

Měření tokových křivek a výpočet jejich tokových parametrů vybraných potravinářských zahušťovadel

BC. Genar Sailová

Diplomová práce
2021



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav technologie potravin

Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Bc. Genar Sailová
Osobní číslo:	T17530
Studijní program:	N2901 Chemie a technologie potravin
Studijní obor:	Technologie potravin
Forma studia:	Kombinovaná
Téma práce:	Měření tokových křivek a výpočet jejich tokových parametrů vybraných potravinářských zahušťovadel

Zásady pro vypracování

1. Zpracujte literární rešerši na zadané téma. Popište typy a jejich chemické složení zahušťovadel používaných v technologické praxi. Popište základní typy reologického chování koloidních disperzí, reologické modely a principy lineární viskoelastivity. Provedte experimentální měření tokových křivek vybraných tří typů zahušťovadel při třech teplotách. Provedte numerické modelování naměřených závislostí smykové napětí vs. smyková rychlost pomocí vybraných tokových modelů. Provedte zpracování a vyhodnocení experimentálních výsledků, zhodnotte chyby měření a reprodukovatelnost měření.

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

Seznam doporučené literatury:

- [1] BARTOVSKÁ, Lidmila a Marie ŠIŠKOVÁ. Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav. Vyd. 5., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005, 244 s. ISBN 80-7080-579-x
- [2] LAPČÍK, L. a RAAB, M. Nauka o materiálech II, Učební texty vysokých škol, Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2001, 115 s, ISBN 80-238-6527-7
- [3] LAPČÍKOVÁ, B., VALENTA, T., LAPČÍK, L. 2017. J Polym Mater 34 (3), 631-645

Vedoucí diplomové práce: **prof. Ing. Lubomír Lapčík, Ph.D.**
Ústav technologie potravin

Datum zadání diplomové práce: **31. prosince 2020**

Termín odevzdání diplomové práce: **14. května 2021**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

Ing. Robert Gál, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ AUTORA

DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji diplomovou 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;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – diplomovou 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);
- pokud bylo k vypracování diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem diplomové 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.

Prohlašuji,

- že jsem diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne: 9.5.2020

Jméno a příjmení studenta: Bc. Genar Sailová

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Tato diplomová práce je zaměřena na charakterizaci reologických vlastností vybraných potravinářských zahušťovadel. Ke stanovení tokových křivek a výpočet jejich parametrů byla použita reometrie. Tato práce se zabývá materiály připravenými z přírodních i syntetických polymerů. Jedná se o polysacharidy na bázi karboxymethylcelulózy (CMC), hydroxyethylcelulózy (HEC), guarové gummy (GG) a kyseliny hyaluronové (HA). Byly proměřené koncentrační závislosti zdánlivé viskozity připravených roztoků za různých teplot o koncentraci 0,5 hm.% na rotačním a kapilárním viskozimetru, kde byl určen typ reologického chování.

Klíčová slova: reologie, tokové křivky, karboxymethylcelulóza, guarová guma, kyselina hyaluronová, viskozimetr

ABSTRACT

This diploma thesis is focused on the rheological properties of selected food thickeners. Rheometry was used to determine the flow curves and calculate their parameters. This work deals with materials prepared from natural and synthetic polymers. Materials are polysaccharides based on carboxymethyl cellulose (CMC), hydroxyethyl cellulose (HEC), guar gum (GG) and hyaluronic acid (HA). The concentration dependences of the apparent viscosity of the prepared solutions at different temperatures with a concentration of 0,5 w.% were measured on a rotary and capillary viscometer, where the type of rheological behavior was determined.

Keywords: rheology, flow curves, carboxymethyl cellulose, Guar gum, hyaluronic acid, viscometer

Chtěla bych poděkovat vedoucímu mé diplomové práce prof. Ing. Lubomírovi Lapčíkovi, Ph.D. za jeho ochotu, cenné rady a za pomoc při vedení diplomové práce. Dále bych chtěla také poděkovat Ing. Tomášovi Valentovi, Ph.D. za jeho pomoc při měření a vyhodnocování výsledků.

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

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 REOLOGIE POTRAVIN	12
1.1 REOLOGIE	12
1.1.1 Viskozita Newtonských kapalin	13
1.1.2 Viskozita ne-Newtonských kapalin	15
1.2 LINEÁRNÍ VISKOELASTICITA	18
1.3 REOLOGICKÉ MODEL Y	19
1.3.1 Kelvinův model	20
1.3.2 Maxwellův model	21
1.3.3 Tucketův model	22
1.3.4 Herschel – Bulkley model	23
1.4 MĚŘENÍ VISKOZITY	24
1.4.1 Rotační viskozimetr	24
1.4.2 Kapilární (průtokový) viskozimetr	27
1.4.3 Pádový tělískový viskozimetr	29
1.5 REOLOGICKÉ CHOVÁNÍ KOLOIDNÍCH DISPERZÍ	29
1.6 VISKOZITA DISPERZNÍCH SOUSTAV	31
2 POTRAVINÁŘSKÁ ZAHUŠŤOVADLA	33
2.1 CHARAKTERISTIKA VYBRANÝCH ZAHUŠŤOVADEL	36
2.1.1 Karboxymethylcelulóza (CMC)	36
2.1.2 Hydroxyethylcelulóza (HEC)	38
2.1.3 Polyethylenoxid (PEO)	39
2.1.4 Guarová guma (E 412)	40
2.1.5 Kyselina hyaluronová (HA)	41
3 CÍL PRÁCE	45
II PRAKTICKÁ ČÁST	46
4 MĚŘENÍ TOKOVÝCH KŘIVEK VYBRANÝCH POTRAVINÁŘSKÝCH ZAHUŠŤOVADEL	47
4.1 POUŽITÉ MATERIÁLY A CHEMIKÁLIE	47
4.2 METODIKA MĚŘENÍ TOKOVÝCH KŘIVEK	47
4.3 PŘÍPRAVA VZORKŮ OBSAHUJÍCÍ RŮZNÁ ZAHUŠŤOVADLA	49
5 VÝSLEDKY A DISKUZE	50
5.1 REOLOGICKÉ MĚŘENÍ VISKOZITY	50
5.2 VISKOZITNÍ KŘIVKY	51
5.3 TOKOVÉ KŘIVKY	57
5.4 HERSCHEL – BULKLEY MODEL	58

ZÁVĚR	60
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	61
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	68
SEZNAM OBRÁZKŮ.....	70
SEZNAM TABULEK	72

ÚVOD

Tato práce se zabývá problematikou reologických vlastností potravinářských zahušťovadel. Cílem práce je měření tokových křivek a vypočet jejích tokových parametrů vybraných potravinářských zahušťovadel.

Práce bude rozdělena na dvě hlavní části: teoretická a praktická. V teoretické části bude zpracována literární rešerše, tzn. všech dotčených technologií v souvislosti na dané téma. Dále bude popsáno pět hlavních typů vybraných zahušťovadel a jejich chemické složení, jedná se o hydrokoloidní polymerové přísady, které se používají v technologické praxi, jedná se o karboxymethylcelulóza (CMC), hydroxyethylcelulóza (HEC), polyethylenoxid (PEO), guarová guma (GG) a kyselina hyaluronová (HA). Dalším hlavním tématem teoretické části je kapitola reologie, v které budou stručně a v přehledně popsané základní typy reologického chování koloidních disperzí, reologické modely a principy lineární viskoelasticity.

V druhé části, tedy v praktické, bude provedeno experimentální měření tokových křivek vybraných tří typů zahušťovadel karboxymethylcelulózy, guarové gumy a kyseliny hyaluronové. Měření je provedeno ve třech různých teplotách 25°C, 30°C a 35°C dle zadání této práce. Ale u kyseliny hyaluronové je měření provedeno jen při teplotě 25°C.

V praktické části, která je zaměřena na studium reologických vlastností roztoků kyseliny hyaluronové (hyaluronát sodný). Pomocí fyzikálně chemických metod lze sledovat chování hyaluronových roztoků v závislosti na koncentraci. Na základě získaných dat z viskozimetrického měření byla určena hodnota limitního viskozitního čísla, která je důležitá pro pochopení chování polymerního klubka a jeho konformačních změn.

