

Příprava roztoků polysacharidů a jejich charakterizace

Alena Navrátilová

Bakalářská práce
2018



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Alena Navrátilová**
Osobní číslo: **T15233**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Polymerní materiály a technologie**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Příprava roztoků polysacharidů a jejich charakterizace**

Zásady pro vypracování:

1. Provedte literární rešerši na dané téma.
2. Připravte vodné roztoky polysacharidů o rozdílných středních molekulových hmotnostech za rozdílných procesních parametrů rozpouštění.
3. Připravené roztoky charakterizujte goniometrickými a tenziometrickými technikami.
4. Získané výsledky přehledně diskutujte a uveďte v závěrech bakalářské práce.

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. Hunter, R.J.: **Introduction to Modern Colloid Science**, Oxford Science Publication, 1993, ISBN: 2198553862
3. Sanchez I.C., **Physics of Polymer Surfaces and Interfaces**, Butterworth-Heinemann, 1992, ISBN 0-7506-9214-6
4. Jones R. A. L., **Polymers at Surfaces and Interfaces**, Cambridge University Press, 1999, ISBN-13-978-521-47965-3
5. Teraoka I., **Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties**, John Wiley & Sons, 2002, ISBN:0-471-38929-3

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Antonín Minařík, Ph.D.

Ústav fyziky a mater. inženýrství

Datum zadání bakalářské práce:

2. ledna 2018

Termín odevzdání bakalářské práce:

18. května 2018

Ve Zlíně dne 1. března 2018



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.
děkan



doc. Ing. Tomáš Sedláček, 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 16.5.2018


.....

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). Odpirá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užit 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

Byly studovány možnosti využití tenziometrických a goniometrických metod pro charakterizaci změn povrchové aktivity polymerních systémů (hydroxyethylcelulózy, hyaluronan sodný). Změny povrchového napětí v čase byly studovány Wilhelmyho destičkovou metodou a metodou visící kapky. U studovaných systémů byl zkoumán vliv střední molekulové hmotnosti, hmotnostního podílu polymeru v roztoku, teploty a teplotního spádu na změnu chování makromolekul na fázovém rozhraní kapalina plyn. Z experimentálních výsledků vyplynulo, že metoda visící kapky je velmi citlivá na okolní rušení (vibrace) a dostatečně senzitivně nereflektuje veškeré vyvolané změny v polymerních systémech jako tenziometrická Wilhelmyho destičková metoda.

Klíčová slova: tenziometrie; goniometrie; visící kapka; povrchové napětí; hydroxyethylcelulóza; hyaluronan sodný;

ABSTRACT

Possibilities of using tensiometric and goniometric methods for characterizations surface activity of biopolymeric systems (hydroxyethylcellulose, sodium hyaluronate) were studied. The changes of surface tension in time was studied using Wilhelmy plate method and pendant drop method. Studied parameters was: the influence of molecular weight, mass portion of polymer in solution and temperature gradient to behavior of macromolecules in phase interface liquid/gas. The experimental results shown, that pendant drop method is very sensitive to surrounding interferences (vibration) and sufficiently does not reflect all induced changes in polymer systems like tensiometric Wilhelmy plate method.

Keywords: tensiometry; goniometry; pendant drop; surface tension; hydroxyethylcellulose; sodium hyaluronate;

Chtěla bych poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Antonínu Minaříkovi, PhD. za trpělivost, cenné rady a péči, kterou mi věnoval. Dále děkuji své rodině za podporu při studiu.

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

OBSAH

ÚVOD	10
I. TEORETICKÁ ČÁST	11
1 MAKROMOLEKULY V ROZTOKU	12
1.1 VELIKOST MAKROMOLEKUL	12
1.2 TVAR MAKROMOLEKUL	12
1.2.1 KONFORMACE MAKROMOLEKUL	13
1.2.2 MEZIMOLEKULÁRNÍ SÍLY	13
1.3 ROZPUSTNOST MAKROMOLEKUL	14
1.3.1 TERMODYNAMIKA ROZPOUŠTĚNÍ	14
1.4 VLIV ROZPOUŠTĚDLA	15
1.4.1 DOBRÁ ROZPOUŠTĚDLA.....	15
1.4.2 ŠPATNÁ ROZPOUŠTĚDLA	16
1.4.3 INDIFERENTNÍ ROZPOUŠTĚDLA	16
2 POLYSACHARIDY	17
2.1 MUKOPOLYSACHARIDY	17
2.1.1 KYSELINA HYALURONOVÁ	17
2.2 CELULÓZA	18
2.2.1 2- HYDROXYETHYLCELULÓZA	19
2.3 MOLEKULY POLYSACHARIDŮ V ROZTOKU	19
2.4 CHOVÁNÍ POLYSACHARIDŮ NA FÁZOVÝCH ROZHRAŇÍCH	20
3 FÁZOVÁ ROZHRAŇÍ A JEJICH CHARAKTERIZACE	22
3.1 FÁZOVÁ ROZHRAŇÍ	22
3.2 MOLEKULY NA FÁZOVÉM ROZHRAŇÍ	22
3.3 MOBILNÍ FÁZOVÁ ROZHRAŇÍ	22
3.4 POVRCHOVÁ ENERGIE	23
3.5 MEZIFÁZOVÁ ENERGIE	23
3.6 POVRCHOVÉ NAPĚTÍ	23
3.7 TEPLTNÍ ZÁVISLOST POVRCHOVÉHO NAPĚTÍ	24
3.8 VLIV ZAKŘIVENÍ ROZHRAŇÍ	24
3.9 VLIV KONCENTRACE	25
3.10 PODMÍNKY ROVNOVÁHY NA FÁZOVÝCH ROZHRAŇÍCH	26

3.10.1	SNÍŽENÍ ENERGIE SYSTÉMU ZÁMĚNOU FÁZOVÝCH ROZHRANÍ	26
3.10.2	SNÍŽENÍ ENERGIE SYSTÉMU ZMENŠENÍM PLOCHY FÁZOVÉHO ROZHRANÍ	27
3.11	METODY MĚŘENÍ POVRCHOVÉHO NAPĚTÍ	28
3.11.1	STATICKE METODY [11]	28
3.11.2	SEMISTATICKÉ METODY [11]	28
3.11.3	DYNAMICKÉ METODY [11]	28
3.12	VYBRANÉ METODY CHARAKTERIZACE POVRCHOVÉHO NAPĚTÍ.....	29
3.12.1	METODA VISÍCÍ KAPKY	29
3.12.2	METODA WILHELMYHO DESTIČKY	30
II.	31	
	PRAKTICKÁ ČÁST	31
	4 PŘÍPRAVA ROZTOKŮ POLYSACHARIDŮ PRO MĚŘENÍ.....	32
4.1	ČIŠTĚNÍ POUŽITÉHO SKLA	32
4.2	POUŽITÉ POLYSACHARIDY.....	32
4.3	PŘÍPRAVA ROZTOKŮ HEC	32
4.4	PŘÍPRAVA ROZTOKŮ HA.....	33
4.4.1	TFFC ZAŘÍZENÍ PRO DEFINOVANÉ ROZPOUŠTĚNÍ POLYMERNÍCH ROZTOKŮ	33
	5 MĚŘICÍ METODY	34
5.1	METODA VISÍCÍ KAPKY	34
5.2	METODA WILHELMYHO DESTIČKY.....	35
	6 VÝSLEDKY A DISKUZE	36
6.1	CHARAKTERIZACE HYDROXYETHYLCELULÓZY	36
6.1.1	TENZIOMETRIE	37
6.1.2	GONIOMETRIE – VISÍCÍ KAPKA.....	38
6.2	CHARAKTERIZACE HYALURONANU SODNÉHO	41
6.2.1	TENZIOMETRIE	41
6.2.2	GONIOMETRIE – VISÍCÍ KAPKA.....	45
6.3	SROVNÁNÍ PRŮBĚHU MĚŘENÍ VODY, HEC A HA METODOU VISÍCÍ KAPKY.....	48
	ZÁVĚR	51
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	52
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	56
	SEZNAM OBRÁZKŮ	58
	SEZNAM TABULEK.....	60

ÚVOD

Polysacharidy patří mezi nejrozšířenější biopolymery. Vyznačují se různorodými vlastnostmi, které udávají jejich funkci a možnosti využití. V této práci byly studovány kyselina hyaluronová a hydroxyethylcelulóza.

Kyselina hyaluronová patří do skupiny zvané mukopolysacharidy. Její řetězec je tvořen jednotkami D-glukoronové kyseliny a N-acetylglukosaaminu. Díky svým unikátním hydratačním a elastickým vlastnostem má HY široké spektrum využití jak v kosmetice, tak farmacii. Dalším studovaným polysacharidem byla hydroxyethylcelulóza, patřící do skupiny derivátů celulózy zvané étery. Je to nepolární ve vodě rozpustný polysacharid, z něhož lze vytvořit roztoky s různou viskozitou od nízkoviskozních s běžnými koloidními vlastnostmi až po vysoce viskozní s pseudoplastickými vlastnostmi. Díky těmto vlastnostem je hojně využívána jako zahušťovadlo, stabilizátor nebo jako ochranný koloid.

Cílem této práce bylo porovnat dvě techniky měření povrchového napětí (tenziometrickou Wilhelmyho destičkovou metodu a goniometrickou metodu visící kapky) pro dva vybrané polymerní systémy.

S ohledem na předmět této práce teoretické část shrnuje chování makromolekul v roztoku, popisuje studované systémy, jejich chování na fázových rozhraních, vlastnosti fázových rozhraní a možnosti jejich charakterizace.

Praktická část práce se zabývá studiem vlivu rozdílných procesních parametrů na změnu chování vybraných polymerních systémů na fázových rozhraních kapalina/plyn.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 MAKROMOLEKULY V ROZTOKU

Makromolekuly vznikají spojením velkého počtu opakujících se částí – merů. Makromolekuly mohou být v buď lineární, rozvětvené nebo zesíťované.

1.1 Velikost makromolekul

Velikost makromolekul je jeden ze základních parametrů určující její vlastnosti. Vyjadřuje se pomocí molární hmotnosti. Podle její hodnoty se látky obecně dělí na nízkomolekulární a vysokomolekulární. Molární hmotnost makromolekulárních látek se pohybuje kolem 10^4 g/mol a výš. Další hodnota, kterou lze velikost makromolekul vyjádřit je polymerační stupeň, který udává počet opakujících se jednotek v řetězci. Vztah mezi polymeračním stupněm a molární hmotností vyjadřuje vztah:

$$M = M_o \cdot P \quad (1)$$

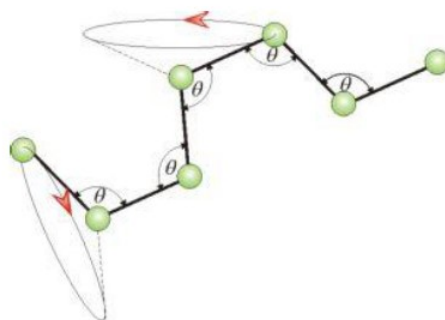
kde M je molární hmotnost makromolekul, M_o je molární hmotnost monomeru, P je polymerační stupeň.

Jelikož molární hmotnost i polymerační stupeň jsou veličiny podléhající statistickému rozdělení a díky různým délkám řetězců v polymeru, se udává střední hodnota molární hmotnosti M_w . Její hodnota navíc závisí na metodě stanovení. [37]

1.2 Tvar makromolekul

Tvar makromolekuly je do značné míry nahodilý. Otáčení částí řetězců kolem jednoduchých vazeb není zcela svobodné, viz. Obr. 1, neboť některé polohy jsou od sebe odděleny energetickými bariérami. Samovolným tepelným pohybem řetězce zaujmou konformaci odpovídající energetickému minimu. Výsledný tvar, který zaujmou, se nazývá statistické klubko. Klubko se charakterizuje pomocí následujících statistických parametrů:

- průměru vzdálenosti konců řetězce
- gyračního poloměru
- délky statistického segmentu (úsek makromolekuly umožňující jeho samostatné otáčení o 360° vůči zbytku řetězce)
- počet statistických segmentů v řetězci



Obr. 1: Možnosti rotace kolem primárních vazeb v makromolekulárním řetězci. [24]

1.2.1 Konformace makromolekul

Okamžitá podoba klubka se nazývá konformace. Řetězec při stejném složení a při stejné konfiguraci může měnit své rozložení v prostoru v důsledku otáčení částí řetězců vůči sobě kolem jednoduché primární vazby. U reálného řetězce bude množství jeho možných konformací záviset na dvou hlavních faktorech:

1. na energetických nárocích rotace kolem jednoduchých vazeb,
2. na intenzitě mezimolekulárních sil, které musí být překonány.

Volnost otáčení a možnost dosahování velkého počtu konformací interpretujeme jako ohebnost řetězce. Ohebnost je pak tím větší, čím nižší jsou energetické nároky na změnu konformace otáčením kolem vazeb. [23,24]

1.2.2 Mezimolekulární síly

Tyto síly působí mezi řetězci makromolekul, vykazují nižší vazebnou energii než primární vazby $21 - 42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Velikost jejich působení je závislá na vzájemné vzdálenosti řetězců a jejich druhu. Mezi makromolekulami mohou vznikat následující síly:

- Dipólové: působí mezi makromolekulami s trvalým elektrickým dipólem. Interakce je rušena tepelným pohybem atomů, a proto je silně závislá na teplotě.
- Indukované: vznikají mezi dvojicemi atomů se symetrickým těžištěm vazebných elektronů (bez permanentního dipólu), když se k nim přiblíží nosič s elektrickým nábojem. Jejich vazebná energie je malá a s teplotou se mění málo.
- Disperzní: Působí mezi makromolekulami bez trvalého dipólu (tedy se symetrickým rozložením valenčních elektronů v atomu). Odvozují se od pohybu elektronů

po orbitech atomu. V daném okamžiku představují atomární dipólmoment (elektron-jádro), který rychle v čase mění směr. Tyto síly jsou méně závislé na teplotě.

- Vodíková vazba: vzniká v okamžiku, když se H atom navázaný na silně elektronegativní atom přiblíží k druhému silně elektronegativnímu atomu. Tento typ vazby lze považovat za nejpevnější mezimolekulární vazbu a je typická pro silně polární makromolekuly.

1.3 Rozpustnost makromolekul

Makromolekuly v roztoku tvoří dvousložkový systém, kde k mezimolekulárním interakcím mezi řetězci (λ_{22}) přibývají interakce mezi řetězci a molekulami rozpouštědla (λ_{12}) a interakce mezi molekulami rozpouštědla (λ_{11}).

