymerního klubka ($M_w = 0,240$ MDa)

Použitá HA M_w [MDa]	Roztok	Rozsah použitých teplot T [°C]	Čas rozpouštění t_p [hod.]
0,240	fyziologický	50/27	17
Podíl polymeru v roztoku w [%]	Povrchové napětí po 10 s σ_{10} [mN/m]	Povrchové napětí po 300 s σ_{300} [mN/m]	Změna povrch. napětí $\Delta\sigma_{10-300}$ [mN/m]
1,2	$72,12 \pm 0,01$	$69,54 \pm 0,16$	-2,58
1,3	$71,97 \pm 0,02$	$69,38 \pm 0,07$	-2,59
1,4	$72,31 \pm 0,01$	$67,21 \pm 0,09$	-5,11
1,5	$72,37 \pm 0,02$	$69,15 \pm 0,04$	-3,22

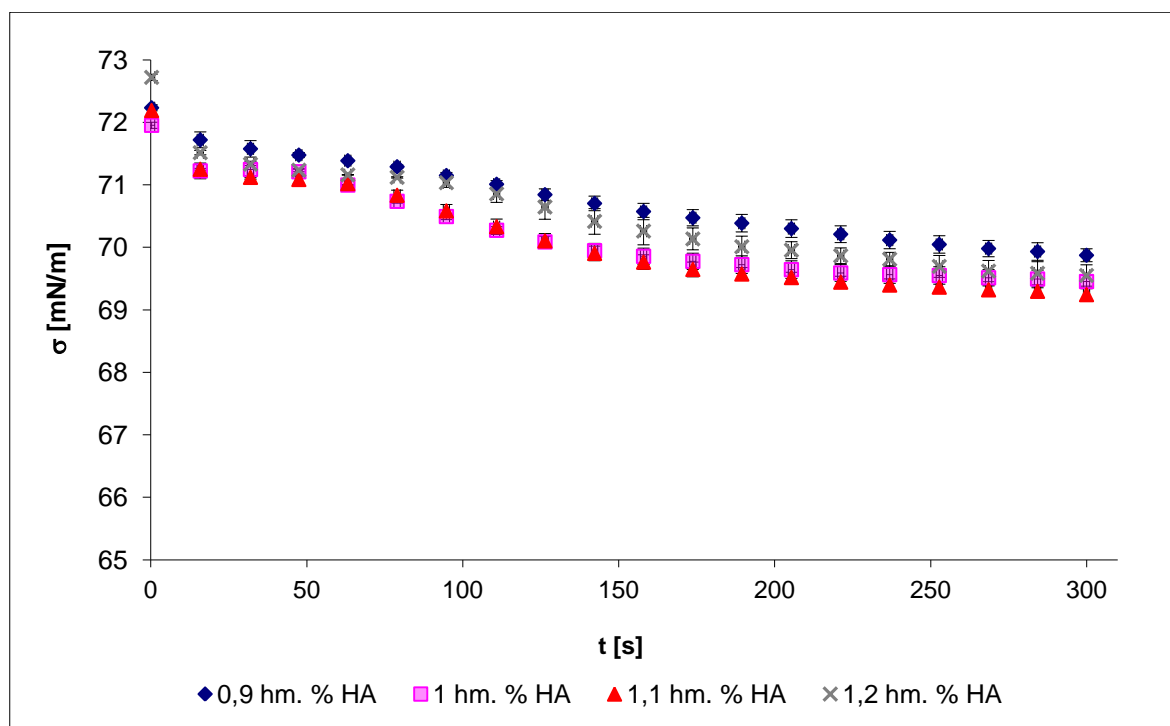


Obr. 24: Vliv hmotnostního podílu HA v roztoku na změnu povrchové aktivity polymerního klubka ($M_w = 0,240$ MDa)

6.3.3 Molekulová hmotnost 0,250 – 0,450 MDa

Tab. 5: Parametry *fyzilogických roztoků* pro porovnání vlivu *hmotnostního podílu HA* na změnu povrchové aktivity polymerního klubka ($M_w = 0,250 - 450$ MDa)

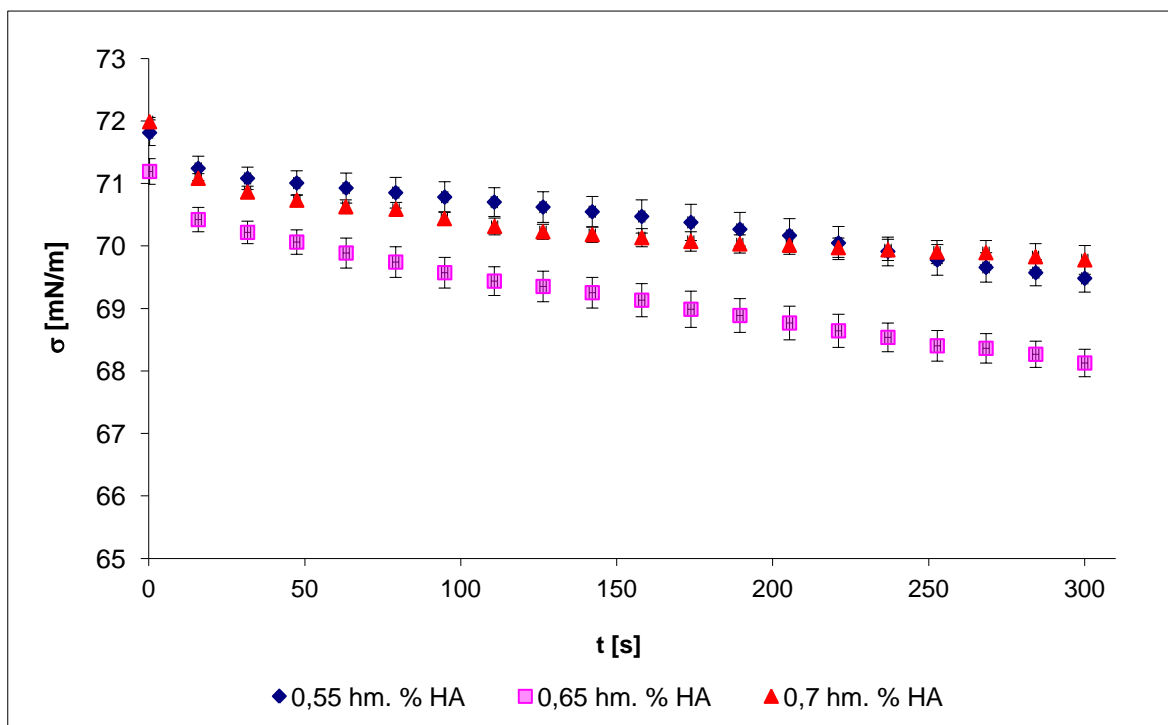
Použitá HA M_w [MDa]	Roztok	Rozsah použitých teplot T [°C]	Čas rozpouštění t_p [hod.]
0,250 – 0,450	fyzilogický	50/27	17
Podíl polymeru v roztoku w [%]	Povrchové napětí po 10 s σ_{10} [mN/m]	Povrchové napětí po 300 s σ_{300} [mN/m]	Změna povrch. napětí $\Delta\sigma_{10-300}$ [mN/m]
0,9	$72,23 \pm 0,06$	$69,87 \pm 0,02$	-2,36
1,0	$71,95 \pm 0,05$	$69,45 \pm 0,10$	-2,50
1,1	$72,19 \pm 0,07$	$69,24 \pm 0,09$	-2,95