Dalším cílem této práce bylo u vybraných druhů zahušťovadel naměřit reologické vlastnosti a vyhodnotit nejvhodnější reologický model.

Reologické chování tekutých materiálů hraje důležitou roli v řadě technologických operací. Využívá se v mnoha oborech, v potravinářství, v kosmetice, také ve farmacii.

Reologická charakterizace polysacharidových zahušťovadel. Známa přírodní zahušťovadla z potravinářských biopolymerů si vždy získala významně rostoucí pozornost, zejména v potravinářských oblastech, kde je vysoce žádoucí požitelná bezpečnost zahušťovadel. Polysacharidy se běžně používají v zahušťovacích tekutinách, což mají vynikající schopnost a vysokou úroveň smykové charakteristiky, které mají nezbytné reologické vlastnosti ke zvětšení objemu textury na vyžádání objemu a stabilita tekutin.

U třech vybraných vzorků byla stanovena viskozita a smykové napětí v závislosti na smykové rychlosti deformace. Pomoci Herschel – Bulkley modelu byli sestaveny tokové a viskozitní křivky pro jednotlivé vzorky. Pomoci tohoto modelu bylo zjištěno, o jaký druh tekutin se jednalo.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 REOLOGIE POTRAVIN

Reologie potravin

Je studie o reologických vlastnostech potravin, tím je myšleno stanovení toku a konzistence potravin za vhodných stanovených podmínek. Je důležitá při kontrole kvality při výrobě a zpracování potravinářských výrobků, u kterých hrají reologické vlastnosti významnou roli, jako jsou pokrmové tuky, mléčné výrobky, škroby, masné výrobky, ovocné šťávy, kečupy a atd. k tomu účelu se používají různá zahušňovací aditiva, nejčastěji na bázi derivátů přírodní celulózy např. karboxymethylcelulóza (CMC), hydroxyethylcelulóza (HEC), guarová guma (GG) a kyselina hyaluronová (HA), které zvyšují viskozitu disperzního prostředí a tím omezují sedimentaci dřeně. Texturu finálních výrobků ovlivňují i suroviny. Znalost reologických vlastností zmíněných potravinářských přísad, je nezbytná, protože i velmi malé přísady těchto látek výrazným způsobem ovlivňují jejich užité hodnoty a standardní kvality výrobků [1,2].

1.1 Reologie

Reologie pochází z řeckého slova „rheos“ (proudící, tekoucí) a „logie“ (studie), je to nauka o deformaci a o toku hmoty, a to v kapalném a v pevném stavu, které vznikají vlivem vnějšího mechanického namáhání, tedy pokud na materiál působí nějaká určitá síla, dochází k jeho deformaci. Když se deformace zvětšuje s dobou působení síly, dochází k rozpouštění materiálu. Je to tedy věda zabývající se vztahy mezi napětím, deformací a rychlostí deformace pro jednotlivé druhy látek [3,4,5].

Při zpracování potravin se setkáváme s důležitým parametrem, to je viskozita. Viskozita je základní fyzikální veličina charakterizující tokové chování hmoty a je definována jako odpor prostředí vůči toku. Viskozita udává poměr mezi působící silou (smykovým napětím neboli tečným) a rychlostí změny deformace tzv. smykovou rychlostí. Viskozita popisuje, jak velké má kapalina vnitřní tření. Tedy materiály s nízkou viskozitou tečou rychleji, s vysokou naopak pomaleji. Kromě toho, že materiály tečou, tak mohou také pružit a do určité síly odvolávat mez toku, pak teprve začít téct, dále mohou klouzat podél stěny potrubí atd. Abychom mohli předpovědět a správně popsat reologické chování daného materiálu v běžném životě a v technologických procesech, je nezbytné provádět reologická měření přesně geometricky vymezenými senzory s precizním stanovením působící síly a vyvolané deformace [6]. Viskozita je závislá na teplotě, s rostoucí teplotou se viskozita snižuje, čímž se naopak zvyšuje převrácená hodnota viskozity (tekutost). Na viskozitu má také vliv i

hodnota pH [7]. Matematickým vyjádřením tokových vlastností tekutin jsou reologické stavové rovnice, které vyjadřují vztah mezi deformačním smykovým napětím a deformací tekutiny se nazývá reologický model chování kapalin. Jejich grafickou podobou jsou tokové křivky [8]. Podle způsobu měření můžeme rozlišovat viskozitu na dynamickou a kinematickou, které jsou vzájemně závislé. Platí mezi nimi přímá úměra, koeficientem úměrnosti je hustota látky. Dynamickou a kinematickou viskozitu lze určit měřením pomocí viskozimetrů, pro většinu tekutin lze hodnotu viskozity v závislosti na teplotě a tlaku zjistit v odborné literatuře [9].

Dělení kapalin

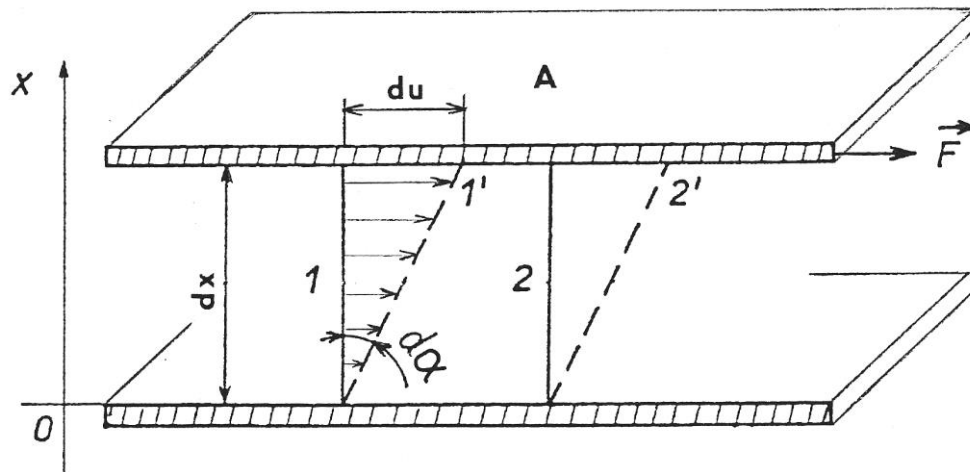
Podle chování kapalin při mechanickém namáhání lze látky rozdělit do dvou hlavních skupin: Newtonské a ne-Newtonské.

1.1.1 Viskozita Newtonských kapalin

Kapaliny, které se řídí Newtonovým zákonem viskozity, se označují jako Newtonské a jsou to zpravidla nízkomolekulární látky. Mezi Newtonské tekutiny patří všechny páry i plyny a mnoho běžných tekutin. Viskozita těchto kapalin není závislá na čase ani na smykové rychlosti. V případě ideálně viskózního materiálu platí pro Newtonův zákon:

$$\tau = \eta \cdot \frac{du}{dx} = \eta \cdot \gamma,$$

kde τ je tečné napětí η je dynamická viskozita, která charakterizuje vnitřní tření Newtonské kapaliny, du je vzájemná rychlost pohybu smykových rovin, které jsou od sebe vzdálené o dx a γ je gradient rychlosti (rychlost smyku, rychlost deformace), který charakterizuje tvarové změny v proudící tekutině. Newtonův zákon je zobrazen na obr.1, kde je mezi deskami umístěná látka. Dolní deska je stacionární, horní deska o ploše A se pohybuje rychlostí u_0 , která je vyvolána smykovou silou \vec{F} působící v rovině desky.