Po převedení makromolekul do zředěného roztoku v důsledku jejich oddálení se vzájemné interakce snižují, a proto mohou nabývat většího počtu konformací. Výsledné chování roztoku ovšem závisí i na interakcích mezi rozpouštědlem a makromolekulárními řetězci. Aby roztok makromolekul mohl vzniknout, musí být interakce mezi makromolekulou a rozpouštědlem větší nebo rovny zbývajícím interakcím. Pokud jsou interakce λ_{12} menší než λ_{22} a λ_{11} , makromolekuly se shlukují a nemůže dojít ke vzniku roztoku. [23,25,28]

1.3.1 Termodynamika rozpouštění

Podobně jako u nízkomolekulárních látek i rozpouštění makromolekul se řídí termodynamickými zákony. Roztok makromolekul se vytvoří, je-li Gibbsova energie ΔG_m systému záporná:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S \quad (2)$$

kde H_m je rozpouštěcí entalpie, T je teplota, ΔS je rozpouštěcí entropie.

Rozpouštěcí entropie makromolekulárních látek jsou nižší než rozpouštěcí entropie pro nízkomolekulární látky. Nabývají většinou kladných hodnot, což je způsobeno nižší vzájemnou interakcí makromolekul v roztoku. V relativně zředěných roztocích se makromolekulární klubka navzájem málo prostupují a čestnost prostupů závisí na rozměrech jednotlivých klubek. Při vyšších koncentracích bude celkový objem mnohem menší než objem, který zaujímají polymerní klubka, takže dochází k podstatnému propletení řetězců. Podle teorie Floryho a Hugginse je změna rozpouštěcí entropie dána:

$$\Delta S = -R(N_1 \ln \varphi_1 + N_2 \ln \varphi_2) \quad (3)$$

kde R je molární plynová konstanta, N_1, N_2 je počet molekul rozpouštědla a makromolekul, φ_1 je objemový zlomek rozpouštědla, φ_2 je objemový zlomek polymeru.

Pro rozpouštěcí entalpii platí:

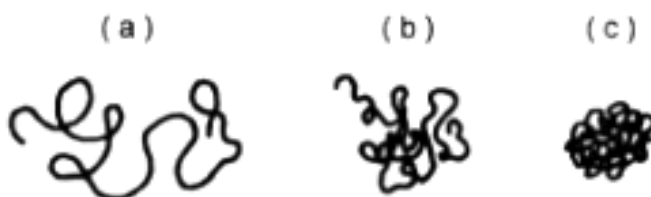
$$\Delta H_m = \varphi_1 \cdot \varphi_2 \cdot (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (4)$$

kde δ_1, δ_2 je parametr rozpustnosti. [23,25,28]

1.4 Vliv rozpouštědla

Jak již bylo zmíněno výše, rozpustnost makromolekul závisí na rozpouštědle. Schopnosti rozpouštědla jsou posuzovány podle toho, jaké konformace v nich makromolekuly zaujmají, Obr. 2. Podle toho rozpouštědla dělíme na:

- dobrá
- špatná
- indiferentní



Obr. 2: Makromolekulární klubko v rozpouštědle
a) v dobrém b) v indiferentním c) ve špatném [22]

1.4.1 Dobrá rozpouštědla

V dobrých rozpouštědlech se makromolekuly snaží vystavit co největšímu působení rozpouštědla. Do objemu klubka se dostává rozpouštědlo a klubko začne botnat a téměř se rozvine. Vzájemné působení mezi molekulami polymeru a rozpouštědlem je oproti interakcím mezi molekulami polymeru větší, což je hybná síla tohoto procesu.

1.4.2 Špatná rozpouštědla

Ve špatných rozpouštědlech makromolekulární klubko zůstává při všech teplotách téměř sbaleno. Rozpouštědlo je vytlačeno z objemu klubka a to nebotná, ale začíná se smršťovat a rozpouštění se zastavuje.

1.4.3 Indiferentní rozpouštědla

Rozpouštědla, v nichž jsou vzájemné interakce vyrovnané, se nazývají indiferentní neboli theta-rozpouštědla. Takového chování se dosáhne jen za určitých podmínek. Kvalita rozpouštědla se mění s teplotou - theta podmínky pro danou dvojici makromolekula-rozpouštědlo existují při jediné teplotě - tzv. theta-teplotě. Při vyšších teplotách se klubko rozvine, pod touto teplotou klubko svůj objem zmenšuje. [24, 29]

2 POLYSACHARIDY

Polysacharidy jsou tvořeny obvykle stovkami až tisíci monosacharidových jednotek, které jsou spojeny glykosidovými vazbami. Řetězce mohou být větvené i nevětvené. Prostorové uspořádání polysacharidových řetězců může být lineární, helikální nebo globulární. Homoglykany (homopolysacharidy) jsou tvořeny jediným druhem monosacharidů, heteroglykany (heteropolysacharidy) obsahují více typů monosacharidů. V závislosti na struktuře mají různé vlastnosti; některé se rozpouštějí ve vodě (amylosa), jiné bobtnají (pektiny); jiné jsou ve vodě nerozpustné (celulóza). Mají různý fyziologický význam; polysacharidy se strukturální funkcí se podílejí na výstavbě buněčných stěn (celulóza, chitin), zásobní polysacharidy (škrob, glykogen, inulin) tvoří relativně dostupnou zásobu metabolické energie a plní funkci fyziologicky aktivních látek (polysacharidy krevních skupin). [14,16]

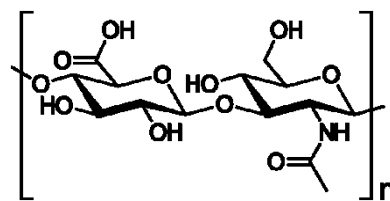
2.1 Mukopolysacharidy

Mukopolysacharidy (těž mukoglykany) jsou kyselé heteropolysacharidy pojivových tkání. Obsahují aminocukry a alduronové kyseliny, zejména N-acetylglukosamin, N-acetylgalaktosaamin a glukoronovou kyselinu, často na ně bývají esterovou vazbou vázány sulfátové skupiny. Významnými zástupci této skupiny polysacharidů jsou hyaluronová kyselina, heparin a keratinsulfát. [14]

Vyskytují se v mezibuněčných prostorech pojivových tkání, jako jsou chrupavky, šlachy, kůže. Jsou součástí gelu, který obaluje kolagenová a elastinová vlákna.

2.1.1 Kyselina hyaluronová

Kyselina hyaluronová (HY), Obr. 3, je důležitá součást hyaloplasmu, synoviální tekutiny (tekutiny, která lubrikuje klouby) a očního sklivce. Obsahuje přibližně 250 až 25 000 disacharidových jednotek složených z D-glukoronové kyseliny a N-acetylglukosaaminu. Díky aniontovému charakteru zbytků glukoronové kyseliny HY váže kationty, jako jsou K^+ , Na^+ a Ca^{2+} . In vivo se nevyskytuje v kyselé protonizované formě, ale v sodné soli tzv. hyaluronan (HA). [13, 15]



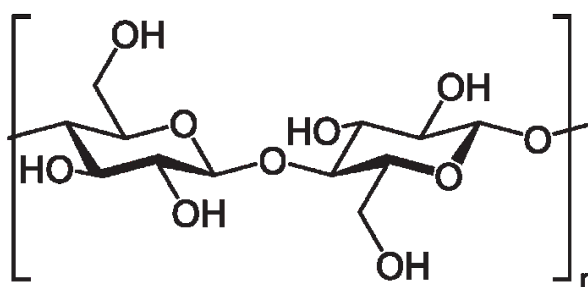
Obr. 3: Strukturální vzorec HY [31]

Ve vodě agreguje pomocí specifických interakcí a už při velice nízkých koncentracích vytváří síťovanou strukturu, která se dynamicky mění. Hyaluronan o vysoké molekulové hmotnosti se ve vodě rozpouští za vzniku vysoce viskózního roztoku.

HA se používá v medicíně například jako lubrikační činidlo (injekce do velkých kloubů). Protože je HA dobrý humektant (zvlhčující element) používá se v kombinaci s desinfekčními činidly k hojení ran mokrou cestou, kde se degraduje na oligosacharidy s regulační funkcí. Díky svým unikátním hydratačním a elastickým vlastnostem má HA široké spektrum využití zejména v kosmetice a farmacii. V kosmetice se využívá k přípravě krémů a gelů proti vráskám a stárnutí pleti. [17]

2.2 Celulóza

Celulóza je stavební látkou rostlinných buněčných stěn, což z ní činí nejrozšířenější biopolymer. Většinou se vyskytuje ve spojení s jinými podpůrnými substancemi, jako je například lignin. Je to lineární homopolymer, složený z β -1,4 vázaných D-glukopyranosylových jednotek, Obr. 4. Téměř čistou celulózu obsahují bavlněná vlákna. Technická celulóza se pro průmyslové využití získává ze dřeva, různými čistícími metodami se odstraňuje lignin a jiné látky. Téměř 60% produkce tvoří viskózní vlákna a papír, zbylých 40% tvoří její deriváty, mezi něž patří například nitrát, známý jako stělná bavlna nebo acetát používaný na výrobu celofánu. [18-20]



Obr. 4: Strukturní vzorec celulózy. [31]

Estery celulózy mají odlišné fyzikální a chemické vlastnosti než původní celulóza, jsou rozpustné v celé řadě rozpouštědel. Vznikají esterifikací celulózy kyselinami v přítomnosti dehydratačního činidla nebo reakcí s kyselými chloridy nebo anhydridy. Mají široké využití jako vlákna, fólie, nátěry a membrány.

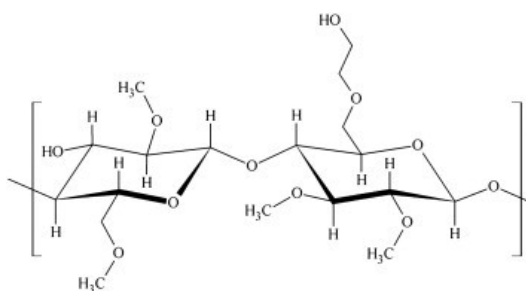
Další hojně průmyslově využívané celulosové deriváty jsou ethery jako karboxymethylcelulóza (CMC), methylcelulóza (MC), hydroxyethylcelulóza (HEC), hydroxypropylcelulóza

(HPC), hydroxymethylcelulóza (HEMC). Jsou používány jako aditiva v různých průmyslových odvětvích, například v potravinářství, kosmetice, textilní výrobě, při výrobě detergentů nebo farmacii. Etery celulózy se používají především jako ochranné koloidy, zahušřovadla, činidla zadržující vodu, nátěry a adheziva. [21]

2.2.1 2- hydroxyethylcelulóza

Hydroxyethylcelulóza patří mezi nejvyužívanější ethery celulózy. HEC se vyrábí reakcí čisté celulózy s hydroxidem sodným za vzniku alkalické celulózy, jejíž následnou reakcí s etylenoxidem vzniká hydroxyethylcelulóza (viz. Obr. 5).

Je to nepolární ve vodě rozpustný polymer, z něhož lze vytvořit roztoky s různou viskozitou od nízkoviskozních s běžnými koloidními vlastnostmi až vysoce viskozní s pseudoplastickými vlastnostmi.



Obr. 5: Strukturální vzorec HEC [31]

V kosmetice se využívá především jako zahušřovadlo, stabilizátor a pojivo. V latexových barvách usnadňuje rozpustnost a stabilitu odstínu, nepolární charakter přispívá ke stabilitě v širokém rozsahu pH. HEC filmy se aplikují jako ochranné povlaky při výrobě papíru proti olejům a většině rozpouštědel. Ve stavebnictví nachází uplatnění jako součást cementu, sádky, lepidel a vápna, kde díky své schopnosti retence vody slouží jako zpomalovač tuhnutí. [22]

2.3 Molekuly polysacharidů v roztoku

Primární strukturu polysacharidů tvoří lineární řetězec monomerů vázaných kovalentními vazbami. V tomto ohledu se neliší od mnoha syntetických polymerů. Jejich odlišnost spočívá ve specifickém chování, které je dáno sekundární a terciární strukturou. [24]

Sekundární struktura do jisté míry závisí na primární struktuře, a proto izolovaný řetězec polysacharidu může zaujmout omezený počet konformací. Ve více organizovaných struk-

turách vlivem energeticky příznivých interakcí mezi řetězci zaujmou tzv. terciární strukturu. Zatímco u jiných látek se po jejich rozpouštění jakékoli pravidelné uspořádání, příslušející krystalovému stavu, hroutí, obecně u biopolymerů se určité pravidelné uspořádání zachová i v roztoku. V roztoku jsou přirozené poměry podstatně složitější než v pevném krystalu, molekuly polysacharidu jsou zde vystaveny řadě vnějších vlivů, které budou spolu s interakcemi uvnitř molekuly spolurozhodovat o její konformaci. Roztok bude představovat komplexní dynamický systém spřažených rovnováh. [23, 30] Tyto rovnováhy můžeme formálně rozdělit na:

- a) Rovnováhy uvnitř molekuly polysacharidu.
- b) Rovnováhy mezi molekulami polysacharidu.
- c) Rovnováhy molekul polysacharidu s jinými molekulami.

2.4 Chování polysacharidů na fázových rozhraních

Velká část aplikací a praktického využití polysacharidů je dána jejich specifickou vlastností a to schopností snižovat povrchové napětí rozpouštědla v krátkých, respektive dlouhých časových intervalech.

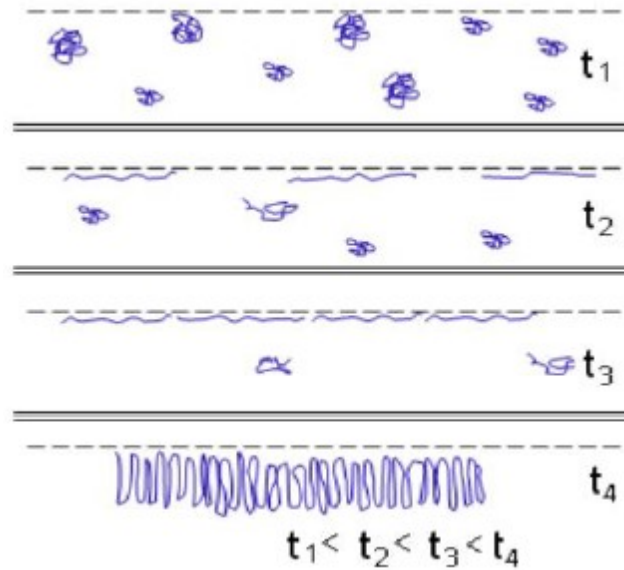
Vlastní změna povrchového napětí v čase je v případě roztoků polysacharidů spojena se třemi faktory, viz. Obr. 6:

- difuzí polymeru na fázové rozhraní,
- rozprostíráním a rozbalováním klubek,
- reorganizací na fázovém rozhraní.

V první fázi celého procesu je rozhodující difuze, tj. kritickými parametry jsou koncentrace polymeru a jeho difúzní koeficient. Během tohoto procesu difunduje v rozpouštědle směrem k povrchu a dochází k rozbalování polymerních klubek až do fáze, kdy fázové rozhraní roztoku obsahuje vysokou koncentraci makromolekul a povrch vykazuje specifické viskoelastické až téměř elastické chování.