Obr. 25: Vliv hmotnostního podílu HA ve fyzilogickém roztoku na změnu povrchové aktivity polymerního klubka ($M_w = 0,250 - 450$ MDa)

Tab. 6: Parametry vodných roztoků pro porovnání vlivu hmotnostního podílu HA na změnu povrchové aktivity polymerního klubka ($M_w = 0,250 - 450$ MDa)

Použitá HA M_w [MDa]	Roztok	Rozsah použitých teplot T [°C]	Čas rozpouštění t_p [hod.]
0,250 – 0,450	vodný	50/27	17
Podíl polymeru v roztoku w [%]	Povrchové napětí po 10 s σ_{10} [mN/m]	Povrchové napětí po 300 s σ_{300} [mN/m]	Změna povrch. napětí $\Delta\sigma_{10-300}$ [mN/m]
0,55	$71,82 \pm 0,02$	$69,49 \pm 0,02$	-2,33
0,65	$71,20 \pm 0,21$	$68,13 \pm 0,22$	-3,07
0,70	$71,99 \pm 0,07$	$69,78 \pm 0,23$	-2,21



Obr. 26: Vliv hmotnostního podílu HA ve vodném roztoku na změnu povrchové aktivity polymerního klubka ($M_w = 0,250 - 450$ MDa)

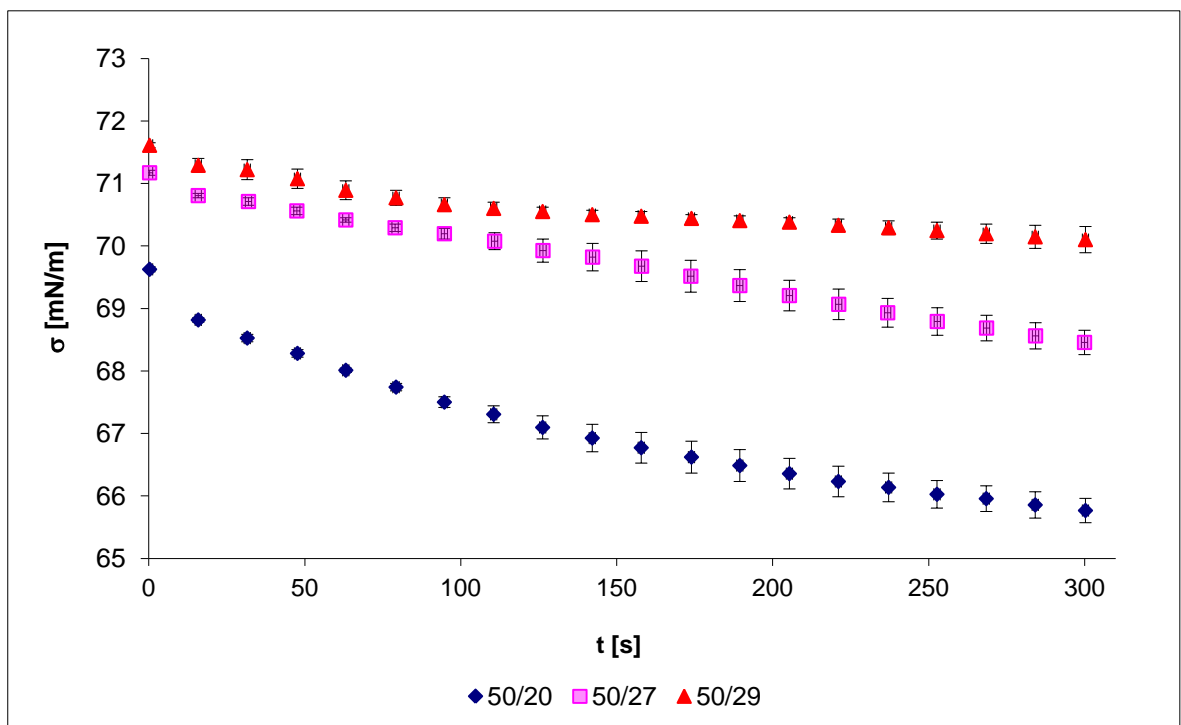
6.4 Vliv teplotního spádu zařízení generujícího teplotní gradienty