Obrázek 1 Rychlostní profil toku v kapalině mezi nepohyblivou a pohybující se deskou [8]

Smykové napětí vyjadřuje odpor materiálu vůči deformaci:

$$\tau = \frac{F}{A} [\text{Pa}]$$

Smykovou deformaci lze vyjádřit relativním posunutím mezi dvěma rovnoběžnými deskami [10]:

$$\gamma = \frac{u}{x} [\text{s}^{-1}]$$

Newtonské chování kapalin, tzn. lineární odezva na vložené smykové napětí, je tedy poměr smykového napětí (tečné) k rychlosti smykové deformace konstanty, která se nazývá dynamická viskozita:

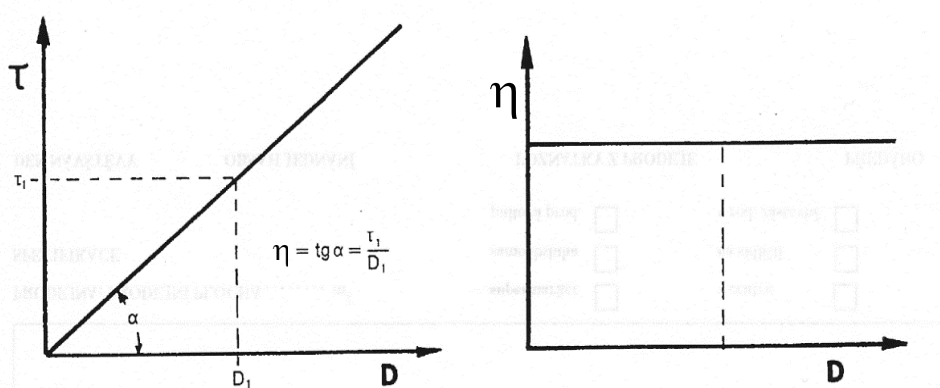
$$\eta = \frac{\tau}{\gamma}$$

Kdy η je dynamická viskozita [Pa.s], τ je smyková (tečné) napětí [Pa] a γ je smyková rychlost [s^{-1}].

Dynamická viskozita Newtonské kapaliny je látkovou charakteristikou, jejíž hodnota závisí na tlaku a teplotě, která s rostoucí teplotou klesá a s rostoucím tlakem roste. Jednotka dynamické viskozity je [Pa . s = kg/m . s]. Převratná hodnota dynamické viskozity se nazývá fluidita (tekutost) $\varphi = 1/\eta$. Podíl dynamické viskozity a hustoty kapaliny se nazývá kinematická viskozita.

$$v = \frac{\eta}{\rho} [\text{m}^2/\text{s}]$$

Viskozita Newtonské kapaliny nezávisí na vazkém napětí a její deformace je nevratná a trvalá. Vložená energie do systému se v něm ztrácí a převáří se na teplo. Tento typ deformace je popisován jako viskózní deformace. Reologickým modelem vystihujícím Newtonské chování je píst charakterizovaný viskozitou. Graficky lze Newtonské kapaliny vyjádřit pomocí tokové křivky, kdy platí $\eta = \text{tg } \alpha$ [11,12]. Průběh těchto kapalin je lineární a narůstá pod úhlem α nebo pomocí viskozitní křivky, která znázorňuje konstantní hodnotu viskozity nezávislou na aplikované smykové rychlosti, jejich toková křivka je znázorněna na obr.2 [9].



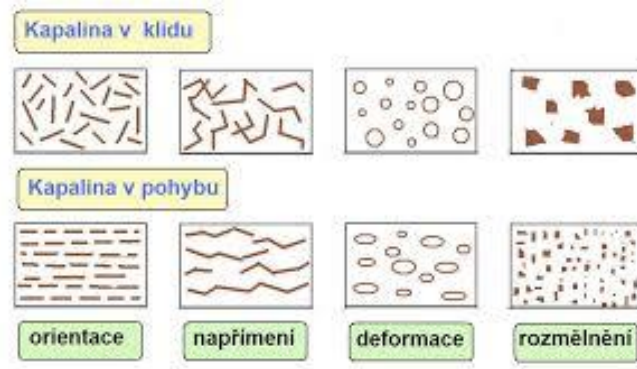
Obrázek 2 Toková a viskozitní křivka Newtonské kapaliny [8]

1.1.2 Viskozita ne-Newtonských kapalin

Tekutiny, jejichž reologické chování nelze popsat Newtonovým zákonem, nazýváme ne-Newtonskými tekutinami, tzn., že při vloženém tečném napětí není žádná lineární odezva smykové rychlosti. Běžně patrné je to např. u různých koloidních a disperzních systémů (lyofilní suspenze, emulze, polymerní roztoky). Pro ne-Newtonské tekutiny platí analogická rovnice:

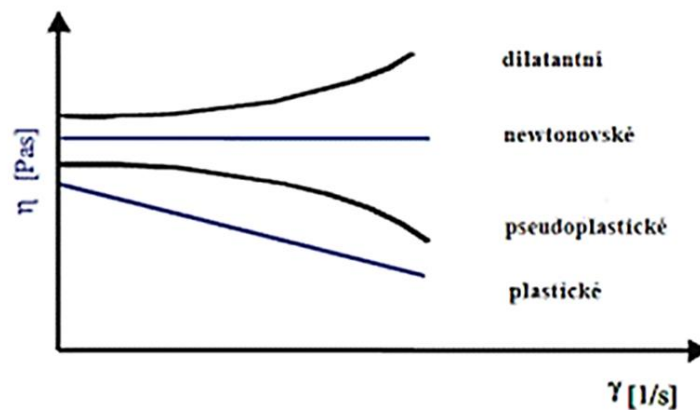
$$\tau = \eta \cdot \gamma,$$

kde η je tzv. zdánlivá dynamická viskozita, která není konstantní a závisí na rychlosti deformace nebo tečném napětí. Tokové chování ne-Newtonských tekutin se popisuje pomocí reologických křivek za dané teploty. Ne-Newtonské kapaliny lze plně charakterizovat tokovými křivkami, což jsou v závislosti $\tau = f(\gamma), \eta = f(\gamma), \eta = f(\tau)$. Tyto uvedené křivky se získávají měřením tečných napětí při určitých hodnotách smykových rychlostí, a proto poměr těchto hodnot je nazýván jako zdánlivá viskozita. Některé příčiny jsou schematicky znázorněny na obr.3 [10, 12].



Obrázek 3 Vliv toku na uspořádání částic v ne-Newtonské kapalině [8]

Rozdíl v chování tekutin mezi Newtonským a ne-Newtonským kapalinami lze znázornit pomocí závislosti smykového napětí na smykové rychlosti (viz obr.4).



Obrázek 4 Newtonské a ne-Newtonské kapaliny [52]

Ne-Newtonské kapaliny se dle tokového chování dělí na:

- a) Pseudoplastické kapaliny – s rostoucím gradientem rychlosti se viskozita zmenšuje. Působením zvyšujícího se smykového napětí může docházet k reorganizaci částic uvnitř této kapaliny, aby se tok kapaliny usadnil. Po odeznění smykového napětí se kapalina vrací do původního stavu a viskozita opět naroste na původní hodnotu (tzn. reverzibilní jev). Jedna se zejména o taveniny polymeru a roztoky mýdel, detergentů a kečupy [13].

- b) Dilatantní – s rostoucím gradientem rychlosti viskozita roste. Toto chování je poměrně řídké. Příkladem těchto látek jsou vysoce koncentrované suspenze (škrob ve vodě, kaolin, PVC). Jde o jev reverzibilní stejně jako u pseudoplastických kapalin. K vyjádření průběhu tokových křivek pseudoplastických a dilatantních kapalin se používá tento vztah:

$$\gamma = K \cdot \dot{\tau}^n,$$

$n < 1$ pro pseudoplasticitu a $n > 1$ pro dilataci, kde K, n jsou empirické látkové parametry charakterizující vlastnosti toku ne-Newtonské kapaliny, závisí na teplotě. Parametr K se nazývá součinitel (koeficient) konzistence a parametr n je index toku.

- c) Binghamské – tj. kapaliny s plastickou složkou deformace. Vykazují mez toku (kluzu) τ_k , kdy, u nichž dochází k toku až po překročení určitého prahového smykového napětí. Patří sem např. koncentrované průmyslové a odpadní kaly, kašovitě suspenze křídly a vápna, čokoláda, jogurty, majonézy, emulgované tuky a zubní pasta. Pro tyto kapaliny platí:

$$\tau - \tau_k = \eta_0 \dot{\gamma}$$

- d) Tixotropní – zdánlivá viskozita klesá s prodlužující se dobou působení napětí. Patří sem především rtěnky, barvy a laky.
- e) Reopektické – zdánlivá viskozita roste s časem během smykového namáhání. Řadí se mezi ně např. suspenze sádry ve vodě nebo bentonitové roztoky.
- f) Cassonovy plastické kapaliny – tato skupina ne-Newtonských kapalin popisuje stále chování smykového napětí a spádu, který se používá především pro popis chování u různých biologických materiálů (např. krev), u jogurt a u některých suspenzních kapalin s obsahem částic [12,13].