U polymeru s nízkou molekulovou hmotností dochází pouze k pozvolnému poklesu hodnoty povrchového napětí. Již v počátku dochází k velmi rychlému obsazení fázového rozhraní molekulami polymeru. Po tomto rychlém procesu dochází pouze k pozvolné reorganizaci na fázovém rozhraní, jak je vidět na Obr. 6. Naproti tomu u polymeru s vysokou molekulovou hmotností je proces difuze, rozbalování a rozprostírání polymeru mnohem poma-

lejší. Díky tomu lze pozorovat výraznější změny povrchového napětí, a to zejména pro vyšší koncentrace polymeru v roztoku. [27,29]



1Obr. 6: Difuze, adsorpce a reorganizace polysacharidu na fázovém rozhraní v závislosti na čase. [27]

3 FÁZOVÁ ROZHRAŇÍ A JEJICH CHARAKTERIZACE

3.1 Fázová rozhraní

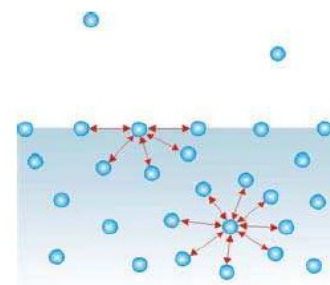
Fázové rozhraní je oblast, kde se při přechodu z jedné fáze do druhé skokově mění vlastnosti. Vlastnosti fázového rozhraní jsou ovlivňovány vlastnostmi obou stýkajících se fází. Podle skupenského stavu stýkajících se objemových fází bývají rozlišována fázová rozhraní:

- pevná látka/plyn
- pevná látka/kapalina
- kapalina/plyn
- kapalina/kapalina

Je-li ve fázovém rozhraní podíl molekul oproti množství molekul v celém objemu příliš malý, vliv fázového rozhraní se neuvažuje. Významný podíl molekul na rozhraní mají systémy s fázovým rozhraním, které zaujímá velkou plochu. Se zmenšující se velikostí částic na rozhraní se zvyšuje plocha rozhraní i podíl účastnících se molekul. [1,2]

3.2 Molekuly na fázovém rozhraní

Na fázových rozhraních jsou interakce mezi molekulami odlišné od interakcí v objemových fázích. Tento rozdíl je nejzřejmější v případě rozhraní čistá kapalina/plyn, kde molekula u povrchu má jen část nejbližších sousedů, zatímco uvnitř kapaliny je obklopena molekulami ze všech stran, viz. Obr.7.



Tak jako v celém objemu ani na mezifázovém rozhraní nejsou molekuly v klidu. Tenká oblast rozhraní mezi fázemi je naopak v turbulentním stavu. Mezi oblastí rozhraní a objemem látky dochází k rychlé výměně molekul.[2]

Obr. 7: Molekula na fázovém rozhraní a v celém objemu [2]

3.3 Mobilní fázová rozhraní

Mobilní fázové rozhraní je souhrnný název pro rozhraní mezi kapalinou a plynem nebo mezi dvěma kapalinami. Mají homogenní charakter; případné nehomogenity mají vlivem velké pohyblivosti částic kapalin velmi krátkou životnost. Při popisu jevů na mobilních

fázových rozhraních se častěji než mezifázové energie používá pojmu mezifázové (povrchové) napětí. [2,5]

3.4 Povrchová energie

Síly působící na individuální molekulu uvnitř fáze jsou ze všech stran stejné, takže jejich výslednice je nulová. Molekula u povrchu kapaliny je však vystavena pouze silovému působení molekul, které s ní sousedí ze strany kapalné fáze (za nízkých tlaků jsou síly působící ze strany plynné fáze zanedbatelné vzhledem k silám působícím ze strany kapalné). Výslednicí těchto sil je tah do nitra kapaliny. Jakékoliv zvětšení povrchu kapalné fáze je spojeno s převodem molekul z objemové fáze do povrchové vrstvy, přičemž je nutno konat práci proti zmíněnému tahu. Tato práce, dW^s , je úměrná počtu molekul převedených z objemové fáze do fázového rozhraní a tedy ploše nově vzniklého povrchu, dA ,

$$dW^s = \gamma dA \quad (5)$$

Konstanta úměrnosti γ má význam izotermní vratné práce potřebné k jednotkovému zvětšení plochy povrchu. Je označována termínem povrchová energie. Má rozměr energie/plocha (v SI soustavě $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$). [3]

3.5 Mezifázová energie

Na rozhraní mezi dvěma kapalinami jsou mezimolekulární síly nevyvážené, i když v menší míře než u rozhraní kondenzovaná fáze/plyn. Při přesunu z objemové fáze do rozhraní ztratí sice molekula přibližně polovinu interakcí se svými sousedy, ale získá stejný počet interakcí s molekulami druhé fáze, které však mají jinou energii. Na molekulu ve fázovém rozhraní tedy působí značné síly z obou stran, které jsou závislé na chemické povaze a stavu obou fází. Jejich výslednice pak směřuje do jedné z fází. Izotermní vratná práce potřebná k jednotkovému zvětšení plochy fázového rozhraní je označována jako mezifázová energie. [3]

3.6 Povrchové napětí

Běžně je definováno jako tečná síla ležící v povrchu, která působí na úsečku jednotkové délky a to vždy takovým způsobem, že klade odpor zvětšování rozhraní. [2] Jelikož kapalná fáze má vyšší hustotu než fáze plynná, molekuly v povrchu kapaliny jsou

vtahovány do kapaliny, což způsobí smrštění povrchu. Z tohoto důvodu je přesnější pohlížet na povrchové napětí jako na práci potřebnou ke zvětšení povrchu vratně a izotermicky.

Tab. 1: Povrchové napětí běžných kapalin při 20°C.

kapalina	povrchové napětí (mN/m)
voda	72,8
ethanol	22,3
aceton	23,7
rtuť	485

Povrchové napětí běžných kapalin za pokojové teploty, viz. Tab.1, se pohybuje v rozmezí 10-80 mN/m. [1]

3.7 Teplotní závislost povrchového napětí

Povrchové napětí s teplotou vždy klesá, při kritické teplotě je rovno nule. Nejznámější vztah, vyjadřující závislost povrchového napětí na teplotě, je *Eötvösova rovnice*, nejčastěji používaná ve tvaru:

$$\gamma \left(\frac{M}{\rho_l} \right)^{\frac{2}{3}} = k \cdot (T_c - T) \quad (6)$$

kde k je empirická konstanta, ρ_l hustota kapaliny, T teplota kapaliny, T_c kritická teplota.[4,6]

3.8 Vliv zakřivení rozhraní

Kelvinova rovnice popisuje změnu tlaku nad rozhraním vlivem zakřivení rozhraní. Vlivem zakřivení a snahy kapaliny dosáhnout minimální velikosti povrchu se uvnitř zvýší tlak. Kelvinova rovnice vychází z termodynamických principů. Pro zakřivené rozhraní má rovnice tvar:

$$\ln \frac{p_r^s}{p_\infty^r} = \frac{V_m \cdot \gamma \cdot \kappa}{RT} \quad (7)$$

kde p_r^s je tlak nasycené páry nad zakřiveným rozhraním, p_∞^s je tlak nasycené páry nad rovinným rozhraním, κ je střední křivost, V_m molární objem kapaliny.

Pro kulovitou kapku má rovnice tvar:

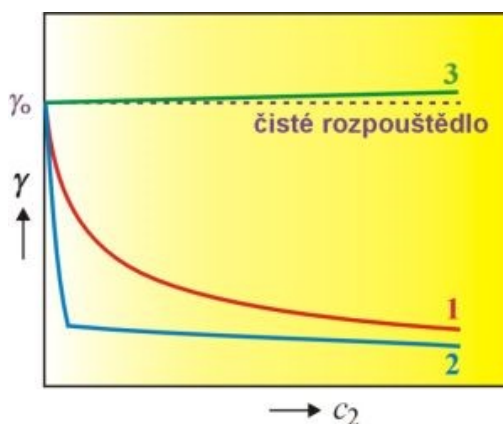
$$\ln \frac{p_r^s}{p_\infty^s} = \frac{V_m \cdot \gamma \cdot 2}{rRT} \quad (8)$$

kde r je poloměr kulovitého rozhraní.

Pokud je tlak nad zakřiveným rozhraním větší než nad rovinným rozhraním, čili $p_r^s > p_\infty^s$, tvar křivky bude konvexní. V opačném případě, kdy $p_r^s < p_\infty^s$, konkávní. [7,8]. Jak tlak uvnitř kapky závisí na poloměru zakřivení, popisuje Laplaceova-Youngova rovnice (vztah 11).

3.9 Vliv koncentrace

Zatímco u čistých kapalin se téměř okamžitě ustaví rovnovážná hodnota povrchového napětí. U roztoků se povrchové napětí čerstvě liší od povrchového napětí rovnovážných systémů, protože dochází k adsorpci na fázovém rozhraní. Povrchové napětí roztoků se mění s jejich koncentrací.



Obr. 8: Závislost povrchového napětí roztoku na koncentraci. [9]

Vliv rozpuštěné látky na povrchové napětí závisí na povaze jak rozpuštěné látky, tak rozpouštědla. Některé látky již v malých koncentracích způsobují znatelné snížení povrchového napětí, viz. křivka 1 a 2 na Obr. 8. Tyto látky jsou označovány jako povrchově aktivní. Křivka 1 je typická pro vodné roztoky většiny povrchově aktivních ve vodě rozpustných organických sloučenin. Křivka 2 ukazuje chování vysoce povrchově aktivních látek s am-

fífilní stavbou molekul. U některých systémů, např. u vodných roztoků anorganických elektrolytů nebo vysoce hydratovaných organických sloučenin, je pozorováno naopak zvýšení povrchového napětí (viz. křivka 3). Tento efekt je pozorovatelný až při vyšších koncentracích. Tyto látky jsou označovány jako povrchově inaktivní.[9]

3.10 Podmínky rovnováhy na fázových rozhraních

V každém systému probíhají samovolně takové děje, které vedou k ustavení rovnováhy. V rovnováze je celková energie systému minimální ve shodě s vnějšími podmínkami. U systémů s významnou plochou fázového rozhraní musí být minimální i součet energií všech fázových rozhraní v systému. [3] Toho může být dosaženo:

- zmenšením plochy fázových rozhraní,
- záměnou fázových rozhraní za jiná, energeticky výhodnější,
- vznikem povrchových filmů nerozpustných látek,
- adsorpcí.

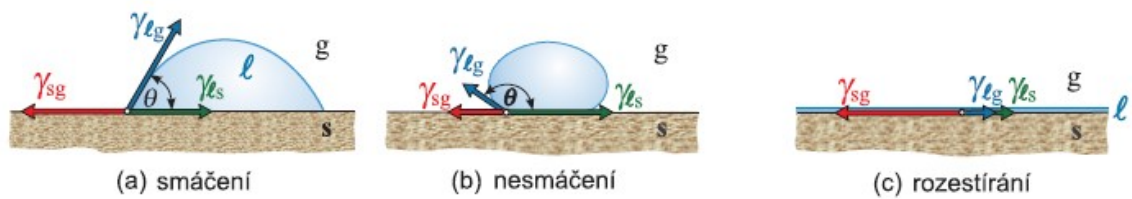
3.10.1 Snížení energie systému záměnou fázových rozhraní

3.10.1.1 Youngova rovnice

Youngova rovnice popisuje situaci, kdy je kapka umístěna na pevné vodorovné podložce. Kapka se může chovat dvěma způsoby; buď je zcela rozprostřena (kontaktní úhel $\theta = 0^\circ$) nebo zaujímá konečný stabilní kontaktní úhel, viz. Obr. 9. V druhém případě vzniká tzv. smáčecí rozhraní. Na tomto rozhraní jsou v kontaktu všechny tři fáze – pevná, kapalná, plynná.

$$\gamma_L \cdot \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (9)$$

Pokud je mezifázové napětí pevné fáze vyšší než rozhraní pevná látka – kapalina ($\gamma_S > \gamma_{SL}$), je pravá strana Youngovi rovnice kladná. $\cos \theta$ musí být taktéž kladný a kontaktní úhel tedy musí být menší než 90° ; kapalina smáčí povrch. Pokud je rozhraní pevná látka – kapalina energeticky méně příznivé než samotná pevná fáze ($\gamma_S < \gamma_{SL}$), bude kontaktní úhel větší než 90° ; kapalina povrch nesmáčí. [10]



Obr. 9: Chování kapky kapaliny na povrchu tuhé látky. [3]

3.10.2 Snížení energie systému zmenšením plochy fázového rozhraní

3.10.2.1 Laplaceova-Youngova rovnice [32]

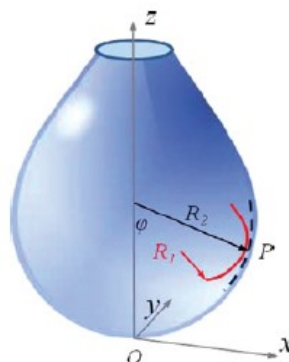
Podmínkou rovnováhy pro dvě fáze oddělené rovinným fázovým rozhraním, je rovnost tlaků na obou stranách rozhraní. V případě fází oddělených zakřiveným rozhraním se tlaky na obou stranách rozhraní nerovnají. Rozdíl tlaků na konkávní a konvexní straně zakřiveného fázového rozhraní popisuje výraz:

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} \quad (10)$$

Výraz se nazývá Laplaceův tlak. Obecný případ dvou fází oddělených zakřiveným rozhraním s hlavními poloměry křivosti R_1 a R_2 popisuje Laplaceova-Youngova rovnice:

$$\Delta p = \gamma \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (11)$$

kde Δp -Laplaceův tlak; γ – mezifázové napětí; R_1, R_2 – poloměry křivosti, viz. Obr. 10.



Obr. 10: Profil kapky. [32]

3.11 Metody měření povrchového napětí

3.11.1 Statické metody [11]

Jsou založeny na sledování ustáleného rovnovážného stavu. To umožňuje získat skutečné rovnovážné hodnoty povrchového napětí, což je zvláště důležité při studiu roztoků. Na rovnovážných rozhraních lze pozorovat odlišné koncentrace molekul od jejich koncentrace v objemové fázi. Případně může docházet k jejich orientaci. Mezi nejpoužívanější statické metody patří:

- metoda kapilární elevace,
- metoda měření vzestupu kapaliny na svislé desce,
- metoda vyvažování destičky,
- analýza profilu kapek a bublin,
- metoda rotující kapky.