V kapitole 4.2 teoretické části práce je zmíněn vliv teploty působící na polymerní roztok. U koncentrovanějších roztoků o stejné molekulové hmotnosti je nutné působit vyšší teplotou, aby došlo k rozrušení polymerní sítě, respektive vazeb mezi klubky. Vyšší teplota také podporuje rychlost migrace již uvolněných klubek. Je nutné brát v úvahu také tepelnou vodivost materiálu misky použité pro rozpouštění. U molekulové hmotnosti 0,240 MDa byly používány skleněné Petriho misky, u molekulové hmotnosti 0,216 MDa polystyrenové Petriho misky, srovnání výsledků viz Obr. 27 a 28. Z tohoto důvodu lze u nižší střední molekulové hmotnosti pozorovat významnější povrchovou aktivitu až při vyšším teplotním spádu (nastavené teplotě 50/20 °C). Zásadní skutečností je fakt, že malé teplotní spády (50/29 °C nebo v druhém případě 50/35 °C) neposkytují systému dostatek energie na vyvolání organizovaného proudění kapaliny a vlastní změnu konformace polymerního systému v roztoku. Zatímco extrémní teplotní gradient (50/15 °C pro $M_w = 0,240$ MDa) má opačný efekt. Ten je s největší pravděpodobností spojen se změnou organizovaného mechanismu proudění na proudění chaotické.

6.4.1 Molekulová hmotnost 0,216 MDa

Tab. 7: Parametry roztoků pro porovnání vlivu **použitého rozsahu teplot** na změnu povrchové aktivity polymerního klubka ($M_w = 0,216$ MDa)

Použitá HA M_w [MDa]	Roztok	Podíl polymeru v roztoku w [%]	Čas rozpouštění t_p [hod.]
0,216	fyziologický	1,0	17
Rozsah použitých teplot T [°C]	Povrchové napětí po 10 s σ_{10} [mN/m]	Povrchové napětí po 300 s σ_{300} [mN/m]	Změna povrch. napětí $\Delta\sigma_{10-300}$ [mN/m]
50/20	69,63 ± 0,03	65,77 ± 0,08	-3,86
50/27	71,17 ± 0,04	68,46 ± 0,20	-2,71
50/28	71,61 ± 0,04	70,10 ± 0,21	-1,51

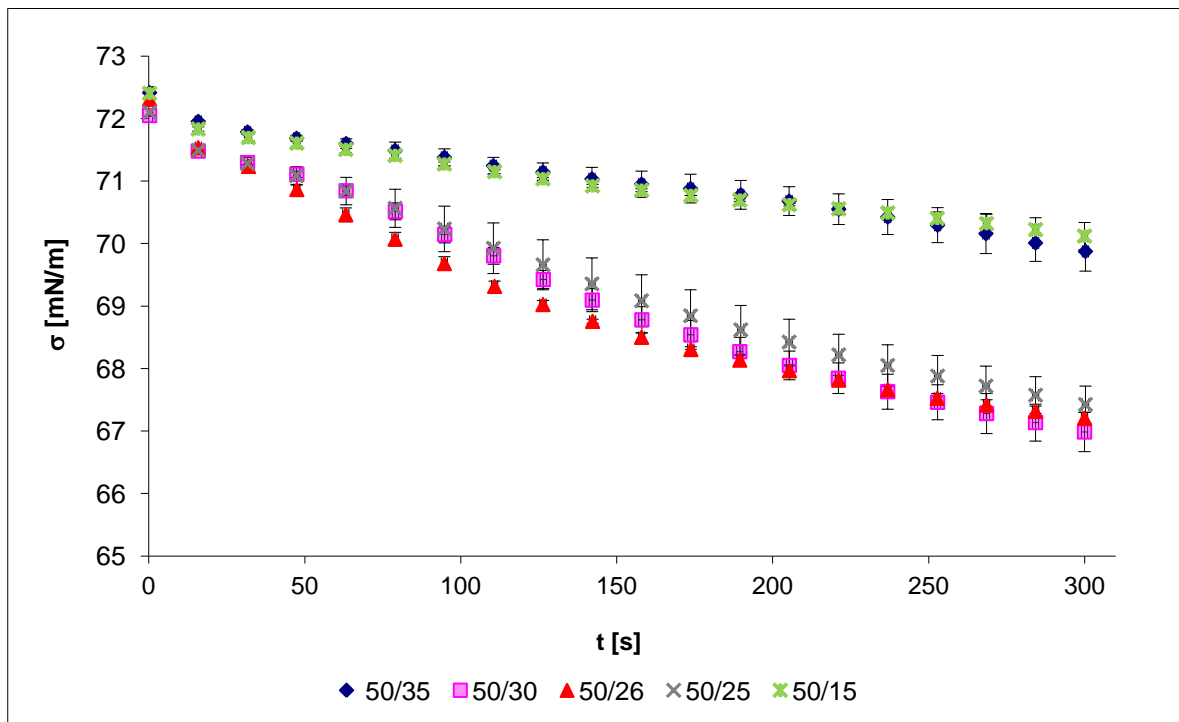


Obr. 27: Vliv působícího rozsahu teplot na změnu povrchové aktivity polymerního klubka v roztoku ($M_w = 0,216$ MDa)

6.4.2 Molekulová hmotnost 0,240 MDa

Tab. 8: Parametry roztoků pro porovnání vlivu **použitého rozsahu teplot** na změnu povrchové aktivity polymerního klubka ($M_w = 0,240$ MDa)

Použitá HA M_w [MDa]	Roztok	Podíl polymeru v roztoku w [%]	Čas rozpouštění t_p [hod.]
0,240	fyziologický	1,4	17
Rozsah použitých teplot T [°C]	Povrchové napětí po 10 s σ_{10} [mN/m]	Povrchové napětí po 300 s σ_{300} [mN/m]	Změna povrch. napětí $\Delta\sigma_{10-300}$ [mN/m]
50/35	72,42 ± 0,07	69,88 ± 0,08	-2,54
50/30	72,05 ± 0,01	66,99 ± 0,31	-5,70
50/27	72,31 ± 0,01	67,21 ± 0,09	-5,11
50/25	72,10 ± 0,06	67,43 ± 0,29	-4,68
50/15	72,40 ± 0,10	70,12 ± 0,22	-2,28