1.2 Lineární viskoelasticita

Viskoelasticita se definuje jako vlastnost těles či materiálů, vykazují při toku jak elastickou, tak i viskózní složku deformace. To znamená, že tyto látky se mohou chovat za určitých okolností jako vazké kapaliny a za jiných jako pružná tělesa. Prakticky je velmi důležité, že viskoelasticita se uplatňuje pouze při dynamickém zatěžování. Viskoelastické materiály i tělesa v ustálených stavech, tj. při statickém zatěžování se mohou chovat elasticky. Také platí, že reálná tělesa se při dynamickém namáhání chovají více nebo méně viskoelasticky [14].

K charakterizaci viskoelastické látky je nutno kromě tokové křivky určit ještě další parametry např. paměťový a ztrátový modul, modul pružnosti a relaxační čas. Mezi tyto látky patří micelární roztoky tenzidů, koncentrované roztoky, polymery, gely a koncentrované emulze vody / oleje [15].

Polymerní i ostatní materiály se chovají viskoelasticky, pohybují se pod vlivem mechanického namáhání, reagují současně jako elastické (pružné) hookovské látky i jako viskózní Newtonské kapaliny. Viskoelastické látky mohou reagovat na deformaci vždy s určitým zpožděním. Na základě teorie lineární viskoelasticity lze popsat chování polymerních materiálů pomocí časových a teplotních závislostí napětí a deformace. Pro stanovení viskoelastické odezvy polymerního materiálu při konstantní teplotě jej můžeme rozlišit na dva základní typy experimentů:

- relaxace – změna napětí v polymeru s časem při konstantní deformaci a teplotě

$$\tau(t) = E(t) \cdot \varepsilon$$

Kde E je relaxační modul polymeru a ε je relativní deformace.

- kríp (neboli tečení) – změna deformace polymeru v čase při konstantním napětí a teplotě [16,17]

$$\varepsilon(t) = D(t) \cdot \tau$$

Rozdíl deformačního chování mezi elastickými, viskózními a viskoelastickými materiály je dobře znatelný při frekvenčním měření nebo při časovém měření. Pro každý materiál lze charakterizovat relaxační čas, pokud je doba, kdy aplikujeme napětí kratší než relaxační čas, tak se chová jako pevná látka a pokud je doba měření větší než relaxační čas, tak se materiál

chová jako viskózní kapalina. Poměr charakteristické doby relaxace k době pozorování materiálu se nazývá Debořino číslo (De):

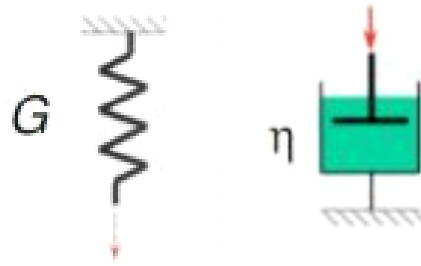
$$De = \frac{\lambda}{\theta}$$

Pokud je $De \gg 1$, tak se viskoelastické materiály chovají jako elastická tělesa, naopak pokud je $De \ll 1$, chovají se jako vazké kapaliny. Předpoklad lineární viskoelasticity může být splněn pro dostatečně malé deformace během procesu, kdy trvání procesu nepřesahuje materiálový čas daného materiálu [18,19].

1.3 Reologické modely

Reálné tělesa mohou vykazovat komplikované viskoelastické vlastnosti. Pro jejich pochopení lze uvážit kombinace elasticity a toku a znázorňovat takové kombinace pomocí reologických modelů. Mezi hlavní prvky reologických modelů patří ocelová (spirálová) pružina, tj. symbolem hookovské elasticity a při malých deformacích se taková tělesa řídí podle Hookova zákona, která je vyjádřena vztahem: $\sigma = G\gamma$ (při smyku je rovnováha mezi napětím a deformací). Dalším prvkem je píst (tj. válcová nádoba naplněna kapalinou o viskozitě η , ve které se pohybuje tyčinka zakončená kuličkou) a jejichž pohyb se řídí rovnicí podle Newtonova zákona: $\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma}$ (při ustáleném toku je smyková rychlost $\dot{\gamma}$ úměrná smykovému napětí σ , s viskozitou jako konstantou úměrnosti).

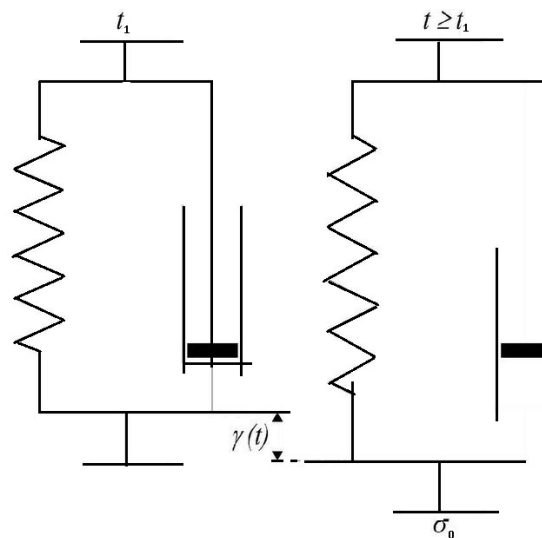
Reologický model, který je vytvořený paralelním spojením hookovského modelu a Newtonovské látky se nazývá Kelvinův (Voigtův), sériové spojení elastického a viskózního tělesa se model nazývá Maxwellův. Na obě tělesa působí shodná síla a celková deformace je rovna součtu deformací obou těles. Sériovým spojením prvku Kelvinova a Maxwellova se model nazývá Tucketův. Tím udává, že čím je větší počet prvků v modelu, tím lépe model vystihuje reologické chování reálného tělesa [20,21].



Obrázek 5 Reologické modely pro elastickou a viskózní látku [21]

1.3.1 Kelvinův model

Kelvinův model, také nazýván Voigtův model, je viskoelastický materiál, je paralelním spojením pístu a pružiny, zobrazeno na Obr.6, kdy přechod pružiny z nedeformovaného stavu do deformovaného je brzděn pístem (tento materiál se deformuje vratně, ale ne okamžitě). Platí, že brzděná konformační elasticita je u polymeru nejvýznamnější deformační děj.



Obrázek 6 Kelvinův model [17]

Vystihuje časové chování materiálu na působení konstantního napětí – kríp. Pro toto uspořádání je typické, že deformace obou prvku γ je stejná a napětí σ se sčítají v pružině (spring – index s) a pístu (dashpot – index d):

$$\gamma = \gamma_s = \gamma_d, \quad \sigma = \sigma_s + \sigma_d = G \cdot \gamma + \eta \cdot \dot{\gamma}$$

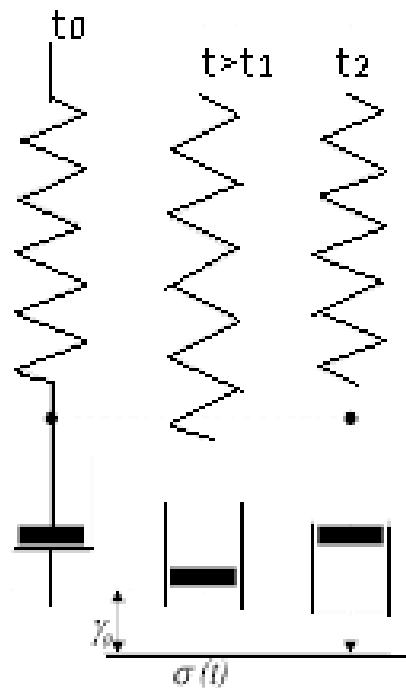
Diferenciální rovnice tohoto modelu má tvar:

$$G \cdot \gamma + \eta \cdot \frac{d\gamma}{dt} = \sigma,$$

kde $\tau = \frac{\eta}{G}$ je retardační čas [17].