3.11.2 Semistatické metody [11]

Jsou, stejně jako metody statické, založeny na dosažení rovnovážného stavu soustavy; v tomto případě je však rovnováha nestabilní. Při zkoumání každé soustavy je nutno zvolit optimální rychlost potřebnou k přiblížení se rovnovážnému stavu, aby měření nebyla nadměrně dlouhá, ale aby se současně zajistilo získání výsledků, které se blíží skutečným rovnovážným hodnotám. Často se používají:

- metoda maximálního přetlaku v bublině,
- metody odtrhávací,
- metody stalagmometrické.

3.11.3 Dynamické metody [11]

Dynamické metody se používají hlavně pro studium výrazně nerovnovážných stavů povrchových vrstev kapalin a rychlosti ustavování rovnovážné struktury jejich povrchu, patří zde:

- metoda oscilujícího proudu,
- měření rozptylu světla,
- sledování kapilárního vlnění na fázovém rozhraní,
- oscilující kapka.

3.12 Vybrané metody charakterizace povrchového napětí

3.12.1 Metoda visící kapky

Tato optická metoda určení povrchového napětí roztoku je založena na analýze zakřivení tvaru visící kapky.

Na špičku jehly se vytlačuje kapka kapaliny do lehčí fáze (zpravidla vzduch). Vzniklé mezifázové napětí mezi vnitřní a vnější fází je způsobeno vyšším tlakem uvnitř kapky. Vztah mezi tlakem a mezifázovým napětím popisuje Laplaceova - Youngova rovnice (vztah 11). Díky povrchovému napětí se kapka snaží zaujmout co nejmenší prostor. To znamená, že bez působících vnějších sil by zaujmula kulový tvar. V kapce se vytvoří hydrostatický tlak, který přispívá k vnitřnímu tlaku a tím ovlivňuje její zakřivení:

$$\Delta p_H = \Delta \rho \cdot l \cdot g \quad (12)$$

kde $\Delta \rho$ je rozdíl hustot kapaliny a lehčí fáze, g je gravitační konstanta, l je vzdálenost mezi bodem měření a koncem jehly.

Hydrostatický tlak závisí na výšce, pod koncem jehly je minimální a s přibývajícím vzdáleností se zvyšuje. Díky tomu má kapka typický „hruškovitý“ tvar.

Ze vztahu (12) vyplývá, že tvar kapky ovlivňuje gravitace. Míru působení gravitační síly popisuje Bondovo číslo, se zvyšující se mírou působení jeho hodnota narůstá.

$$B_o = \frac{\Delta \rho g R_o^2}{\gamma} \quad (13)$$

Tvar kapky není snadno měřitelný, proto se rozměry kapky určují numericky. Během měření se zaznamenává tvar kapky na video. Posléze se vypočte Bondovo číslo odpovídající tvaru kapky a pomocí něj a $\Delta \rho$ se vypočte povrchové napětí.

Analýza profilu visící kapky je jednoduchá a rychlá metoda, která je ovšem citlivá na vnější podmínky. Otřesy a přímé světlo mohou zkreslit měření, proto je třeba umístit měřicí aparaturu na místo bez vibrací s tlumeným světlem. Dále je třeba dbát na vhodnou velikost generované kapky. Pokud je kapka příliš malá sníží se gravitační efekt, zmenší se hodnota B_o a tím může dojít ke zkreslení výsledného povrchového napětí. Proto je třeba zvolit vhodný průměr jehly. [33,34]

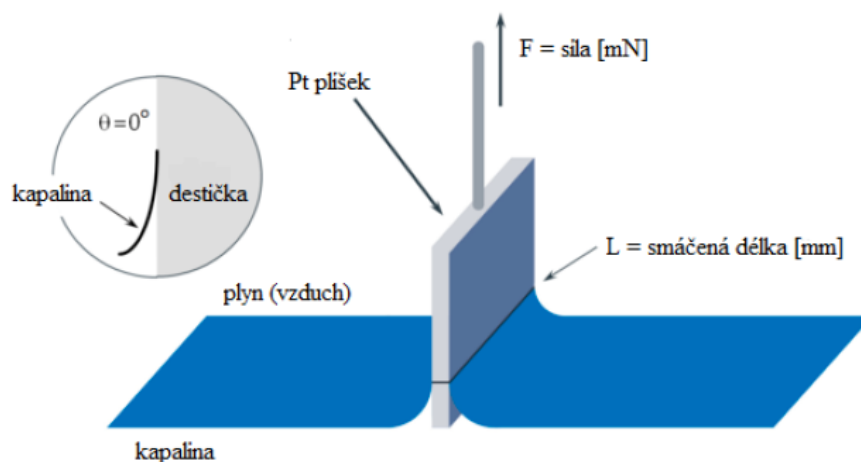
3.12.2 Metoda Wilhelmyho destičky

Metoda Wilhelmyho destičky je jedna z nejpoužívanějších technik měření mezifázového/povrchového napětí. Wilhelmyho destička je plíšek většinou obdélníkového tvaru vyrobený ze zdrsňené platiny. Tento materiál je inertní, má velmi vysokou volnou povrchovou energii, tudíž nulový kontaktní úhel smáčení.

Podstata měření spočívá v měření síly, která je potřebná k vyvážení destičky ponořené do kapaliny, Obr. 11. Síla je měřena vahami s vysokou citlivostí.

$$\gamma = \frac{F}{L \cdot \cos\theta} \quad (14)$$

kde F je síla potřebná k vyvážení destičky, $\cos \theta$ je úhel smáčení, L je délka ponořené části destičky.



Obr. 11: Princip metody Wilhelmyho destičky. [35]

Metoda Wilhelmyho destičky může být použita pro měření jak ve statickém, tak dynamickém uspořádání. Díky velké citlivosti vah je tato metoda senzitivní na vibrace z okolí. Mimo to je třeba dbát na použití destičky s homogenním povrchem, aby nedocházelo ke zkreslení měření. [35,36]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 PŘÍPRAVA ROZTOKŮ POLYSACHARIDŮ PRO MĚŘENÍ

4.1 Čištění použitého skla

Pro přípravu studovaných roztoků byly použity skleněné nádoby od firmy SCHOTT DURAN o objemu 25 a 50 ml. Dále byly používány Petriho misky dvou velikostí, velké (průměr 115 mm) pro rozpouštění polysacharidu za působení teplotního gradientu, malé (průměr 35 mm) pro tenzometrická měření.

Z důvodů minimalizace biologické a chemické kontaminace bylo veškeré používané sklo umyto v sérii lázní. První lázeň tvořila kyselina sírová, následoval oplach v destilované vodě, další lázeň tvořila kyselina chlorovodíková, poté následoval opět oplach v destilované vodě. Poslední lázeň byl roztok peroxidu vodíku. V každé lázni bylo sklo ponecháno minimálně 20 minut. Sklo bylo následně opláchnuto destilovanou vodou, acetonem, ethanolem a destilovanou vodou. Poté následovalo sušení v sušárně při 120°C.

4.2 Použité polysacharidy

Jako modelové systémy byly použity roztoky dvou polysacharidů:

- 2-hydroxyetylcelulosa (HEC), Sigma Aldrich
- hyaluronan sodný (HA), kosmetická čistota, Contipro

4.3 Příprava roztoků HEC

Byly použity tři typy modelových roztoků HEC o třech rozdílných M_w :

- $M_w = 90$ kDA (zkráceně M90)
- $M_w = 720$ kDA (zkráceně M720)
- $M_w = 1300$ kDA (zkráceně M1300)

Roztoky HEC byly připravovány rozpouštěním práškových vzorků v deionizované vodě. Byly připraveny roztoky o 0,5% hmotnostním podílu polymeru v roztoku. Rozpouštění probíhalo v temperované lázni na magnetickém míchadle po dobu 24 hodin při třech teplotách 30°C, 50°C a 70°C.

4.4 Příprava roztoků HA

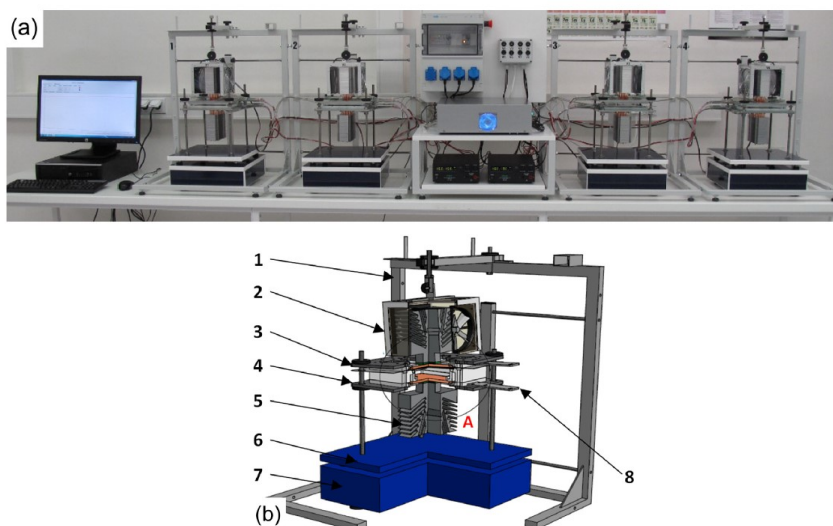
Druhým modelovým systémem byly roztoky HA, které byly připravovány třemi rozdílnými způsoby:

- rozpouštěním v temperované lázni při 40°C na magnetickém míchadle,
- rozpouštěním za neustálého třepání při laboratorní teplotě (23°C),
- rozpouštěním v Petriho misce za působení teplotního spádu ve speciálně zkonstruovaném zařízení TFFC (viz. níže).

Rozpouštění probíhalo vždy 22 hodin. Byla použita HA v kosmetické čistotě o střední $M_w = 370$ kDa. Jako rozpouštědlo byl použit 0,9 hm. % roztok NaCl v deionizované vodě.

4.4.1 TFFC zařízení pro definované rozpouštění polymerních roztoků

Pro přípravu roztoků HA v teplotních spádech bylo použito zařízení zkonstruované na UFMI, UTB ve Zlíně [38]. Toto zařízení slouží pro definované rozpouštění polymerních systémů v teplotních spádech. Použitý přístroj se skládá z kontrolní a napájecí jednotky a čtyř pracovních podjednotek, viz. Obr. 12. Klíčovou funkcí zařízení je udržování rovnoměrného rozložení teploty přes pracovní plochy. [38] Upravovaný vzorek se vkládá mezi topnou a chladicí desku v Petriho misce. Polymer byl v TFFC zařízení rozpouštěn po dobu 22 hodin.



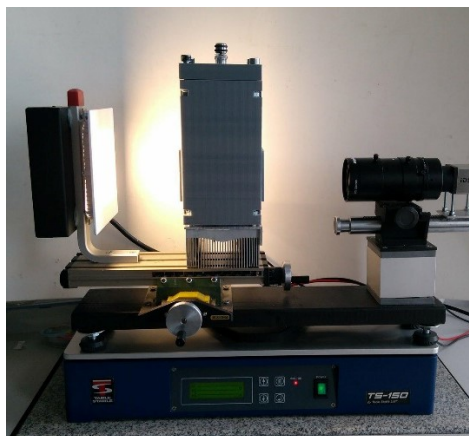
Obr. 12 Zařízení pro definované rozpouštění a) Sestava zařízení s hlavními funkčními částmi b) pracovní jednotka, 3 - horní chladicí deska, 4 - spodní topná deska. Podrobnější popis zařízení je uveden v práci A. Minaříka a kol. [38]

5 MĚŘICÍ METODY

Změna povrchového napětí v čase byla měřena pomocí dvou vybraných metod, metoda visící kapky a metoda Wilhelmyho destičky.

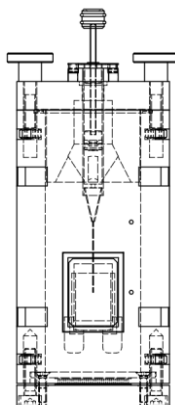
5.1 Metoda visící kapky

První vybranou metodou pro charakterizaci chování studovaných polysacharidů na fázovém rozhraní byla metoda visící kapky. Pro tyto měření byla týmem z Ústavu fyziky a materiálového inženýrství navržena a zkonstruována Temperovaná cela pro goniometrická měření (TCGM), viz. Obr. 13. Jak bylo zmíněno v teoretické části práce, jedná se o velmi citlivou optickou metodu s ohledem na podmínky měření, udržování konstantní teploty, vlhkosti a potlačování vibrací z okolí. Proto bylo třeba umístit měřicí přístroj na antivibrační podstavec, aby se eliminovaly vibrace, které by mohly zkreslovat měření. Dále bylo třeba zamezit odpařování rozpouštědla z povrchu kapky, aby se v čase nezměňoval její objem. Z tohoto důvodu byla jehla s kapkou umístěna do skleněné kyvety s několika mililitry měřeného roztoku. Celý prostor cely, viz. Obr. 14, byl následně temperován pomocí Peltierova článku. Teplota uvnitř cely byla kontrolována pomocí teplotního čidla a externí regulační jednotky.



Obr. 13 Temperovaná cela pro goniometrická měření (TCGM).

Postup měření byl následující: 1 ml měřeného roztoku byl natáhnut do injekční stříkačky s jehlou o průměru 1,877 mm. Stříkačka byla nejprve temperována v cele vyhřáté na teplotu měření 37 °C. Posléze byla vytlačena kapka, která byla měřena po dobu 120 - 300 s. Čištění jehly a stříkačky mezi měřeními jednotlivých roztoků bylo prováděno oplachováním destilovanou vodou, acetonem, ethanolem a destilovanou vodou a následným sušením pomocí stlačeného vzduchu.



Obr. 14 Řez temperovanou celou pro goniometrická měření (TCGM).

5.2 Metoda Wilhelmyho destičky

Druhou vybranou metodou byla Wilhelmyho destičková metoda. Měření změn povrchového napětí bylo prováděno na přístroji Processor Tensiometer, Krüss K12 od společnosti KRÜSS GmbH. Pro měření byly použity skleněné Petriho misky, které byly čištěny stejným způsobem jako nádoby pro přípravu roztoků. Před každým experimentem byla provedena kontrola čistoty misky pomocí kontrolního měření povrchového napětí standardní kapaliny- čisté vody, jejíž tabulková hodnota povrchového napětí při 20 °C je 72,45 mN/m. Vzorky byly nejprve temperovány v uzavřené nádobě umístěné do sušárny na teplotu měření 37°C. Poté byly přelity do zkontrolované misky a po dobu 30 s byl roztok míchán, posléze 30 s ponechán v klidu a následně měřen po dobu 300 s. Měření probíhalo při teplotě 37°C. Čištění platinového plíšku mezi veškerými měřeními bylo prováděno oplachováním vodou, ethanolem a vodou s následným žiháním nad plynovým hořákem.



Obr. 15 Použitý Tensiometer, Krüss K12.