Obr. 28: Vliv působícího rozsahu teplot na změnu povrchové aktivity polymerního klubka v roztoku ($M_w = 0,240$ MDa)

6.5 Časová stálost konformace polymerních klubek

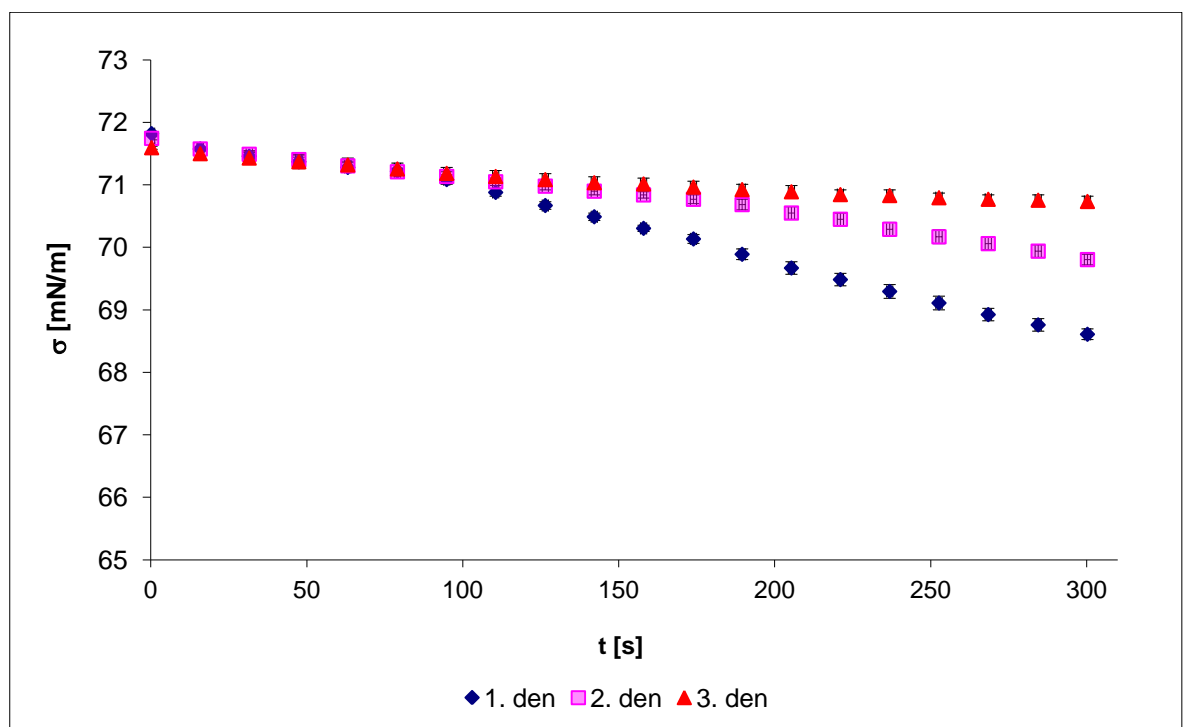
Jak je popsáno v kapitole 4.2 teoretické části práce, při vystavení polymerního klubka deformaci tokem dochází ke změně jeho konformace. Klubko je natahováno, vazby mezi řetězci jsou rozrušovány a záhy tvořeny nové. Změna konformace klubka není způsobena a ovlivněna pouze tokem v rámci Bénard-Marangoniho buněk, ale také koncentrací proudícího roztoku. Při tzv. kritické koncentraci se obtékaná klubka zachytávají, vzájemně rozrušují a ovlivňují vznik nových meziřetězcových vazeb. Zde může dojít po uvolnění řetězce k jeho „překlopení“ a tím ke změně z paralelního do energeticky výhodnějšího anti-paralelního uspořádání, jak je zmíněno v kapitole 3.1 teoretické části. Tyto pochody jsou podpořeny také nelinearitou Bénard-Marangoniho proudění. Na styku Bénard-Marangoniho buněk je větší rychlost proudění a také větší míra pravděpodobnosti styku jednotlivých klubek, což usnadňuje jejich rozrušování. Naopak pomalé proudění ve středu Bénard-Marangoniho buněk umožňuje vytváření nových, pevnějších vazeb mezi řetězci. Tak vznikají neustále pevnější konformace polymerních klubek. Díky pevnější konformaci vykazuje klubko jak menší hydrodynamický objem urychlující jeho difuzi k fázovému rozhraní, tak i delší časovou stabilitu konformace.

U rozpouštění polymeru třepáním nedochází k převedení konformace klubka do pevnější podoby. Proto je proces ustalování rovnováhy v povrchové vrstvě po předchozím rozrušení pomalejší než u roztoků rozpuštěných na zařízení generujícím teplotní gradienty. U těchto roztoků umožňuje pevnější konformace rychlejší migraci, adsorpci i reorganizaci klubka. Energeticky výhodnější konformace klubka zajišťuje navíc delší časovou stabilitu tohoto uspořádání, jak lze pozorovat z měření po dobu třech po sobě jdoucích dnů. Roztoky připravené na zařízení generujících teplotní gradienty vykazují pouze mírný pokles $\Delta\sigma$ oproti třepaným roztokům při jejich opětovném měření.

Vyvolanou časovou stálost konformačních změn polymerního klubka v roztoku demonstruje srovnání Obr. 29 a 30, respektive Tab. 9 a 10.