1.3.2 Maxwellův model

Relaxaci lineárního polymeru lze popsat pomocí Maxwellova mechanického modelu znázorněného na Obr.7. Tento model je sériovým spojením pístu (viskózní prvek) a pružiny (elastický prvek), které jsou ocelové s modulem pružnosti E . Maxwellův model může popsat případ toku komplikovaného elasticitou.



Obrázek 7 Maxwellův model [17]

Před zatížením (čas t_0) jsou oba prvky nedeformovány – v klidu. V čase t_1 , kdy je model skokově zdeformován (zatížen), pružina reaguje okamžitě a natáhne se až do rovnovážného stavu, kde setrvává a současně se začne píst pohybovat. Po určité době oba modely vykazují

stejnou deformaci úměrnou zatížení. Po uvolnění zatížení t_2 se pružina vrací okamžitě do původního stavu a píst zůstává zdeformovaný. Takže po deformačním cyklu zůstává lineární polymer částečně zdeformován. Míra nedeformovaného stavu závisí na elastické části, zatímco nevratná deformace je úměrná viskózní části viskoelastického materiálu. Pro toto uspořádání je typické, že napětí obou prvků je stejná σ a deformace γ v pružině a pístu se sčítají:

$$\sigma = \sigma_s = \sigma_d, \gamma = \gamma_s + \gamma_d$$

Po dosazení:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{\dot{\sigma}_s}{G} + \frac{\sigma_d}{\eta} = \gamma = \frac{\dot{\sigma}_s}{G} + \frac{\sigma_d}{\eta}$$

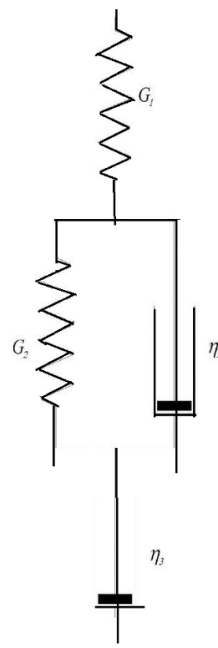
Vystihuje časové chování materiálu na působení vložené konstantní deformace. Napětí v těchto materiálech je vnitřně vyrovnáváno v závislosti na čase – relaxace napětí. Takže po zavedení viskoelastické veličiny – relaxačního času $\lambda = \eta/G$ (je poměr viskozity a modulu pružnosti ve smyku) můžeme získat diferenciální rovnici, která je vyjádřena deformací tohoto modelu:

$$\frac{d\gamma}{dt} G = \frac{d\tau}{dt} + \frac{\tau}{\lambda}$$

Po úpravě dostaneme: $\sigma + \lambda\dot{\sigma} = \eta\dot{\gamma}$ [17].

1.3.3 Tucketův model

Tucketův model je tvořen sériovým spojením Kelvinova a Maxwellova modelu. Používá se pro popis deformačního chování lineárního amorfního polymerního materiálu, který se určuje třemi parametry: pružina udává okamžitou deformaci válečných úhlů, vazeb a mezimolekulových vzdáleností, zpožděnou elastickou deformaci polymerních klubek popisuje Kelvinův model a píst koresponduje s nevratným přesunem klub (tok) [17].



Obrázek 8 Tucketův model [17]

1.3.4 Herschel – Bulkley model

Model Herschel – Bulkley aplikuje se na kapaliny s nelineárním chováním a na mez toku. Je považován za přesný model, protože jeho rovnice má tři nastavitelné parametry k poskytování dat. Herschel – Bulkleyho reologický model je vyjádřen rovnicí:

$$\tau = \tau_0 + k \cdot \dot{\gamma}^n,$$

kde τ je smykové napětí (Pa), τ_0 je mez toku (Pa), k je koeficient konzistence ($\text{Pa}\cdot\text{s}^n$), n je index toku a $\dot{\gamma}$ je smyková rychlost (s^{-1}).

Parametr koeficient konzistence k poskytuje představu o viskozitě kapaliny. Nicméně, aby však bylo možné porovnávat hodnoty k pro různé kapaliny, měly by mít podobný index chování toku n . Když je index chování toku blízko 1, chování kapaliny má tendenci přecházet ze smykového ředění do smykové zahušťovací kapaliny. Naopak když je index toku n nad 1, kapalina pak působí jako smyková zahušťovací kapalina. Reologická konstanta n představuje odchylku od lineárního chování Newtonských kapalin. Jedná-li se o dilatantní chování kapalin platí $n > 1$, je-li chování pseudoplastické $n < 1$ a pro Newtonské chování kapalin $n = 1$ [72]

1.4 Měření viskozity

K charakterizaci reologického chování ne-Newtonských látek je nutno určit závislost smykových napětí na smykové rychlosti, nazývané toková křivka (neboli reogram). Zjišťováním tokových vlastností ne-Newtonských látek se zabývá reometrie. K měření viskozity se nejčastěji v praxi používají různé druhy viskozimetru. Každý jiný typ viskozimetru je vhodný pro měření v různých oblastech smykových rychlostí. Obecně platí, že pro měření při nízkých rychlostech smykových deformací (10^{-2} - 10^2 s⁻¹) se používají rotační viskozimetry a pro měření v oblasti vysokých smykových rychlostí (10 - 10^3 s⁻¹) kapilární viskozimetr. Dále mezi nejznámější patří pádový (tělískový) viskozimetr [22,15].

1.4.1 Rotační viskozimetr

Pro reometrii ne-Newtonských látek se nejčastěji užívají rotační reometry s definovanou geometrií toku a laminárního proudění. Rotační viskozimetry se skládají ze dvou válců nebo kužele a desky, z nichž jeden se otáčí konstantní úhlovou rychlostí. Vnitřním třením kapaliny je otáčivý moment přenášen na druhý válec, který je zavěšený na torzním vlákně. Měříme úhel pootočení válce od původní polohy, který je úměrný úhlové rychlosti vnějšího válce ω a viskozitě kapaliny ve chvíli kdy ustane rovnováha:

$$\varphi = k \eta \omega$$

kde φ je úhel pootočení válce, k je konstanta přístroje, ω je úhlová rychlost vnějšího válce a η je viskozita kapaliny.

Viskozimetry jsou vhodné ke studiu i k měření ne-Newtonských kapalin, protože umožňují měřit úhel pootočení (úměrné napětí) v závislosti na rychlosti otáčení (úměrná rychlost deformace) [4].

Typ válce-válce

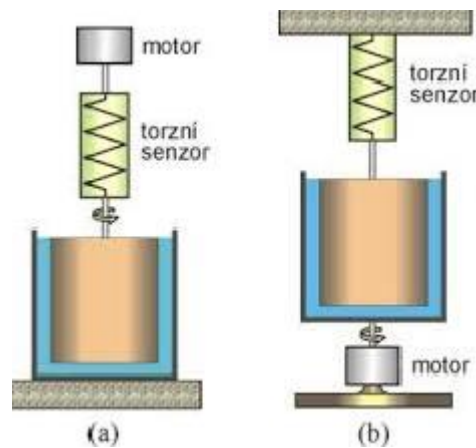
Toto geometrické uspořádání je vhodné pro nízkoviskózní látky. Měříme torzní sílu, kterou působí kapalina, která rotuje uvnitř válce. Rychlost smykové deformace se u tohoto typu viskozimetru mění s poloměrem válce r :

$$\gamma = r \frac{d\omega}{dr}$$

Smykové napětí vyjadřuje vztahem:

$$\tau = \frac{M}{2\pi r^2}$$

Kde M je točivý moment, ω je úhlová rychlost na poloměru r [22,23].