6 VÝSLEDKY A DISKUZE

Cílem práce bylo porovnat dvě techniky měření povrchového napětí pro dva typy roztoků polysacharidů (vodný roztok hyaluronanu sodného a hydroxyethylcelulózy) a prostudovat vliv rozdílných procesních parametrů na změnu chování těchto vybraných polymerních systémů na fázových rozhraních. V rámci experimentů byly zohledňovány tyto parametry: střední molekulová hmotnost, způsob rozpouštění, teplota při rozpouštění a hmotnostní podíl polysacharidu v roztoku.

Jak již bylo zmíněno, změny v chování polysacharidu na fázovém rozhraní se projeví rozdílným poklesem povrchového napětí v čase. Změna povrchového napětí v čase byla studována pomocí tenziometrické Wilhelmyho destičkové metody a goniometrické metody - analýzy profilu visící kapky.

První část porovnávacích měření je věnována hydroxyethylcelulóze. Charakterizace tohoto systému pomocí goniometrických a tenziometrických metod je relativně dobře popsána [22,27,39].

Druhá část výsledků a diskuze je věnována hyaluronanu sodnému, jehož charakterizace pomocí metody visící kapky není v literatuře popsána. V rámci dřívějších prací byla řešena pouze tenziometrická metoda [38].

6.1 Charakterizace hydroxyethylcelulózy

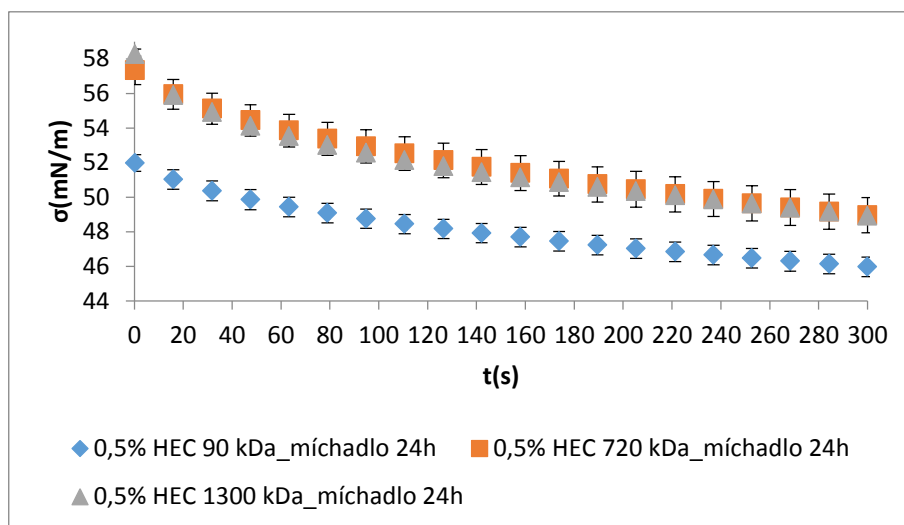
Z literatury je známo, že některé typy polysacharidů se mohou reorganizovat na fázovém rozhraní kapaliny-plyn. Takováto postupná separace polymerního systému na fázovém rozhraní má za následek postupný pokles povrchového napětí v čase. Pro dlouhodobé experimenty (časy měření v řádech jednotek až desítek hodin) se jeví jako nejvýhodnější a nejpřesnější goniometrické metody (metoda visící kapky). Z tohoto důvodu byl v prvotních experimentech sledován systém, u kterého je popsáno, že jej lze charakterizovat jak pomocí goniometrických tak tenziometrických technik [27,39].

Pro účely tohoto studia byla použita 2-hydroxyethylcelulóza o rozdílných středních molekulových hmotnostech (90 kDa, 720 kDa, 1300 kDa). Změny povrchového napětí byly studovány po dobu 120s při teplotě 37°C.

6.1.1 Tenziometrie

V literatuře je nejčastěji pro charakterizaci změn povrchové aktivity polysacharidů na fázovém rozhraní používána metoda visící kapky [39-41]. Alternativa v podobě tenziometrické charakterizace této proměnné byla popsána poměrně nedávno v práci E. Rajnohové a kol. [27,39]. V těchto pracích jsou diskutovány možnosti a limity využití této techniky pro účely sledování změn reorganizačních schopností polysacharidů na fázových rozhraních. Na základě těchto poznatků a zkušeností byly provedeny prvotní kontrolní experimenty, jejichž výsledky jsou prezentovány na Obr. 16 v Tab. 2. Získané výsledky systematicky korelují s daty získanými v práci E. Rajnohové [39]. To znamená, že změna povrchové aktivity u srovnávaných systémů se mění spolu se střední molekulovou hmotností daného polymeru.

Pozn. Vliv teploty přípravy polymerního roztoku HEC na změnu povrchové aktivity nebyl v rámci této práce podrobněji řešen. Tato problematika byla vyřešena v rámci práce E. Rajnohové.



Obr. 16 Změny povrchového napětí vzorků HEC o rozdílných středních molekulových hmotnostech. Vzorky připraveny při teplotě 30°C.

Tab. 2 Změny hodnot povrchového napětí odpovídající závislostem

Mw [kDa]	první hodnota σ [mN/m]	poslední hodnota σ [mN/m]	rozdíl $\Delta\sigma$ [mN/m]	pokles od vody $\Delta\sigma$ [mN/m]
90 kDa	51,98	45,97	6,01	24,31
720 kDa	55,83	47,76	8,07	22,52
1300 kDa	58,26	48,92	9,34	21,36

Pozn.: První hodnotou povrchového napětí se myslí hodnota zaznamenaná v čase 10s od počátku měření. Poslední hodnotou se myslí hodnota v čase 120s. Poklesem od vody se myslí rozdíl mezi poslední hodnotou měřenou v čase 120s a hodnotou povrchového napětí disperzního prostředí (vody) v čase 0s. Tento výpočet vychází z předpokladu, že v čase nula by v ideálním případě mělo být fázové rozhraní kapalina – plyn obsazeno pouze molekulami čistého rozpouštědla, tj. vody.

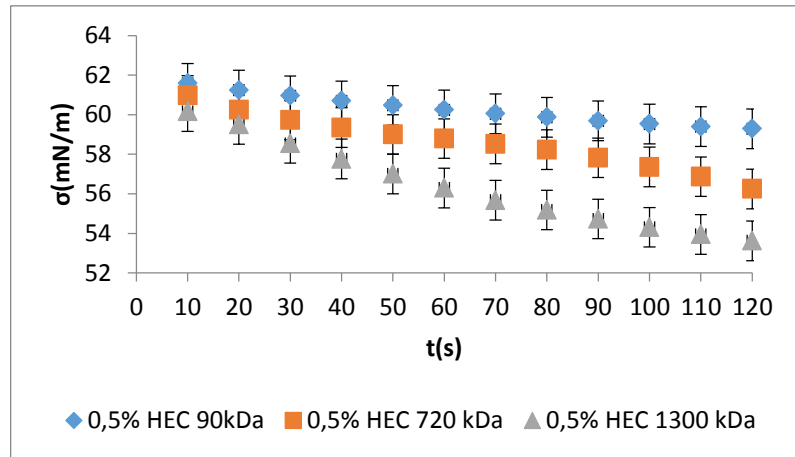
6.1.2 Goniometrie – visící kapka

První měření pomocí metody visící kapky byly prováděny na vzorku ultračisté vody, aby došlo k ověření čistoty použitého systému (injekční stříkačka + jehla o daném průměru) a správné funkce použitého zařízení (temperační cela + kamera + zdroj světla + software pro obrazovou analýzu). Další měření, byla provedena na vzorcích HEC, tak aby byla opět ověřena správnost získaných dat v porovnání s tenziometrickou metodu a daty prezentovanými v literatuře [27,39,40]. Výsledky z těchto experimentů jsou uvedeny v následujících obrázcích a tabulkách.

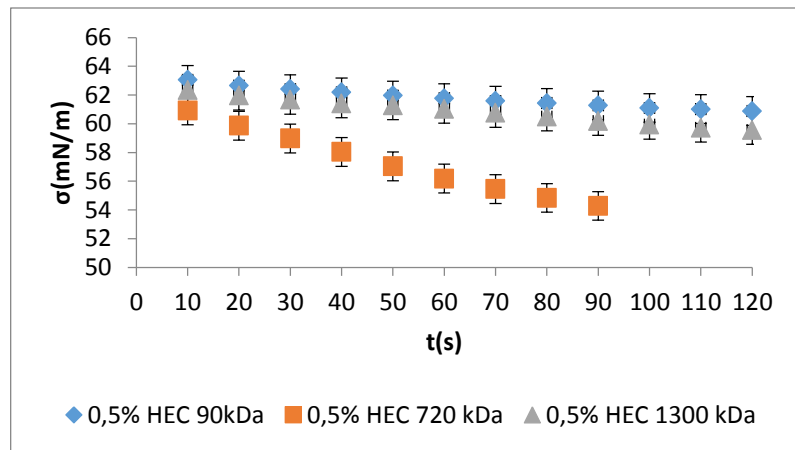
V rámci těchto experimentů byl studován vliv střední molekulové hmotnosti spolu se změnou střední teploty přípravy polymerního roztoku.

U všech srovnávaných systémů pozorujeme výrazný pokles povrchového napětí v čase oproti čistému rozpouštědlu. Hodnota povrchového napětí klesala v průběhu 120 s o 9 až 17 mN/m.

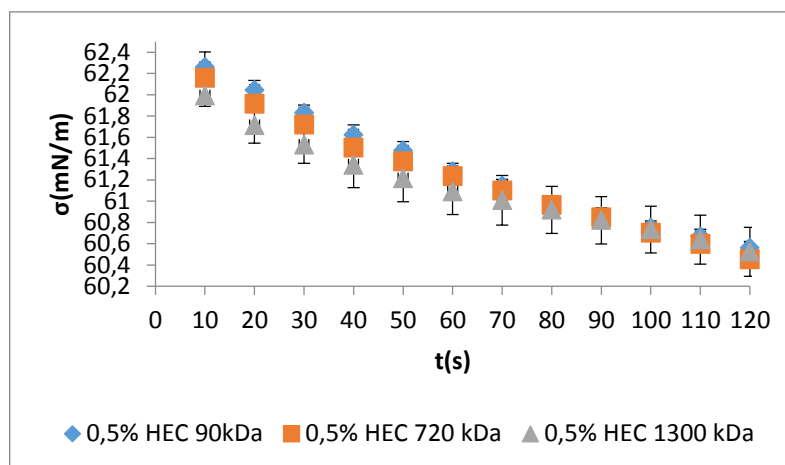
U roztoků připravovaných při nejnižší střední teplotě (30°C), viz. Tab. 3 a Obr. 17, lze pozorovat výrazný vliv střední molekulové hmotnosti na změnu povrchové aktivity. Systémy o vyšší střední Mw se vyznačují vyšší povrchovou aktivitou. Příprava roztoků při vyšší teplotě (50°C) má za následek ve většině případů snižování povrchové aktivity, viz. Tab. 4 a Obr. 18. Tato skutečnost může být způsobena změnami konformace vysokomolekulárních systémů vystavených vyšší teplotě. Z literatury je známo [27,39, 40], že změna povrchové aktivity polymerního systému je podmiňována reorganizačními schopnostmi systému na fázových rozhraních, což přímo souvisí s konformačními změnami polymeru v roztoku. Nejzajímavější situace nastává v případě systémů rozpouštěných při nejvyšší teplotě (70°C), viz. Tab. 5 a Obr. 19 v případě těchto systémů již nepozorujeme žádné rozdíly mezi jednotlivými středními molekulovými hmotnostmi. U všech systémů pozorujeme srovnatelný pokles hodnoty povrchového napětí v čase.



Obr. 17 Změny povrchového napětí vzorků HEC o rozdílných středních molekulových hmotnostech charakterizovány pomocí metody visící kapky. Vzorky připraveny při 30°C.



Obr. 18 Změny povrchového napětí vzorků HEC o rozdílných středních molekulových hmotnostech charakterizovány pomocí metody visící kapky. Vzorky připraveny při 50°C.



Obr. 19 Změny povrchového napětí vzorků HEC o rozdílných středních molekulových hmotnostech charakterizovány pomocí metody visící kapky. Vzorky připraveny při 70°C.

Otázkou zůstává, co by se dělo v případě, kdybychom daný systém sledovali delší dobu než jen 120s. To znamená v časech odpovídajících hodinám. Takto dlouhá srovnávací měření nebylo možné provést s ohledem na fakt, že v případě některých typů vzorků (HEC o střední $M_w = 720$ kDa) došlo v průběhu měření k oddělení kapky od jehly. Řešením tohoto problému by mohlo být použití jehly o menším průměru, jak se doporučuje v literatuře.

Tab. 3 Změny hodnot povrchového napětí odpovídající závislostem v Obr. 17 Vzorky připraveny při teplotě 30°C.

Mr [kDa]	první hodnota σ [mN/m]	poslední hodnota σ [mN/m]	rozdíl $\Delta\sigma$ [mN/m]	pokles od vody $\Delta\sigma$ [mN/m]
90	61,58	59,29	2,30	8,42
720	60,98	56,25	4,73	9,02
1300	60,16	53,63	6,53	9,84

Tab. 4 Změny hodnot povrchového napětí odpovídající závislostem v Obr. 18 Vzorky připraveny při teplotě 50°C.

Mr [kDa]	první hodnota σ [mN/m]	poslední hodnota σ [mN/m]	rozdíl $\Delta\sigma$ [mN/m]	pokles od vody $\Delta\sigma$ [mN/m]
90 kDa	63,05	60,88	2,17	6,95
720 kDa	60,92	54,28	6,64	9,08
1300 kDa	62,34	59,56	2,79	7,66

Tab. 5 Změny hodnot povrchového napětí odpovídající závislostem v Obr. 19 Vzorky připraveny při teplotě 70°C.

Mr [kDa]	první hodnota σ [mN/m]	poslední hodnota σ [mN/m]	rozdíl $\Delta\sigma$ [mN/m]	pokles od vody $\Delta\sigma$ [mN/m]
90 kDa	62,26	60,56	1,70	9,44
720 kDa	62,16	60,45	1,71	9,55
1300 kDa	61,99	60,52	1,47	9,48

Z porovnání výsledků pro obě srovnávané metody lze konstatovat, že v rámci tohoto typu studovaného systému (HEC) jsou získaná data (změny povrchového napětí v čase) srovnatelná. To znamená, že obě metodiky lze použít pro studium změn povrchové aktivity HEC v závislosti na střední molekulové hmotnosti polymerního systému a tepelné historii jeho úpravy (rozpuštění).

6.2 Charakterizace hyaluronanu sodného

Tenziometrická charakterizace hyaluronanu sodného (HA) byla dříve popsána v rámci práce A. Minařík a kol. [38]. V rámci této práce je ukázáno, že za určitých procesních podmínek přípravy polymerního roztoku lze pomocí tenziometrické metody sledovat změny povrchové aktivity HA na fázovém rozhraní kapalina-plyn. Charakterizace této proměnné pomocí metody visící kapky pro vzorky HA v odborné literatuře zcela chybí. Z tohoto důvodu byly studovány možnosti využití goniometrických metod pro charakterizaci tohoto biopolymeru.