Tab. 9: Časová stálost třepaného roztoku

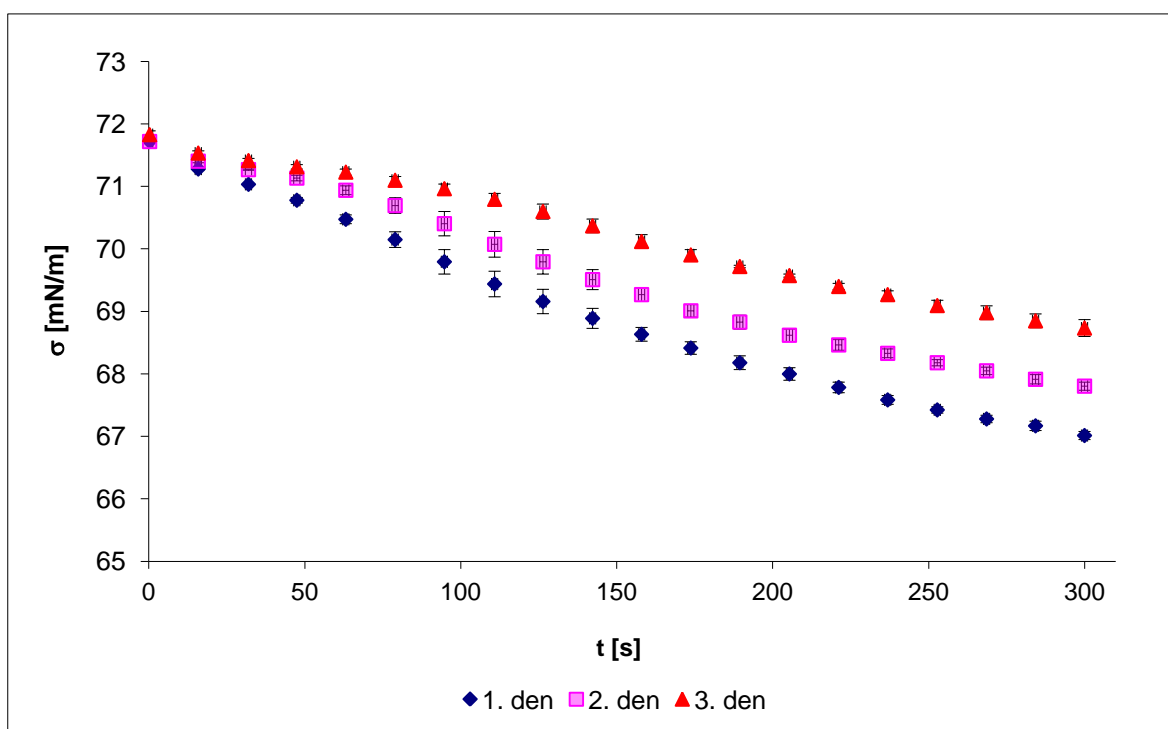
Rozpouštění	Teplota rozpouštění T_r [°C]	Čas rozpouštění t_r [hod.]	Podíl polymeru v roztoku w [%]	Použitá HA M_w [MDa]
třepáním	24 (laboratorní)	18	1,0	0,240
den měření	Povrchové napětí po 10 s σ_{10} [mN/m]	Povrchové napětí po 300 s σ_{300} [mN/m]	Změna povrch. napětí $\Delta\sigma_{10-300}$ [mN/m]	
1.	$71,82 \pm 0,10$	$68,61 \pm 0,65$	-3,21	
2.	$71,75 \pm 0,02$	$69,81 \pm 0,09$	-1,94	
3.	$71,60 \pm 0,03$	$70,74 \pm 0,08$	-0,86	



Obr. 29: Časová stálost třepaného roztoku

Tab. 10: Časová stálost roztoku rozpuštěného v zařízení generujícím teplotní gradienty

Rozpouštění	Teplota rozpouštění T_r [°C]	Čas rozpouštění t_r [hod.]	Podíl polymeru v roztoku w [%]	Použitá HA M_w [MDa]
v teplotním gradientu	50/27	17	1,0	0,240
den měření	Povrchové napětí po 10 s σ_{10} [mN/m]	Povrchové napětí po 300 s σ_{300} [mN/m]	Změna povrch. napětí $\Delta\sigma_{10-300}$ [mN/m]	
1.	$71,72 \pm 0,02$	$67,02 \pm 0,03$	-4,71	
2.	$71,72 \pm 0,02$	$67,81 \pm 0,07$	-3,91	
3.	$71,83 \pm 0,06$	$68,74 \pm 0,14$	-3,10	



Obr. 30: Časová stálost roztoku rozpuštěného v zařízení generujícím teplotní gradienty

ZÁVĚR

Byl studován vliv procesních parametrů přípravy a následné úpravy roztoků HA o rozdílné molekulové hmotnosti na změnu jejich povrchové aktivity na fázovém rozhraní kapalina – plyn. Studovanými parametry a vlivy byly: typ nádoby pro přípravu polymerního roztoku, přítomnost soli v roztoku, hmotnostní podíl polymeru v roztoku a rozsah použitých teplot pro úpravu fyzikálních charakteristik polymerního systému v zařízení generujícím teplotní gradienty.

Povrchová aktivita daná konformačními změnami polymerního klubka byla sledována pomocí Wilhelmyho destičkové metody. Byl pozorován vývoj povrchového napětí v čase při fyziologické teplotě 37 °C.