Obrázek 9 Rotační viskozimetr deska-deska a) Systém Couett s otáčivým vnitřním válcem, b) Systém Searle s otáčivým vnějším válcem [23]

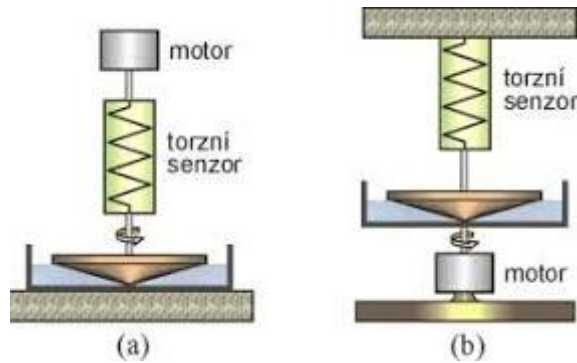
Typ kužel-deska

Výhodou tohoto uspořádání rotačního reometru typu kužel-deska je, že tokové podmínky jsou přesně definovány. Měřený materiál je umístěn mezi kuželem a deskou. Popularita je zajišťována hlavně, pokud je úhel mezi kuželem a deskou malý, podle níž je napětí a rychlost smykové deformace v celém objemu vzorku konstantní, nezávisle na pozici mezi kuželem a deskou.

$$\gamma = \frac{\Omega r - 0}{r\alpha} = \frac{\omega}{r}$$

$$\tau = \frac{3M}{2\pi R^2}$$

Deska je stacionární a kužel s poloměrem R rotuje kolem své osy konstantní úhlovou rychlostí Ω [22,23].



Obrázek 10 Rotační viskozimetr kužel-deska a) Systém Couett s otáčivým kuželem, b) Systém Searle s otáčivou deskou [23]

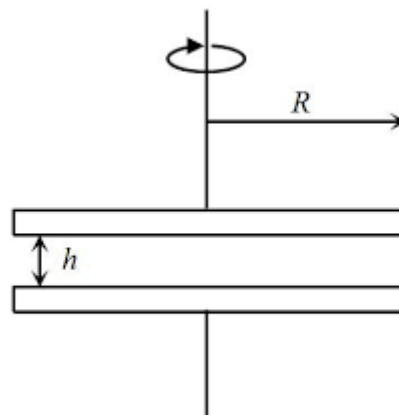
Typ deska-deska

Hlavní rozdíl v geometrickém uspořádání rotačního viskozimetru deska-deska oproti viskozimetru typu kužel-deska je, že rychlost smykové deformace je závislá na vzdálenosti mezi deskami h :

$$\gamma = \frac{\omega R}{h}$$

Spodní deska je stacionární a horní deska při měření osciluje. Smykové napětí lze získat z měřené veličiny – kroutícího momentu [22]:

$$\tau = \frac{2M}{\pi R^3}$$



Obrázek 11 Rotační viskozimetr deska-deska [22]

1.4.2 Kapilární (průtokový) viskozimetr

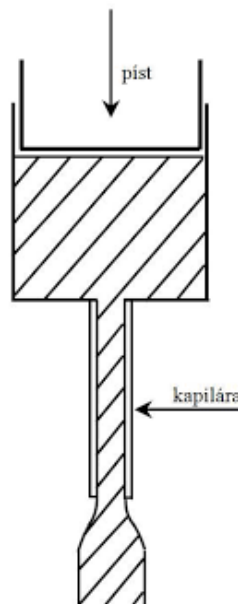
Nejvyžívanějším typem kapilárního viskozimetru je zařízení pro měření indexu toku taveniny (ITT). ITT udává množství taveniny protékající kapilárou o přesně definovaném průřezu a délce za přesný čas a přesně definované teplotě a zařízení. Jedná se o normovanou zkoušku zpracovatelnosti tavenin polymerních materiálů. Hodnotu najdeme v materiálovém listu u výrobce polymerních granulátů. Hodnota ITT je pouze orientační, na tokové křivce představuje pouze jeden bod.

Rychlost smykové deformace a smykového napětí lze pro Newtonské materiály vyjádřit vztahy:

$$\gamma = \frac{dv}{dr} = \frac{4\dot{Q}}{\pi R^3}$$

$$\tau = \frac{\Delta p R}{2L}$$

Kde Δp je tlakový spád v kapiláře, \dot{Q} je objemový průtok v kapiláře, L je délka kapiláry a R je poloměr kapiláry [22].



Obrázek 12 Kapilární (průtokový) viskozimetr [22]

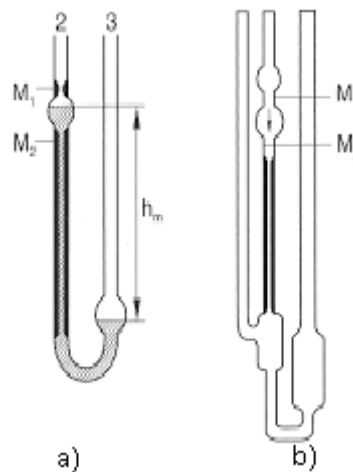
Měření viskozity pro ideálně viskózní (Newtonské) kapaliny pomocí kapilárního reometru je založeno na Poisseuilově rovnici pro laminární tok kapaliny z kolmé trubice kruhového průřezu vlastní hmotností (o poloměru R a délce L):

$$\eta = \frac{\pi \cdot R^4 \cdot \Delta p \cdot \tau}{8 \dot{Q} \cdot L}$$

Kde Δp je rozdíl tlaku, daný hydrostatickým tlakem kapaliny ve svislé kapiláře, který je úměrný hustotě kapaliny, Q objem kapaliny, který proteče kapilárou za určitý čas τ .

Nejčastějšími typy tohoto viskozimetru je Ubbelohdeův a Ostwaldův viskozimetr. Tyto viskozimetry patří mezi skleněné kapilární reometry, které se liší svou složitostí, tokovým polem a možnostmi korigovat tokové poruchy. Používají se ke stanovení dynamické i kinematické viskozity.

Kapilární viskozimetry jsou přesné (0,01 – 0,1 %), a proto není vhodné, aby byli použity pro ne-Newtonské kapaliny, neboť rychlostní gradient není konstantní (roste se vzdáleností od osy kapiláry) [22,23,24].



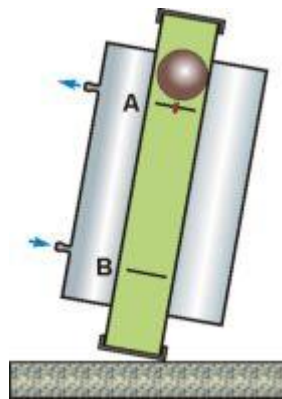
Obrázek 13 Skleněné kapilární viskozimetry a) Ostwaldův viskozimetr, b) Ubbelohdeho viskozimetr [24]

1.4.3 Pádový tělískový viskozimetr

Známý také jako kuličkový viskozimetr. Do této skupiny také řadíme Stokesův a Hopplerův viskozimetr. Stokesův viskozimetr je založen na měření rychlosti volného pádu kuličky v kapalině. Měříme srovnávacím způsobem:

$$\frac{\eta}{\eta_{ref}} = \frac{u_{ref}}{u} \cdot \frac{(\rho_k - \rho)}{(\rho_k - \rho_{ref})} = \frac{\tau}{\dot{\tau}} \cdot \frac{(\rho_k - \rho)}{(\rho_k - \rho_{ref})}$$

Kde ρ_k je hustota kuličky, ρ a ρ_{ref} je měřená hustota a srovnávací kapaliny, u a u_{ref} je rychlost pádu kuličky, τ a τ_{ref} je doba průchodu kuličky mezi dvěma ryskami. Tento typ viskozimetru může být použit jen pro průhledné Newtonské kapaliny [23].



Obrázek 14 Hopplerův viskozimetr [23]

1.5 Reologické chování koloidních disperzí

Reologie je vědní obor, který se zabývá chováním hmotných těles, které se deformují pod vlivem namáhání. Reologické chování koloidně disperzních soustav je ovlivňováno: viskozitou disperzního prostředí, tvarem, velikostí a koncentrací částic, a dále interakcemi částice-částice a částice-disperzního prostředí.

Reologie se dělí na tři typy chování hmot:

1. Viskózní chování – deformace zůstává zachována (nevratná deformace) po odstranění vnějšího namáhání

2. Elastické chování – deformace vymizí (hmota se navrací do původního stavu) po odstranění vnějšího namáhání
3. Viskoelastické chování – odezva působení hmoty na vnější síly závisí na době působení [25].