Pozn.: Pro všechny níže uvedené experimenty byl použit jeden typ vzorku HA o střední $M_w = 370$ kDa. Vzorky byly rozpouštěny ve fyziologickém roztoku, po dobu 22 hodin. Připravované roztoky se lišily způsobem přípravy, tepelnou historií a hmotnostním podílem polymeru v roztoku.

6.2.1 Tenziometrie

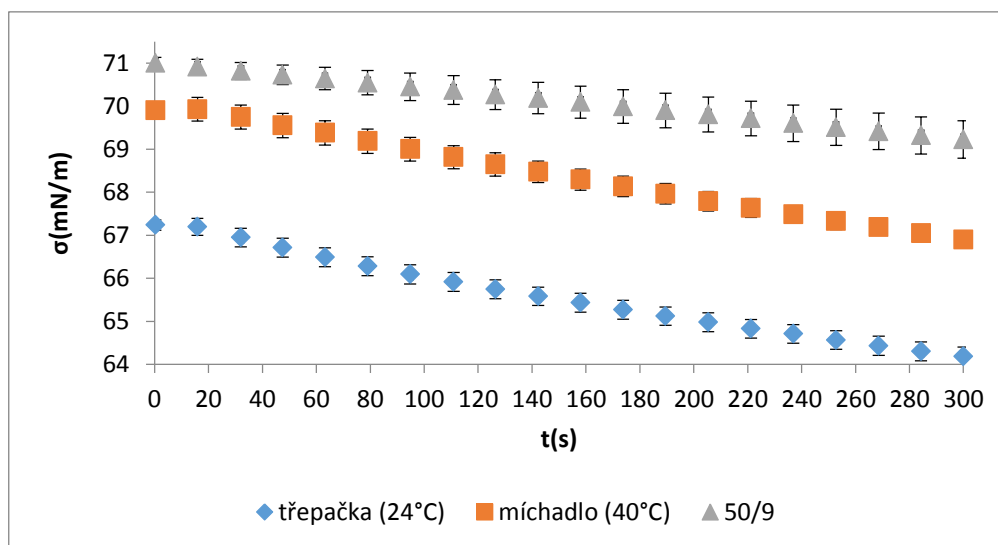
6.2.1.1 Vliv způsobu přípravy polymerního roztoku

Roztoky HA byly připravovány za rozdílných procesních podmínek. V prvním případě byly vzorky umístěny na lineárně oscilující zařízení (třepačku), kde byly po dobu 22 hodin rozpouštěny při pokojové teplotě v uzavřené nádobě. V druhém případě byly vzorky opět

umístěny do uzavřené nádoby s magnetickým míchadlem. Láhev byla následně ponořena do temperované lázně a probíhalo rozpouštění za neustálého míchání po dobu 22 hodin při teplotě 40°C, to znamená, že roztok polymeru byl vystaven rotačnímu smykovému namáhání – míchadlem. V posledním případě byl rozpouštěný roztok umístěn do Petriho misky a umístěn mezi temperační desky TFFC zařízení, jehož princip je popsán v práci A. Minaříka a kol. [38]. Účelem tohoto zařízení je vyvolat ve vrstvě kapaliny teplotní spád, který zapříčiní vznik organizovaného proudění kapaliny v podobě Bénard-Marangoniho buněk. Uvnitř těchto buněk může docházet za určitých limitních podmínek ke změně konformace polymerního systému v důsledku smykového namáhání jednotlivých makromolekulárních klubek. Jak je známo z literatury, tyto změny podmiňují povrchovou aktivitu makromolekul na fázových rozhraních, to znamená, že můžeme sledovat pozvolný pokles povrchového napětí v čase.

Pozn.: Teplotním spádem se rozumí rozdíl teplot mezi spodní topnou a horní chladicí plochou v použitém TFFC zařízení. Uvedené teploty byly měřeny na použitých měděných deskách. Teploty v roztoku nebyly stanovovány, aby nedošlo ke kontaminaci charakterizovaného systému

Na Obr. 20 a v Tab. 6 jsou srovnány změny povrchové aktivity vzorku HA pro 0,1 hmotnostních procent polymeru v roztoku. Pro tento zvolený hmotnostní podíl polymeru v roztoku nepozorujeme výraznější rozdíl ve změnách povrchové aktivity srovnávaných vzorků. Například třepané vzorky a vzorky vystavené teplotnímu spádu 50/9°C se vyznačují podobnými, minimálními změnami povrchového napětí



Obr. 20 Změny povrchového napětí vzorků HA (0,1 hm.%) připravovaných za rozdílných procesních podmínek a střední teploty. Vzorky charakterizovány pomocí tenziometrie.

Tab. 6 Změny hodnot povrchového napětí odpovídající závislostem v Obr. 20.

způsob přípravy	první hodnota σ [mN/m]	poslední hodnota σ [mN/m]	rozdíl $\Delta\sigma$ [mN/m]	pokles od vody $\Delta\sigma$ [mN/m]
třepačka (40°C)	67,24	64,19	3,05	6,09
míchadlo (24°C)	69,90	66,90	3,00	3,38
50/9	71,00	69,22	1,78	1,06

6.2.1.2 Vliv hmotnostní podílu polymeru v roztoku a velikosti teplotního spádu

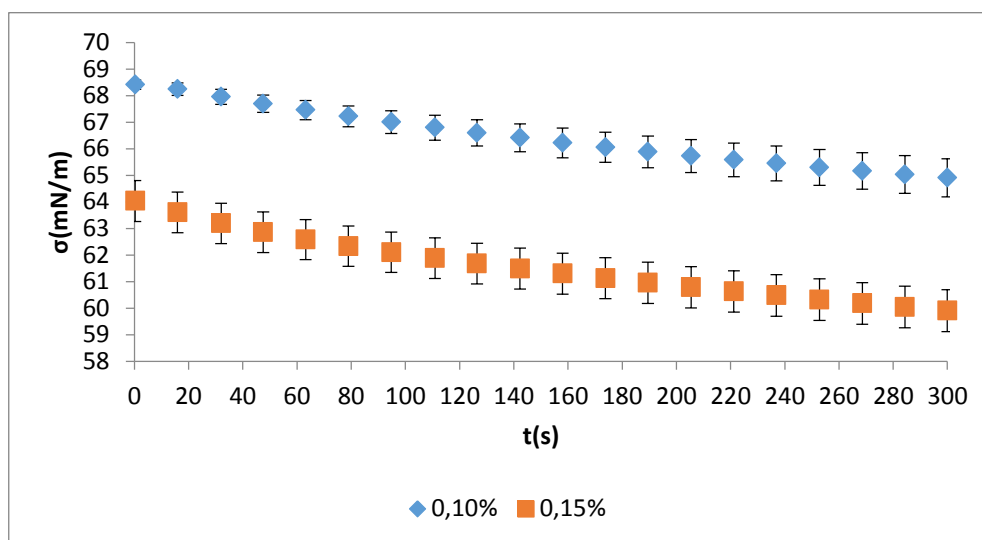
Z výsledků uvedených v předešlé podkapitole by se mohlo na první pohled zdát, že změna způsobu přípravy polymerního roztoku, teplota a teplotní spád nemá vliv na změnu reorganizačních schopností HA na fázovém rozhraní kapalina- plyn. Jak ale bylo naznačeno výše a je diskutováno v práci A. Minaříka [38] vznik organizovaného proudění a reorganizace polymerních systémů v roztoku je podmiňován celou řadou proměnných, mezi které patří zejména hmotnostní podíl polymeru a velikost nastaveného teplotního spádu mezi topnou a chladicí deskou. Citlivost studovaného systému na tyto proměnné jasně plyne z dat uvedených na obr. 21 a 22 a v tab. 7 a 8. Změna hmotnostního podílu polymeru o 0,05 hm.% a pokles teploty o pouhé 2°C z 9 na 7°C má za následek výrazné zvýšení povrchové aktivity HA na fázovém rozhraní.

Tab. 7 Změny hodnot povrchového napětí odpovídající závislostem v Obr. 21. Vzorky připravovány při 50/7 °C.

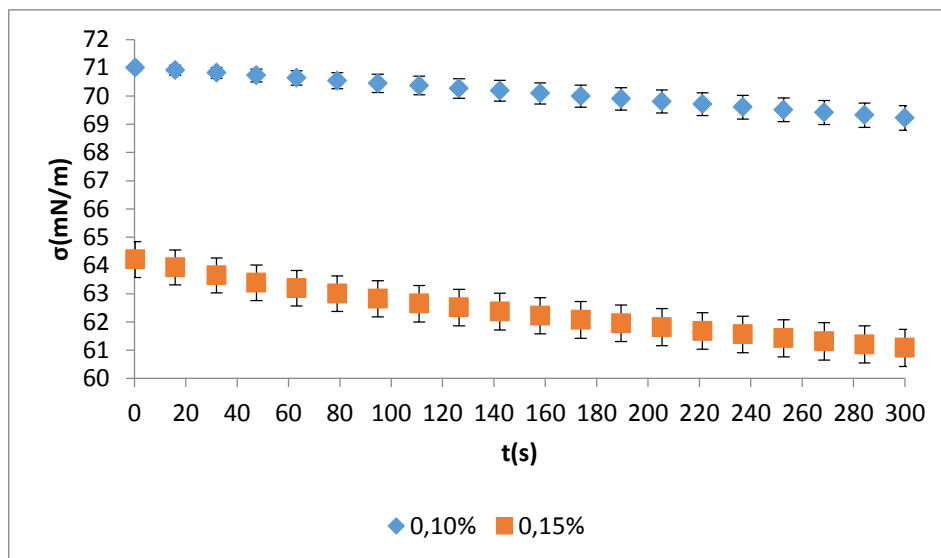
hmotnostní podíl HA	první hodnota σ [mN/m]	poslední hodnota σ [mN/m]	rozdíl $\Delta\sigma$ [mN/m]	pokles od vody $\Delta\sigma$ [mN/m]
0,10%	68,41	64,90	3,51	5,38
0,15%	64,04	59,91	4,13	10,37

Tab. 8 Změny hodnot povrchového napětí odpovídající závislostem v Obr. 22. Vzorky připravovány při 50/9 °C.

hmotnostní podíl HA	první hodnota σ [mN/m]	poslední hodnota σ [mN/m]	rozdíl $\Delta\sigma$ [mN/m]	pokles od vody $\Delta\sigma$ [mN/m]
0,10%	69,07	68,55	0,52	1,73
0,15%	68,94	68,67	0,28	1,61



Obr. 21 Změny povrchového napětí vzorků HA o rozdílném hmotnostním podílu polymeru v roztoku připravených při teplotním spádu 50/7 °C. Vzorky charakterizovány pomocí tenziometrie.



Obr. 22 Změny povrchového napětí vzorků HA o rozdílném hmotnostním podílu polymeru v roztoku připravených při teplotním spádu 50/9 °C. Vzorky charakterizovány pomocí tenziometrie.

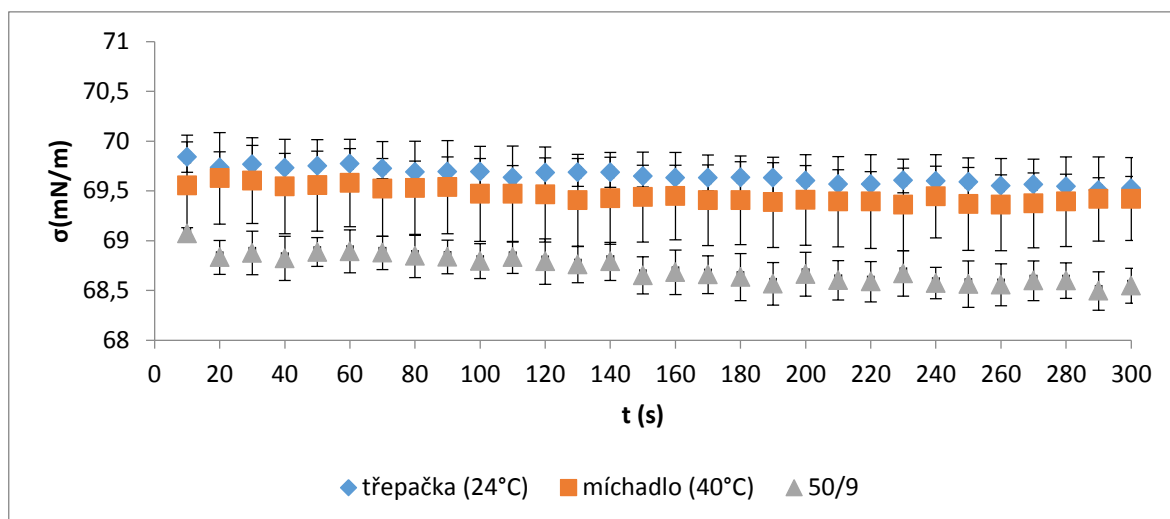
Z výše uvedených výsledků plyne, že tenziometrickou Wilhelmiho destičkovou metodu lze použít pro charakterizaci změn povrchové aktivity HA na fázových rozhraních.

6.2.2 Goniometrie – visící kapka

V poslední části experimentů byly charakterizovány obdobné roztoky HA jako v předešlé části. Jediný rozdíl byl v použité charakterizační technice.

6.2.2.1 Vliv způsobu přípravy polymerního roztoku

V případě použití metody visící kapky se může zdát, že roztoky připravené v TFFC zařízení se vyznačují mírně zvýšenou povrchovou aktivitou, viz. Obr. 23 a Tab. 9. Tento nárůst je minimální, což koresponduje s daty získanými z tenziometrických měření.



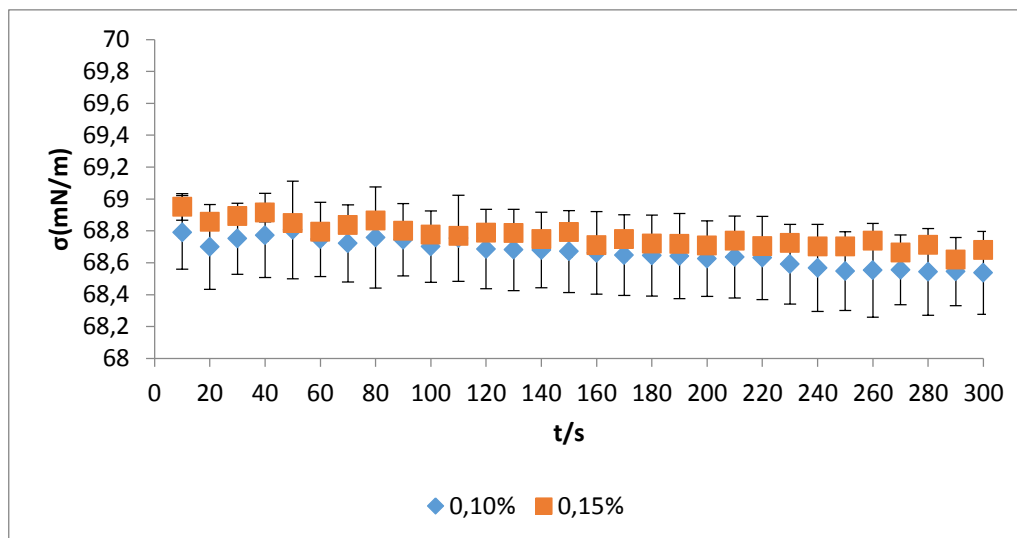
Obr. 23 Změny povrchového napětí vzorků HA (0,1 hm.%) připravovaných za rozdílných procesních podmínek a střední teploty. Vzorky charakterizovány pomocí metody visící kapky.