Výsledky této práce potvrzují, že konformaci polymerního klubka lze cíleně ovlivňovat a měnit fyzikální cestou, v tomto případě za využití Bénard-Marangoniho samoorganizovaného proudění kapaliny. Vzhledem ke komplexnosti vzniku a udržování této nestability v tenké vrstvě kapaliny vystavené teplotnímu gradientu je nutné brát v úvahu celou řadu proměnných diskutovaných v rámci této práce. Z výsledků vyplynulo, že dominantní úlohu při cílené úpravě konformačních charakteristik má hmotnostní podíl polymeru v roztoku, tzn. jeho viskozita. Viskozita je jednou z hlavních proměnných determinujících vznik samoorganizovaného proudění a míru ovlivňování jednotlivých polymerních klubek a jejich řetězců. Druhým zásadním parametrem je nastavení teploty a velikosti teplotního gradientu tak, aby bylo do systému dodáno odpovídající množství energie pro přechod polymerního systému do nového, energeticky výhodnějšího uspořádání. Nespornou výhodou úpravy polymerního systému pomocí organizovaného proudění kapaliny je vyvolání nové, časově stálé konformační změny v biopolymerním systému.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] ČERNÝ, M. a T. TRNKA. *Sacharidy I: [učebnice]*. 1. vyd. Praha: PDS, divize SciTech, 1995, 69 s. ISBN 8090130445
- [2] HOMMEL, R. K. a C. RATLEDGE. Biosynthetic Mechanism of Low Molecular Weight Surfactants and Their Precursors Molecules in KOSARIC, N. a F. V. SUKAN. *Biosurfactants: Production, Properties, Applications* [online]. New York: M. Dekker, 1993 [cit. 2015-02-25], s. 4. ISBN 08-247-8811-7
Dostupné z: www.books.google.cz
- [3] LEWIS, A. *Drug-Device Combination Products – Delivery Technologies and Applications* [online]. 2010 [cit. 2015-02-10], s. 283-284. ISBN 978-1-84569-470-8. Dostupné z: <http://app.knovel.com>
- [4] HENCH, L. a L. JONES, R. JULIAN. *Biomaterials, Artificial Organs and Tissue Engineering*. [online]. 2005 [cit. 2015-02-10], s. 105-106. ISBN 978-1-85573-737-2. Dostupné z: <http://app.knovel.com>
- [5] GARG, H. G. a Ch. A. HALES. *Chemistry and Biology of Hyaluronan* [online]. Elsevier. 2004 [cit. 2015-02-11]. DOI 10.1016/B978-008044382-9/50030-3.
Dostupné z: www.ScienceDirect.com
- [6] ALMOND, A. Hyaluronan [online]. *Cellular and Molecular Life Sciences*. 2007 [cit. 2015-02-17], vol. 64, issue 13. DOI 10.1007/s00018-007-7032-z.
Dostupné z: <http://media.proquest.com.proxy.k.utb.cz>
- [7] JAYCOCK, M. a G. PARFITT. *Chemistry of Interfaces*. 1st publ. Chichester: Ellis Horwood, 1981, 277 s. ISBN 0-85312-028-5
- [8] BASZKIN, A. a W. NORDE. *Physical Chemistry of Biological Interfaces*. New York: M. Dekker, 2000 [cit. 2015_02_22], s. 848. ISBN 08-247-7581-3.
Dostupné z: www.books.google.cz
- [9] KASAPIS, S., I. T. NORTON, J. B. UBBINK. *Modern Biopolymer Science: Bringing the Divide between Fundamental Treatise and Industrial Application* [online]. Academic Press, 2009 [cit. 2015-02-24], s. 640. ISBN 0080921140.
Dostupné z: www.books.google.cz
- [10] MCCLEMENTS, D. J. Non-Covalent Interactions between Proteins and Polysaccharides [online]. *Biotechnology Advances*. 2006 [cit. 2015-02-25], vol. 24, issue 6, s. 621-625. Dostupné z: www.ScienceDirect.com

- [11] RAJNOHOVÁ, E., A. MINAŘÍK, P. SMOLKA, A. MRÁČEK, P. URBANEC.
Možnosti využití tenziometrických metod pro charakterizaci samo-organizačních schopností polysacharidů na fázovém rozhraní [online]. *Chemické listy*. 2014 [cit. 2015-03-01], vol. 108, s. 40-43. ISSN 0009-2770.
Dostupné z: www.chemicke-listy.cz
- [12] TECHNICKÁ UNIVERZITA LIBEREC, *Zpracování plastů*, [cit. 2015-03-04].
Dostupné z: http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/12-doplnkove%20technologie/18-smacivost%20lepidel.jpg
- [13] WANG, J. a P. SOMASUNDARAN. Adsorption and Conformation of Carboxymethyl Cellulose at Solid – Liquid Interfaces Using Spectroscopic, AFM and Allied Techniques [online]. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005 [cit. 2015-03-04], vol. 291, issue 1, s. 75-83. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.04.095.
Dostupné z: www.ScienceDirect.com
- [14] PATINO, J. M. R. a A. M. R. PILOSOFF. Protein – Polysaccharide Interactions at Fluid Interfaces [online]. *Food Hydrocolloids*. 2011 [cit. 2015-03-15], vol. 25, issue 8, s. 1925-1937. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2011.02.023.
Dostupné z: www.ScienceDirect.com
- [15] HIEMENZ, P. C. a R. RAJAGOPALAN. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. 3rd ed, rev. and expand. Boca Raton: CRC, 1997, xix, 650 s. ISBN 0824793978.
- [16] VŠCHT. *Co je co v povrchové a koloidní chemii* [online]. 2005 [cit. 2015-03-16].
Dostupné z: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/makromolekularni_klubko.html
- [17] HAVRÁNEK, A. Polymery a fyzika [.pdf]. *Pokroky matematiky, fyziky a astronomie*. 1997 [cit. 2015-03-16], vol. 42, issue 8, s. 270-282.
- [18] KHABAROV, V., P. BOYKOV, M. SEL'YANIN. *Hyaluronic Acid: Preparation, Properties, Application in Biology and Medicine* [online]. John Wiley & Sons, 2014 [cit. 2015-03-17], 216 s. ISBN 978-111-8633-793.
Dostupné z: www.books.google.cz