Nejnámější styl chování těles pod vlivem deformujícího namáhání představuje viskoelastické chování např. u viskoelastických kapalin, které pod vlivem tohoto namáhání tečou, a proto se kvantitativně jejich chování označuje jako vnitřní tření neboli viskozita, která se rovněž používá pro popis chování koloidních disperzí soustav s kapalným disperzním prostředím [4]. Tato viskozita udává poměr mezi tečným napětím a změnou rychlosti v závislosti na vzdálenosti mezi sousedními vrstvami při proudění reálné kapaliny, dále závisí na přitažlivých silách mezi částicemi. Kapaliny, které mají větší přitažlivou sílu mají větší viskozitu tzn. větší brzdění pohybu kapalin nebo těles v kapalině, takže se jedná o tzv. vnitřní tření v kapalinách [26].

Viskozita tělesných tekutin – pohyb tekutin působením sil se nazývá proudění a při tomto jevu dochází k přeskupování molekul tekutin ve směru proudění. Každá pohybující se částice má svůj směr a rychlost, která je schopna v závislosti na čase a místě se měnit. Proudění těchto tekutin můžeme rozlišit na:

Laminární proudění – při malých rychlostech pohybu částic tekutin a při vyšších intenzitách mezimolekulových přitažlivých sil se směr pohybu částic příliš nemění a tekutina se pak pohybuje ve vrstvách.

Turbulentní proudění – při vyšší rychlosti pohybu částic a současně při slabší intenzitě mezimolekulových přitažlivých sil se směr pohybu částic tekutin mění a při proudění kapaliny vznikají víry.

Hlavní popis viskózního chování tekutin se řídí pomocí Newtonovým zákonem viskózního toku:

$$F = -\eta \cdot S \cdot \frac{dv}{dx}$$

Kde F je síla, η je dynamický viskozitní koeficient [Pa.s], S je plocha vrstvy, a dv/dx je gradient rychlosti. Při laminárním toku tekutiny v trubici se vrstvy tekutiny pohybují rychleji ke středu trubice [25].

1.6 Viskozita disperzních soustav

Disperzní soustava (disperze) je soustava obsahující dvě fáze (složky), přičemž jedna fáze je rozptýlena ve druhé. Představují rozptýlenou fázi, která je označována jako disperzní podíl (částice, rozpuštěná látka) a disperzní prostředí (rozpuštědlo).

Abychom vyjádřili zvýšení viskozity disperzního systému oproti kapalnému disperznímu prostředí se využívají tyto veličiny:

- a) Relativní viskozita η_{rel} udává poměr mezi viskozitou zkoumaného disperzního systému η a viskozitou čistého disperzního prostředí η_0 . Relativní viskozita je bezrozměrná veličina a v disperzních systémech je > 1 .

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0}$$

- b) Specifická viskozita (inkrement relativní viskozity) η_{sp} představuje poměrný přírůstek viskozity. Tato veličina je bezrozměrná, která popisuje relativní změnu viskozitního koeficientu roztoku η proti viskozitnímu koeficientu rozpouštědla η_0 . Hodnoty této veličiny nabývají vyšších hodnot jako 0.

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{rel} - 1$$

- c) Redukovaná viskozita η_{red} je poměr specifické viskozity k hmotnostní koncentraci disperzního podílu c (vyjádřené v $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Tato veličina sděluje rozdílnost viskozit disperzního systému od viskozit disperzního prostředí.

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c}$$

- d) Inherentní viskozita η_{inh} je poměr přirozeného logaritmu relativní viskozity k hmotnostní koncentraci disperzního podílu.

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{c}$$

- e) Vnitřní viskozita neboli limitní viskozitní číslo $[\eta]$ je hodnota redukované a inherentní viskozity extrapolovaná na nulovou koncentraci roztoku pro nekonečné zředění [25,69].

$$[\eta] = \lim_{(c \rightarrow 0)} \eta_{red} = \lim_{(c \rightarrow 0)} \eta_{inh}$$

Hodnota limitního viskozitního čísla se vyjadřuje v jednotkách ml/g nebo dl/g. Velikost limitního viskozitního čísla závisí na molekulové hmotnosti, struktuře, konformaci molekul polymeru, na typu použitého rozpouštědla a dále také na teplotě, při které je měření prováděno. Limitní viskozitní číslo je důležitý parametr, který lze získat měřením na kapilárním viskozimetru [71]. Prakticky lze tuto hodnotu získat jako průsečík dvou přímků na ose $y - z$ lineární závislosti redukované viskozity na koncentraci vycházející z Hugginsovy rovnice:

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

kde k_H je Hugginsův koeficient, ten popisuje interakci polymerní molekuly s rozpouštědlem, je závislý na charakteru rozpouštědla, jeho pH, na iontové síle a na molekulové hmotnosti polymeru [71].

Interakce zředěných roztoků jsou závislé na tvaru a velikosti polymerních klubek. Dále také jsou závislé na jejich schopnosti protékat mezi molekulami rozpouštědla.

Viskozita disperzních systémů – tekutiny jako je běžná čistá voda a pravé roztoky prokazují viskozitu nikoliv elasticitu. Tyto typy materiálů se řídí Newtonovým zákonem a označují se jako Newtonské tekutiny. Tekutiny jako emulze, koloidní disperze nebo suspenze prokazují celkové reologické vlastnosti (viskozitu i elasticitu).

Tyto typy materiálu se pak nazývají viskoelastické a označují se za ne-Newtonovské. Ne-Newtonovské chování kapalin platí hlavně pro disperze výrazně asymetrických částic a koncentrované disperze, takže viskozita takových disperzí buď narůstá nebo klesá s rostoucím rychlostním gradientem. Tyto typy chování se můžou vyskytnout během zpracování potravin [25,69].

2 POTRAVINÁŘSKÁ ZAHUŠŤOVADLA

Potravinářské hydrokoloidy publikují původní výzkum základních a aplikovaných aspektů funkčností, vlastností a použití makromolekul v potravinářském průmyslu.

Hydrokoloidy jsou komplexní sloučeniny. Mohou být použity pro zlepšení struktury a konzistence, pro prevenci synereze (tzn. samovolné vytékání kapaliny z gelu, k němuž dochází v důsledku smršťování síťovité struktury při stárnutí gelu), dále pro kontrolu krystalizace, tvorba filmu a fyzickou stabilitu potravin. Mnoho z těchto funkcí je dosaženo v potravinách, aniž by bylo nutné zvyšovat energetický obsah, proto se často používá v dietních potravinách. Hydrokoloidy v této souvislosti zahrnují hydrofilní polymery rostlinného, živočišného, mikrobiálního nebo syntetického původu a proteiny, které obsahují mnoho hydroxylových skupin a mohou tvořit i polyelektrolyty působící samostatně nebo ve směsi s jinými látkami potravin. V současné době jsou používány jako filmotvorné řešení ke kontrole a realizaci chuti, textury a také doby skladovatelnosti potravin, jako např. zahušťovadla [27,28,29].

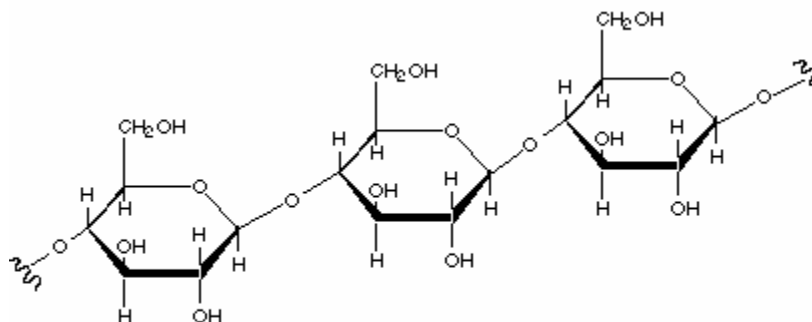
Zahušťovadla

Zahušťovadla jsou potravinářské přídatné látky neboli aditiva. Jsou to chemické látky, které se používají k úpravám fyzikálních vlastností potravin k zachování nebo vylepšení jejich trvanlivosti, vzhledu, konzistenci, vůni, chuti a většinou zvyšují jejich viskozitu. Zahušťovadla se nejčastěji používají v čokoládě, omáčkách, masových výrobcích a k zahušťování různých mléčných výrobků. Přidáním těchto látek typicky vznikají průmyslově zpracované potraviny [30,31]. V průmyslu mezi nejčastěji používaná zahušťovadla patří přírodní modifikované polysacharidy (celulóza) a syntetické polysacharidy [32].