Tab. 9 Změny hodnot povrchového napětí odpovídající závislostem v Obr. 23.

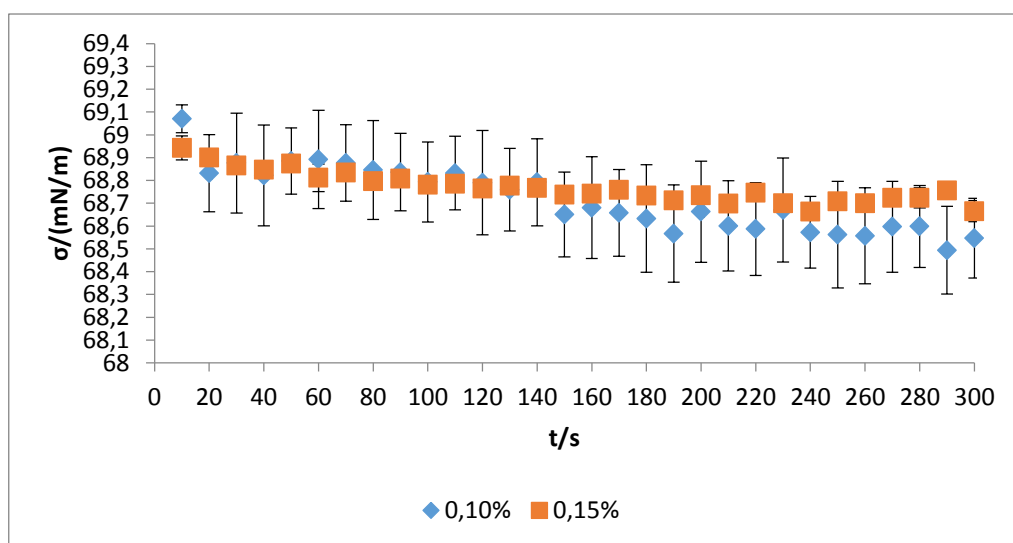
způsob přípravy	první hodnota σ [mN/m]	poslední hodnota σ [mN/m]	rozdíl $\Delta\sigma$ [mN/m]	pokles od vody $\Delta\sigma$ [mN/m]
třepačka (24°C)	69,55	69,42	0,13	0,86
míchadlo (40°C)	69,84	69,52	0,31	0,76
50/9	69,07	68,55	0,52	1,73

6.2.2.2 Vliv hmotnostního podílu polymeru v roztoku a velikosti teplotního spádu

Zajímavou skutečností je, že v případě použití metody visící kapky nepozorujeme nárůst povrchové aktivity pro vzorek obsahující 0,15 hm.% HA rozpouštěný při teplotním spádu 50/7 °C, viz. porovnání dat uvedených v Tab. 10 a 11, respektive na obr. 24 a 25. Čím je tato skutečnost způsobena, proč v případě systémů připravených za určitých podmínek nepozorujeme nárůst povrchové aktivity u obou srovnávaných metodik měření? Vliv chyby měření lze vyloučit s ohledem na skutečnost, že veškeré experimenty byly minimálně 3 až 5 krát opakovány. Odpověď na tuto otázku bude nastíněna v následující podkapitole.



Obr. 24 Změny povrchového napětí vzorků HA o rozdílném hmotnostním podílu polymeru v roztoku připravených při teplotním spádu 50/7 °C. Vzorky charakterizovány pomocí metody visící kapky.



Obr. 25 Změny povrchového napětí vzorků HA o rozdílném hmotnostním podílu polymeru v roztoku připravených při teplotním spádu 50/9 °C. Vzorky charakterizovány pomocí metody visící kapky.

Tab. 10 Změny hodnot povrchového napětí odpovídající závislostem v Obr. 24. Vzorky připravovány při 50/7 °C.

hmotnostní podíl	první hodnota σ [mN/m]	poslední hodnota σ [mN/m]	rozdíl $\Delta\sigma$ [mN/m]	pokles od vody $\Delta\sigma$ [mN/m]
0,10%	68,79	68,54	0,25	1,74
0,15%	68,95	68,68	0,27	1,60

Tab. 11 Změny hodnot povrchového napětí odpovídající závislostem v Obr. 25. Vzorky připravovány při 50/9 °C.

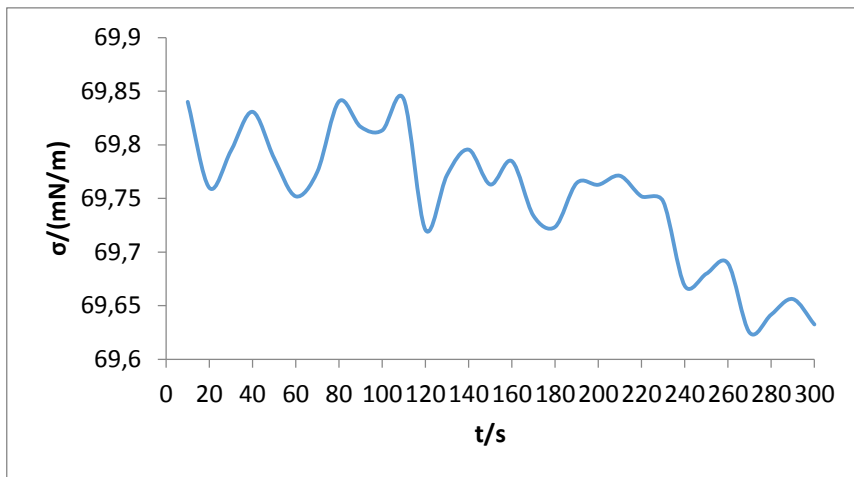
hmotnostní podíl	první hodnota σ [mN/m]	poslední hodnota σ [mN/m]	rozdíl $\Delta\sigma$ [mN/m]	pokles od vody $\Delta\sigma$ [mN/m]
0,10%	69,07	68,55	0,52	1,73
0,15%	68,94	68,67	0,28	1,61

6.3 Srovnání průběhu měření vody, HEC a HA metodou visící kapky.

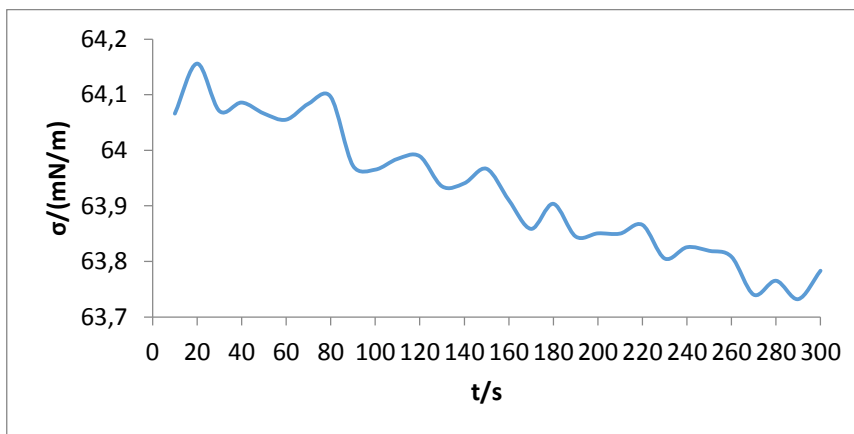
Z experimentální výsledky a dat prezentovaných na Obr. 26 až 27 plyne vysoká citlivost metodiky visící kapky na změny vypočtených hodnot povrchové napětí.

Pozn. Vysoká citlivost metodiky na rušivé vlivy vyplývá rovněž z chybových úseček uvedených na Obr. 23-25.

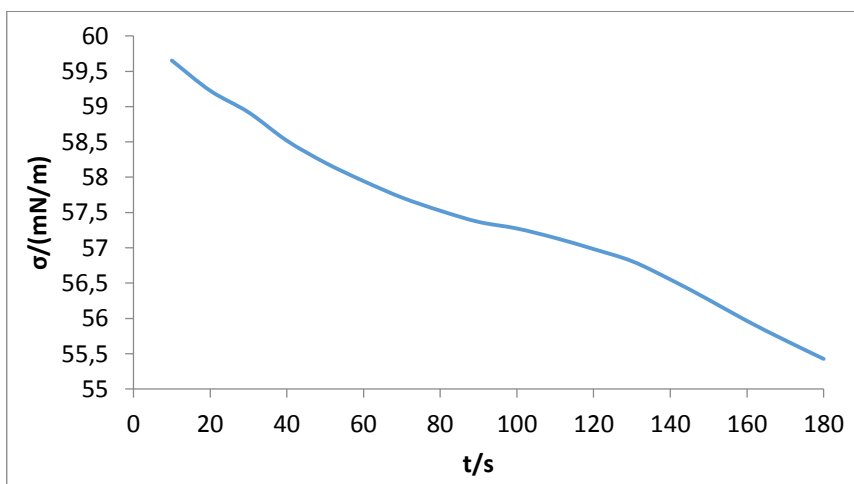
Bez aktivního antivibračního systému (zařízení, které potlačuje vibrace z okolí – stolu a budovy) nelze reálně provádět goniometrická měření metodou visící kapky, viz. srovnání na Obr. 29. Kapka je neustále rozvibrována. Použitý aktivní antivibrační systém daný problémem řeší pouze částečně i při jeho použití stále pozorujeme oscilace v měřených (vypočtených) hodnotách povrchových napětí. Otázkou zůstává, jaké výsledky by bylo možné získat, pokud by byl použit jiný typ antivibračního systému. Z porovnání křivek pro HEC a HA plyne, že v případě měření HEC nepozorujeme výraznější výkyvy hodnot, dominuje klesající trend hodnoty povrchového napětí. Zatímco vzorky HA se chovají podobně jako čistá voda. To znamená, že tyto neustálé oscilace můžou v případě HA narušovat proces obsazování fázového rozhraní tímto mírně aktivním polymerním systémem. Z tohoto pozorování plyne závěr, že metoda visící kapky není vhodná pro všechny typy zředěných roztoků polysacharidů.



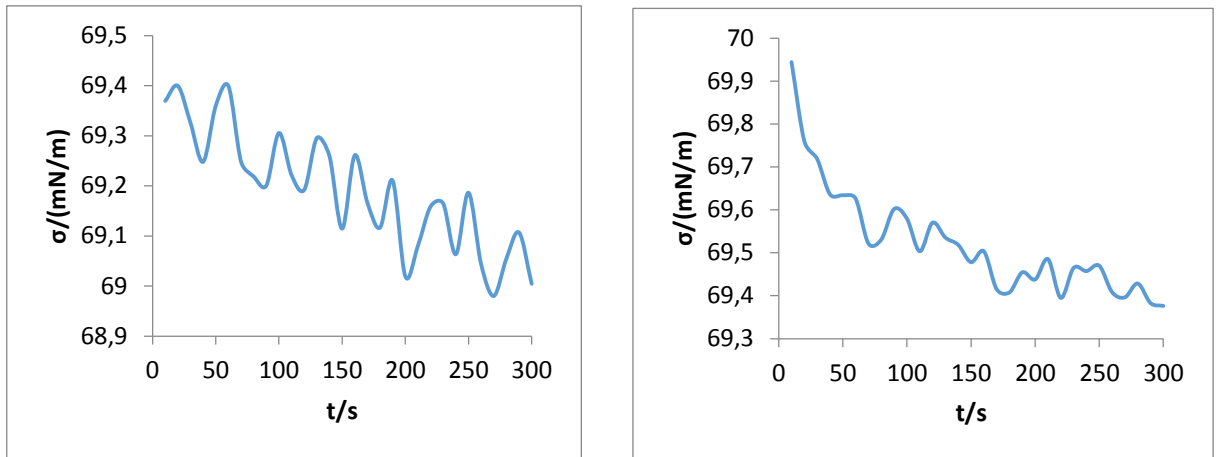
Obr. 26 Průběh měření změn povrchové napětí **ultračisté vody** metodou visící kapka.



Obr. 27 Průběh měření změn povrchové napětí **roztoku HA** metodou visící kapka.



Obr. 28 Průběh měření změn povrchové napětí **roztoku HEC** metodou visící kapka.



Obr. 29 Srovnání průběhu změn povrchové napětí ultračisté vody **bez aktivního antivibračního systému** (vlevo), **s aktivním antivibračním systémem** (vpravo).

text

ZÁVĚR

Byly porovnány dvě techniky měření povrchového napětí vybraných polymerů. První metodou byla tenziometrická metoda Wilhelmyho destičky a druhou goniometrická metoda analýzy profilu visící kapky. Pomocí těchto metod byly charakterizovány dva rozdílné typy polymerních systémů, hydroxyethylcelulóza a hyaluronan sodný. Mimo to byl studován vliv procesních parametrů přípravy polymerních roztoků, střední molekulové hmotnosti, teploty a hmotnostního podílu polymeru v roztoku na změnu jeho povrchové aktivity (pokles povrchového napětí v čase).

Vzorky hydroxyethylcelulózy (HEC) byly používány jako srovnávací s ohledem na skutečnost, že jejich chování bylo vybranými technikami, již dříve studováno. Z těchto kontrolních měření vyplynulo, že povrchová aktivita HEC je podmíněna střední molekulovou hmotností polymerního vzorku a teplotou rozpouštění. S rostoucí teplotou rozpouštění polymerních roztoků mizí rozdíly mezi jednotlivými středními molekulovými hmotnostmi. Tato skutečnost může být způsobena změnami v konformaci makromolekulárních systémů v roztoku. Z hlediska porovnání získaných výsledků pomocí tenziometrických a goniometrických metod lze konstatovat, že v případě vzorků HEC lze pro charakterizaci změn povrchové aktivity použít oba dva přístupy. Výsledky jsou srovnatelné.