- [19] GARCÍA-ABUÍN, A., D. GÓMEZ-DÍAZ, J. M. NAVAZA, L. REGUEIRO a I. VIDAL-TATO. Viscosimetric Behaviour of Hyaluronic Acid in Different Aqueous Solutions [online]. *Carbohydrate Polymers*. 2011 [cit. 2015-03-23], vol. 85, issue 3, s. 500-505. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.02.028.
Dostupné z: www.ScienceDirect.com
- [20] SCOTT, J. E., Ch. CUMMINGS, Y. CHEN, A. BRASS. Secondary and Tertiary Structures of Hyaluronan in Aqueous Solution, Investigated by Rotary Shadowing-electron Microscopy and Computer Simulation [online]. *Biochemistry Journal*. 1991 [cit. 2015-03-24], vol. 274, s. 699-705.
Dostupné z: <http://www.biochemj.org/bj/274/0699/2740699.pdf>
- [21] KENNEDY, J. F., G. O. PHILIPS, P. A. WILLIAMS a V. C. HASCALL. *Hyaluronan: Proceedings of an International Meeting. September 2000, North East Wales Institute, UK* [online]. Elsevier. 2002 [cit. 2015-03-25], 1152 s. ISBN 1845693124. Dostupné z: www.books.google.com
- [22] Dick, H. B, Schwenn. *Viscoelastics in Ophthalmic Surgery* [online]. Springer Science & Business Media. 2012 [cit. 2015-03-31], 152 s. ISBN 3642597793.
Dostupné z: www.books.google.com
- [23] CAMAZINE, S. *Self-Organization in Biological Systems* [online]. 2. print. and 1. pbk. print. Princeton, NJ [u. a.]: Princeton Univ. Press, 2003 [cit. 2015-04-29]. ISBN 9780691116242. Dostupné z: www.books.google.com
- [24] SAVINO, R. *Surface Tension-Driven Flows and Applications, 2006*. Kerala, India: Research Signpost. 2006, 334 s. ISBN 8130800659.
- [25] MALEKI, A., A. L. KJØNIKSEN, B. NYSTRÖM. Anomalous Viscosity Behavior in Aqueous Solutions of Hyaluronic Acid [.pdf]. *Polymer Bulletin*. 2007 [cit. 2015-04-21]., vol. 59, issue 2, s. 217-226. DOI: 10.1007/s00289-007-0760-2.
Dostupné z: www.researchgate.net
- [26] SMITH, D., E. BABCOCK, P. HAZEN, S. CHU. Single-Polymer Dynamics in Steady Shear Flow [online]. *Science*. 1999 [cit. 2015-04-27], vol. 283, s. 1724-1728. DOI: 10.1126/science.283.5408.1724.
Dostupné z: www.ScienceDirect.com

- [27] KYOVA INTERFACE SCIENCE CO., LTD. *What is Surface Tension?* [online]. [cit. 2015-05-06]. Dostupné z: http://www.face-kyowa.co.jp/english/en_science/en_theory/en_what_Surface_tension/#id01
- [28] VŠCHT. *Co je co v povrchové a koloidní chemii* [online]. 2005 [cit. 2015-05-06]. Dostupné z: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/povrchove_napeti_roztoku.html
- [29] KRÜSS GmbH [online]. [cit. 2015-05-06]. Dostupné z: <http://www.kruss.de/services/education-theory/glossary/wilhelmy-plate-method>
- [30] MINAŘÍK, A., M. RAFAJOVÁ, E. RAJNOHOVÁ, P. SMOLKA, A. MRÁČEK. Self-Organised Patterns in Polymeric Films Solidified from Diluted Solutions – The Effect of the Substrate Surface Properties [online]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2014 [cit. 2015-05-19], vol. 78, s. 615-623. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.07.032. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0017931014006218>
- [31] VELARDE, M. G., K. RADIADOUR, R. ZEYTOURIAN, P. *Interfacial Phenomena and the Marangoni Effect* [online]. Springer, 2014 [cit. 2015-05-19], 334 s. ISBN: 9783709125502. Dostupné z: www.books.google.com

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

HA	kyselina hyaluronová, respektive hyaluronan sodný
ω	úhlová rychlost
$\dot{\gamma}$	rychlost smykové deformace
M	molarita
T_1	teplota topné plochy
T_2	teplota chladicí/topné plochy
ΔT	změna teplot mezi topnou a chladicí plochou
T	rozsah použitých teplot v zařízení generujícím teplotní gradienty
F	síla potřebná k vyrovnaní Pt plíšku do svislé polohy
m	hmotnost Pt plíšku
g	gravitační zrychlení
L	délka smáčení Pt plíšku
σ	povrchové napětí
θ	kontaktní úhel smáčení
s	tloušťka Pt plíšku
h	výška ponoření
ρ	hustota
M_w	distribuce molární hmotnosti polymeru
w	podíl polymeru v roztoku
t_p	čas vystavení vzorku teplotnímu spádu
σ_{10}	povrchové napětí v čase měření 10 s
σ_{180}	povrchové napětí v čase měření 180 s
σ_{300}	povrchové napětí v čase měření 300 s
$\Delta\sigma$	rozdíl $\sigma_{300} - \sigma_{10}$, případně $\sigma_{180} - \sigma_{10}$