V případě roztoků hyaluronanu sodného bylo zjištěno, že mnohem senzitivnější je tenziometrická metoda. Při použití tenziometrické metody můžeme pozorovat vliv teplotního spádu a hmotnostního podílu polymeru v roztoku na změnu povrchové aktivity HA na fázovém rozhraní kapalina/plyn. Stejně výsledky ovšem nelze získat pomocí metody visící kapky a to z důvodu citlivosti systému HA/voda na okolní vibrace, které s největší pravděpodobností narušují proces reorganizace HA na fázovém rozhraní. Podobně jako systém HA/voda se chová ultračistá voda.

Z výše uvedených experimentálních výsledků plyne, že metodu visící kapky nelze použít pro všechny typy zředěných polymerních roztoků. Zejména pak polymerů vyznačujících mírnou povrchovou aktivitou. Tenziometrická metoda se v tomto porovnání zdá mnohem univerzálnější a méně citlivá na rušivé vlivy z okolí.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Hartland S.: Surface and Interfacial Tension: Measurement, Theory, and Application, CRC Press, 2004, ISBN 0-8247-5034-9
- [2] Bartovská L., Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav, VŠCHT Praha, 2005, ISBN 80-7080-579-X
- [3] Novák J.P., Fyzikální chemie II, VŠCHT Praha, 2001, ISBN 80-7080-579-X
- [4] Bartovský., Fázová rozhraní [online], dostupné z <http://fchped.bartovsky.eu/koloidy/texty/01-FazoveRozhrani.pdf>
- [5] Bartovská L., Šišková M.: Co je co v povrchové a koloidní chemii, VŠCHT Praha, 2005, [online], dostupné z https://vydavatelstvi-old.vscht.cz/knihy/uid_es001/hesla/mobilni_fazove_rozhrani.html
- [6] Bartovská L., Šišková M.: Co je co v povrchové a koloidní chemii, VŠCHT Praha, 2005, [online], dostupné z https://vydavatelstvi-old.vscht.cz/knihy/uid_es001/hesla/povrchove_napeti_kapalin.html
- [7] Jaycock M.J., Chemistry of interfaces, Chichester, 1981, ISBN 0-85312-028-5
- [8] Bartovská L., Šišková M.: Co je co v povrchové a koloidní chemii, VŠCHT Praha, 2005, [online], dostupné z http://147.33.74.135/knihy/uid_es001/hesla/kelvinova_rovnice.html
- [9] Bartovská L., Šišková M.: Co je co v povrchové a koloidní chemii, VŠCHT Praha, 2005, [online], dostupné z http://147.33.74.135/knihy/uid_es001/hesla/povrchove_napeti_roztoku.html
- [10] Butt H-J, Graf K., Kappl M.: Physics and Chemistry of Interfaces, John Wiley & Sons, 2006, ISBN 978-3-527-60640-5
- [11] Bartovská L., Šišková M.: Co je co v povrchové a koloidní chemii, VŠCHT Praha, 2005, [online], dostupné z http://147.33.74.135/knihy/uid_es001/hesla/mereni_povrchoveho_a_mezifazoveho_napeti.html
- [12] Kodíček M., Valentová O.: Biochemie: chemický pohled na biologický svět, VŠCHT Praha, 2015, ISBN 978-80-7080-927-3

- [13] Voet D., Biochemistry, John Wiley & Sons, 2010, ISBN 978-0471193500
- [14] Vodrážka Z., Biochemie 2, Academia, 1992, ISBN 80-200-0441-6
- [15] Fimel K., Známý neznámý hyaluronan, Chempoint [online], dostupné <http://www.chempoint.cz/znamy-neznamy-hyaluronan>
- [16] Karlson P., Základy biochemie, Akademie, 1971, ISBN 104-21-852
- [17] Krassig H.A., Cellulose, CRC Press, 1993, ISBN 9782881247989 dostupné z books.google.cz
- [18] Kamide K., Cellulose and Cellulose Derivatives, Elsevier, 2005, ISBN 9780080454443 dostupné z books.google.com
- [19] Wertz J.-L., Bédué O., Mercier J.P., Cellulose Science and Technology, EPFL Press, 2010, ISBN 9781420066883, dostupné books.google.com
- [20] Hydroxyethyl Cellulose, Dow Chemical Company, USA dostupné z www.dow.com/assets/attachments/industry/building_construction/Cellosize_brochure.pdf
- [21] Vodrážka Z., Fyzikální chemie pro biologické vědy, Academia, Praha, 1982, ISBN 104-21-852
- [22] Malsten M., Biopolymers at Interfaces, CRC Press, 2003, ISBN 9780824747343 dostupné z books.google.com
- [23] Stoklasa K., Makromolekulární chemie I., UTB Zlín, 2005
- [24] Bartovská L., Šišková M.: Co je co v povrchové a koloidní chemii, VŠCHT Praha, 2005, [online], dostupné z http://147.33.74.135/knihy/uid_es001/hesla/roztoky_makromolekul.html
- [25] Moravetz H., Chování makromolekul v roztoku, ČSAV Praha, 1971
- [26] Nahrngbauer I., Dynamic surface tension of aqueous polymer solutions, I: ethyl (hydroxyetyl) cellulose (BERMOCOLL csr – 103), Journal of colloid and interface science 176, 318-328, Sweden, 0021-9797-95 S12.00, 1995
- [27] Rajnohová E., Minařík A., Možnosti využití tenziometrických metod pro charakterizaci samo-organizačních schopností polysacharidů na fázovém rozhraní, Che-

- mické listy [online], 2014, vol. 108, 40-43, ISSN 0009-2770, dostupné z chemickelisty.cz
- [28] Nicholson J.W., The Chemistry of Polymers, Royal Society of Chemistry, 2017, ISBN 9781788011143, dostupné z books.google.com
- [29] Painter P. C., Coleman M. Fundamentals of polymer science, Lancaster PE: CRC Press, 1998, ISBN 1566765595
- [30] Lapasin R., Rheology of Industrial Polysaccharides: Theory and Applications, Springer Science & Business Media, 2012, ISBN 9781461521853, dostupné u books.google.com
- [31] Zaikov G., Chemistry of Polysaccharides, CRC Press, 2005, ISBN 9789047415176
- [32] Song B, Springer J.: Determination of Interfacial Tension from the Profile of a Pendant Drop, J Colloid Interface Sci. [online], volume 184, 77-91, Dec 1996 dostupné z www.sciencedirect.com
- [33] KRÜSS GmbH, Pendant Drop Measurements, dostupné z <https://www.kruss-scientific.com/products/contact-angle/dsa30/drop-shape-analyzer-dsa30/>
- [34] Berry D. J., Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry, Journal of colloid and interface science [online], volume 454, 226-237, Sep 2015 , dostupné z www.sciencedirect.com
- [35] KRÜSS GmbH , dostupné: <https://www.kruss-scientific.com/services/education-theory/glossary/wilhelmy-plate-method/>
- [36] Ning W.,Jialin D.,Fortunato J.M., Dynamic Surface Tension Measurement with a Dynamic Wilhelmy Plate Technique, Journal of colloid and interface science [online], volume 125, 258-269, Jul 1999, dostupné z: <https://www.sciencedirect.com>
- [37] Běhálek L., Polymery, Publi.cz, 2016, ISBN 978-80-88058-68-7, dostupné z ww.publi.cz
- [38] Minařík A., Smolka P., A Special Instrument for the Defined Modification of Polymer Properties in Solutions and Polymer Layers, Measurement [online], volume 97, 218-225, Nov 2016, dostupné z: www.elsevier.com

- [39] Rajnohová E., Studium samoorganizačních schopností biopolymerů na fázových rozhraních, Diplomová práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2010
- [40] Hu R.Y.Z, Wang A.T.A, Hartnett J.P.: Surface Tension Measurement of Aqueous Polymer Solution, Journal of colloid and interface science [online], volume 4, 723-729, June 1991, dostupné z www.sciencedirect.com
- [41] Nahrungbauer I., Dynamic Surface Tension od Aqueous Polymmer Solution, Journal of colloid and interface science [online], volume 176, 318-328, Dec 1995, dostupné z www.sciencedirect.com

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

M	molární hmotnost
M_0	molární hmotnost monomeru
ΔG_m	Gibbsova energie
ΔH_m	rozpouštěcí entalpie
T	Teplota
ΔS	rozpouštěcí entropie
N	počet molekul
φ	objemový zlomek
δ	parametr rozpustnosti
R	univerzální plynová konstanta
λ	interakce mezi molekulami/řetězci
HY	kyselina hyaluronová
HA	hyaluronan sodný
HEC	hydroxyethylcelulóza
CMC	karboxymethylcelulóza
MC	metylcelulóza
HPC	hydroxypropylcelulóza
HMC	hydroxymethylcelulóza
V_m	molární objem
γ	mezifázové napětí
p_r^s	tlak nasycené páry nad zakřiveným rozhraním
p_∞^s	tlak nasycené páry nad rovinným rozhraním
κ	střední křivost
r	poloměr kulovitého rozhraní

Δp	Laplaceův tlak
R_1, R_2	poloměry křivosti
B_0	Bondovo číslo
σ	povrchové napětí
g	gravitační konstanta
$\Delta \rho$	rozdíl hustot
F	síla
$\cos \theta$	úhel smáčení
L	délka ponořené části destičky
M_w	střední molekulová hmotnost
$\Delta \sigma$	rozdíl dvou hodnot povrchového napětí

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1: Možnosti rotace kolem primárních vazeb v makromolekulárním řetězci. [24]</i>	13
<i>Obr. 2: Makromolekulární klubko v rozpouštědle a) v dobrém b) v indiferentním c) ve špatném [22]</i>	15
<i>Obr. 3: Strukturní vzorec HY [31]</i>	17
<i>Obr. 4: Strukturní vzorec celulózy. [31]</i>	18
<i>Obr. 5: Strukturní vzorec HEC [31]</i>	19
<i>Obr. 6: Difuze, adsorpce a reorganizace polysacharidu</i>	21
<i>Obr. 7: Molekula na fázovém rozhraní a v celém objemu [2]</i>	22
<i>Obr. 8: Závislost povrchového napětí roztoku na koncentraci. [9]</i>	25
<i>Obr. 9: Chování kapky kapaliny na povrchu tuhé látky. [3]</i>	27
<i>Obr. 10: Profil kapky. [32]</i>	27
<i>Obr. 11: Princip metody Wilhelmyho destičky. [35]</i>	30
<i>Obr. 12 Zařízení pro definované rozpouštění a) Sestava zařízení s hlavními funkčními částmi b) pracovní jednotka, 3 - horní chladicí deska, 4 - spodní topná deska. Podrobnější popis zařízení je uveden v práci A. Minaříka a kol. [38]</i>	33
<i>Obr. 13 Temperovaná cela pro goniometrická měření (TCGM)</i>	34
<i>Obr. 14 Řez temperovanou celou pro goniometrická měření (TCGM)</i>	35
<i>Obr. 15 Použitý Tensiometer, Krüss K12</i>	35
<i>Obr. 16 Změny povrchového napětí vzorků HEC o rozdílných středních molekulových hmotnostech. Vzorky připraveny při teplotě 30°C</i>	37
<i>Obr. 17 Změny povrchového napětí vzorků HEC o rozdílných středních molekulových hmotnostech charakterizovány pomocí metody visící kapky. Vzorky připraveny při 30°C</i>	39
<i>Obr. 18 Změny povrchového napětí vzorků HEC o rozdílných středních molekulových hmotnostech charakterizovány pomocí metody visící kapky. Vzorky připraveny při 50°C</i>	39
<i>Obr. 19 Změny povrchového napětí vzorků HEC o rozdílných středních molekulových hmotnostech charakterizovány pomocí metody visící kapky. Vzorky připraveny při 70°C</i>	40

- Obr. 20 Změny povrchového napětí vzorků HA (0,1 hm.%) připravovaných za rozdílných procesních podmínek a střední teploty. Vzorky charakterizovány pomocí tenziometrie. 43
- Obr. 21 Změny povrchového napětí vzorků HA o rozdílném hmotnostním podílu polymeru v roztoku připravených při teplotním spádu 50/7 °C. Vzorky charakterizovány pomocí tenziometrie. 44
- Obr. 22 Změny povrchového napětí vzorků HA o rozdílném hmotnostním podílu polymeru v roztoku připravených při teplotním spádu 50/9 °C. Vzorky charakterizovány pomocí tenziometrie. 45
- Obr. 23 Změny povrchového napětí vzorků HA (0,1 hm.%) připravovaných za rozdílných procesních podmínek a střední teploty. Vzorky charakterizovány pomocí metody visící kapky. 46
- Obr. 24 Změny povrchového napětí vzorků HA o rozdílném hmotnostním podílu polymeru v roztoku připravených při teplotním spádu 50/7 °C. Vzorky charakterizovány pomocí metody visící kapky. 47
- Obr. 25 Změny povrchového napětí vzorků HA o rozdílném hmotnostním podílu polymeru v roztoku připravených při teplotním spádu 50/9 °C. Vzorky charakterizovány pomocí metody visící kapky. 47
- Obr. 26 Průběh měření změn povrchové napětí **ultračisté vody** metodou visící kapka. 49
- Obr. 27 Průběh měření změn povrchové napětí **roztoku HA** metodou visící kapka. 49
- Obr. 28 Průběh měření změn povrchové napětí **roztoku HEC** metodou visící kapka. 49
- Obr. 29 Srovnání průběhu změn povrchové napětí ultračisté vody **bez aktivního antivibračního systému** (vlevo), s **aktivním antivibračním systémem** (vpravo). 50

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1: Povrchové napětí běžných kapalin při 20°C.</i>	24
<i>Tab. 2 Změny hodnot povrchového napětí odpovídající závislostem</i>	37
<i>Tab. 3 Změny hodnot povrchového napětí odpovídající závislostem v Obr. 17 Vzorky připraveny při teplotě 30°C.</i>	40
<i>Tab. 4 Změny hodnot povrchového napětí odpovídající závislostem v Obr. 18 Vzorky připraven při teplotě 50°C.</i>	40
<i>Tab. 5 Změny hodnot povrchového napětí odpovídající závislostem v Obr. 19 Vzorky připraven při teplotě 70°C.</i>	41
<i>Tab. 6 Změny hodnot povrchového napětí odpovídající závislostem v Obr. 20.</i>	43
<i>Tab. 7 Změny hodnot povrchového napětí odpovídající závislostem v Obr. 21. Vzorky připravovány při 50/7 °C.</i>	44
<i>Tab. 8 Změny hodnot povrchového napětí odpovídající závislostem v Obr. 22. Vzorky připravovány při 50/9 °C.</i>	44
<i>Tab. 9 Změny hodnot povrchového napětí odpovídající závislostem v Obr. 23.</i>	46
<i>Tab. 10 Změny hodnot povrchového napětí odpovídající závislostem v Obr. 24. Vzorky připravovány při 50/7 °C.</i>	47
<i>Tab. 11 Změny hodnot povrchového napětí odpovídající závislostem v Obr. 25. Vzorky připravovány při 50/9 °C.</i>	48