t	čas měření
T_r	teplota rozpouštění
t_r	čas rozpouštění

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1: Struktura kyseliny hyaluronové [3].....</i>	<i>13</i>
<i>Obr. 2: Difuze, adsorpce a reorganizace polysacharidu na fázovém rozhraní v závislosti na čase [11].....</i>	<i>16</i>
<i>Obr. 3: Ukázky smáčivosti povrchů a příslušných kontaktních úhlů [12].....</i>	<i>17</i>
<i>Obr. 4: Závislost adsorpce pevné látky na její koncentraci v systému [9].....</i>	<i>18</i>
<i>Obr. 5: Polymerní řetězec [16].....</i>	<i>19</i>
<i>Obr. 6: Sekundární struktura HA se smyčkou [5]</i>	<i>20</i>
<i>Obr. 7: Možná terciární struktury HA [20]</i>	<i>20</i>
<i>Obr. 8: Polymerní klubko HA rozpuštěné v de-ionizované vodě a v 0,5M NaCl [5]</i>	<i>21</i>
<i>Obr. 9: Srovnání poklesu viskozity za přítomnosti různých kationtů [18]</i>	<i>22</i>
<i>Obr. 10: Bénard-Marangoniho buňky [24]</i>	<i>25</i>
<i>Obr. 11: Deformace klubka spolupůsobením elongační a rotační složky toku kapaliny [26]</i>	<i>25</i>
<i>Obr. 12: Možnosti přeuspořádání polymerních řetězců za toku [26]</i>	<i>26</i>
<i>Obr. 13: Závislost viskozity na vzrůstající a následně klesající rychlosti smykové deformaci v čase [25].....</i>	<i>27</i>
<i>Obr. 14: Schéma zařízení generujícím teplotní gradienty se vzorkem</i>	<i>31</i>
<i>Obr. 15: Příklad záznamu teploty v průběhu úpravy a rozpouštění polymerního systému.....</i>	<i>31</i>
<i>Obr. 16: Pokles povrchového napětí při adsorpci surfaktantu na fázové rozhraní kapalin – plyn [27].....</i>	<i>32</i>
<i>Obr. 17: Závislost povrchového napětí na koncentraci látek s rozdílnou povrchovou aktivitou [28].....</i>	<i>32</i>
<i>Obr. 16: Schéma principu Wilhelmyho destičkové metody [29]</i>	<i>33</i>
<i>Obr. 17: Použitý tenziometr, Krüss K12.....</i>	<i>34</i>
<i>Obr. 18: Kontrolní měření změn povrchové aktivity roztoků připravených postupem 1 a 2 v LD-PE sáčcích za jinak srovnatelných podmínek</i>	<i>36</i>
<i>Obr. 19: Kontrolní měření změn povrchové aktivity u postupu 0 (třepáním) pro vodu, fyziologický roztok a 1 hm. % HA ve fyziologickém roztoku připravený za jinak srovnatelných podmínek.....</i>	<i>37</i>

<i>Obr. 20: Kontrolní měření změn povrchové aktivity u postupu 1 a 2 (třepání + teplotní gradient) ve skle pro vodu, fyziologický roztok a 1 hm. % HA ve fyziologickém roztoku připraveném za jinak srovnatelných podmínek</i>	<i>38</i>
<i>Obr. 21: Kontrolní měření změn povrchové aktivity u postupu 1 a 2 (třepání + teplotní gradient) v PS pro vodu, fyziologický roztok a 1 hm. % HA ve fyziologickém roztoku připraveném za jinak srovnatelných podmínek</i>	<i>38</i>
<i>Obr. 22: Porovnání vlivu fyziologického a vodného roztoku na změnu povrchové aktivity polymerního klubka HA</i>	<i>39</i>
<i>Obr. 23: Vliv hmotnostního podílu HA v roztoku na změnu povrchové aktivity polymerního klubka ($M_w = 0,216$ MDa).....</i>	<i>41</i>
<i>Obr. 24: Vliv hmotnostního podílu HA v roztoku na změnu povrchové aktivity polymerního klubka ($M_w = 0,240$ MDa).....</i>	<i>42</i>
<i>Obr. 25: Vliv hmotnostního podílu HA ve fyziologickém roztoku na změnu povrchové aktivity polymerního klubka ($M_w = 0,250 - 450$ MDa).....</i>	<i>43</i>
<i>Obr. 26: Vliv hmotnostního podílu HA ve vodném roztoku na změnu povrchové aktivity polymerního klubka ($M_w = 0,250 - 450$ MDa).....</i>	<i>44</i>
<i>Obr. 27: Vliv působícího rozsahu teplot na změnu povrchové aktivity polymerního klubka v roztoku ($M_w = 0,216$ MDa)</i>	<i>46</i>
<i>Obr. 28: Vliv působícího rozsahu teplot na změnu povrchové aktivity polymerního klubka v roztoku ($M_w = 0,240$ MDa)</i>	<i>47</i>
<i>Obr. 29: Časová stálost třepaného roztoku</i>	<i>49</i>
<i>Obr. 30: Časová stálost roztoku rozpuštěného v zařízení generujícím teplotní gradienty.....</i>	<i>50</i>

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1: Parametry roztoků pro srovnání vlivu typu rozpouštědla na změnu povrchové aktivity polymerního klubka</i>	39
<i>Tab. 3: Parametry roztoků pro porovnání vlivu hmotnostního podílu HA na změnu povrchové aktivity polymerního klubka HA ($M_w = 0,216$ MDa)</i>	41
<i>Tab. 4: Parametry roztoků pro porovnání vlivu hmotnostního podílu HA na změnu povrchové aktivity polymerního klubka ($M_w = 0,240$ MDa)</i>	42
<i>Tab. 5: Parametry fyziologických roztoků pro porovnání vlivu hmotnostního podílu HA na změnu povrchové aktivity polymerního klubka ($M_w = 0,250 - 450$ MDa)</i>	43
<i>Tab. 6: Parametry vodných roztoků pro porovnání vlivu hmotnostního podílu HA na změnu povrchové aktivity polymerního klubka ($M_w = 0,250 - 450$ MDa)</i>	44
<i>Tab. 7: Parametry roztoků pro porovnání vlivu použitého rozsahu teplot na změnu povrchové aktivity polymerního klubka ($M_w = 0,216$ MDa)</i>	46
<i>Tab. 8: Parametry roztoků pro porovnání vlivu použitého rozsahu teplot na změnu povrchové aktivity polymerního klubka ($M_w = 0,240$ MDa)</i>	47
<i>Tab. 9: Časová stálost třepaného roztoku</i>	49
<i>Tab. 10: Časová stálost roztoku rozpuštěného v zařízení generujícím teplotní gradienty</i>	50