Celulóza

Celulóza je vysokomolekulární látka vyskytující se v přírodě v neomezeném množství, protože celulóza je základní stavební jednotkou rostlinných buněčných stěn a nejvíce rozšířeným biopolymerem na světě, máji schopnost tvořit vynikající vlákno a jedná se tedy o materiál, který je biologický, rozložitelný, levný a obnovitelný. Dalším zdrojem celulózy je dřevo a bavlna. Celulóza je vyrobena z opakujících se jednotek monomerní glukózy, je to sama glukóza, kterou naše tělo potřebuje pro život, ale nemůžeme ji strávit ve formě celulózy, protože celulóza, která je vyrobena z jednoduchého cukru se nazývá polysacharid [33].

Celulóza je homopolymer, který se skládá z D-glukózových jednotek (empirický vzorec $C_6H_{12}O_6$) lineárně spojených v polohách (1→4) - β -glykosidovými vazbami. Tyto molekuly mají schopnost mezi sebou vzájemně interagovat a vytvářet velké agregátní struktury, které se spojí dohromady ve vodíkové vazby.



Obrázek 15 Strukturní vzorec celulózy [70]

Mezi hlavní vlastnosti celulózy patří netoxičita, je pevná, bezbarvá, bez zápachu a jedná se o polymer netavitelný a nerozpustný v běžných rozpouštědlech. Chemickými reakcemi lze z nerozpustné celulózy vytvořit rozpustnou tzv. regenerovanou celulózu. Regenerovaná celulóza má stejné chemické vlastnosti jako přírodní celulóza, ale má odlišnou nadmolekulární stavbu a polymerační stupeň např. papír s malým obsahem křehu (vulkanfibr). Celulóza je využívána hlavně jako stavební materiál ve formě dřeva, ale také jako zdroj celulózových vláken, papíru a lepenky. Její uplatnění je nejen v průmyslu, ale také v řadě domácností [34,35,36].

Chemickou vlastností čisté celulózy je, že je nerozpustná ve studené nebo horké vodě a ani v žádném rozpouštědle, kvůli silné intramolekulární vodíkové vazbě. Celulóza se tedy převádí na deriváty etherů celulózy, které jsou snadně rozpustitelné ve vodě.

Velký význam mají vodorozpustné deriváty celulózy, které mají schopnost se rozpustit nejen ve vodě, ale také i v organických rozpouštědlech, res. v alkalicky vhodných roztocích, které se používají v lepidlech, nebo v emulgačních, stabilizačních, ochranných koloidech, které se používají při výrobě emulzí a latexu. Tyto modifikované deriváty celulózy mají schopnost zvyšovat retenční kapacitu vody a vlastnosti tvorby filmu.

Hlavní výhodou etherů celulózy je, že jsou biokompatibilní a působí jako výborná zahušťovadla, a proto je lze využít ve farmacii, kosmetice a v potravinářském průmyslu.

Dále se používají ke tvorbě hydrofilních gelových systémů. Deriváty celulózy tvoří jednofázové fyzikálně síťované gely, které patří mezi systémy reverzibilní např. některé ethery celulózy, které vznikají cílenou alkylací hydroxyskupin nativní celulózy, tak se stávají rozpustnými. Mezi ně patří sodná sůl karboxymethylcelulóza (NaCMC) a hydroxyethylcelulóza (HEC). Jednotlivé uvedené produkty se liší způsobem alkylace, stupněm polymerizace a substituce, které se projevují v průměrné molekulové hmotnosti (viskozitu) [34,37,38].

Polymer je sloučenina, jejíž velké molekuly jsou vystaveny s mnohonásobným opakujícím se postupným spojením mnoha malých stavebních jednotek, které se nazývají *monomery* [35]. Některé polymery se získávají z přírodních materiálů a poté se chemicky modifikují pro různé aplikace, zatímco jiné se chemicky syntetizují a používají. Existuje velké množství přírodních polymerů. Mezi nejpoužívanějšími jsou např. karboxymethylcelulóza, guarová guma a hydroxyethylcelulóza a syntetické polymery např. polyethylenoxid. Polymery, které jsou dobře rozpustné ve vodě mají širokou škálu průmyslových aplikací, jako je kosmetika, farmaceutika, potraviny atd. Rozpustné polymery jsou látky, které mají schopnost se rozpouštět, dispergovat a nabobtnávat ve vodě, mění tak fyzikální vlastnosti vodných systémů ve formě zahušťování, gelace a stabilizace nebo emulgace. Polymerní řetězce obsahují hydrofilní skupiny (neiontové, aniontové, kationtové nebo amfoterní sloučeniny), které jsou substituenty nebo jsou začleněny do hlavního řetězce [38].

Legislativa přídatných látek – Do průmyslově zpracovaných potravin se z technologického důvodu přidávají látky, které obnovují nebo zvýrazňují barvu potravin, prodlužují trvanlivost potravin, regulují nebo zvyšují kyselost a zahušťovací vlastnosti. Jako přímo použitelný právní předpis se pro potravinářské přídatné látky používá nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1333/2008 o potravinářských přídatných látkách, v platném znění. Nařízením Komise (EU) č. 231/2012, v platném znění, stanoví se specifikace pro potravinářské přídatné látky uvedené v přílohách II a III nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1333/2008 [39].

2.1 Charakteristika vybraných zahušťovadel

2.1.1 Karboxymethylcelulóza (CMC)

Karboxymethylcelulóza nebo celulózová guma je derivát celulózy s karboxymethylovou skupinou ($-\text{CH}_2-\text{COOH}$), vázaný na některé z hydroxylových skupin glukopyranózových monomerů, které tvoří páteř celulózy, používá se jako sodná sůl. Sodná sůl karboxymethylcelulóza (NaCMC) je potravinářská přídatná látka, která je díky svým vlastnostem ve vědeckém světě stále zajímavější, kromě toho, že se do potravin přidává jako zahušťovadlo, tak se přidává i jako emulgátor, stabilizátor, zvlhčovač, proti hrdkující, pěnová, objemová a také jako glazovací látka a používá se k viskozifikaci různých látek potravinářských výrobků, např. u mražených výrobků (včetně zmrzliny), želé, mléčných výrobků, salátových dresinků, dortových směsí atd. Používání těchto látek je zásadní pro průmysl, který musí uspokojovat nepřetržitý a dostatečný přísun potravin velké a rozmanité populaci spotřebitelů. CMC je také suspenzační a vodu zadržující prostředek, protože je fyziologicky inertní a nekalorický, ale i také netoxický a alergenní, a proto je zvláště užitečná v dietních potravinách [40,41].

Nežádoucí účinky při konzumaci vyššího množství potravin obsahující CMC může způsobit zažívací potíže, ale při konzumaci běžného množství nejsou známy. V ČR je používání CMC povoleno v nezbytném množství ke všem potravinám s výjimkou dětské výživy [42].

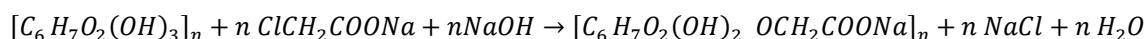
Vlastnosti:

CMC je mírně hygroskopický, bílý, slabě nažloutlý nebo našedlý, vláknitý nebo zrnitý prášek bez chuti a zápachu, má molekulovou hmotnost vyšší než 17 000 (stupeň polymerace přibližně 100), pro stanovení jejího obsahu na bezvodé bázi nejméně 99,5 %, rozhraní pH je v rozmezí 5,0 – 8,5 (1 % koloidní roztok), stupeň substituce je v rozmezí 0,3 – 1,2. CMC je lineární, nerozpustí se v etanolu, ale ve vodě je rozpustní jako derivát přírodní polysacharidové celulózy a ve spojení s vodou získá viskózní koloidní roztok. CMC je biologicky odbouratelná složka buněčných stěn rostlin (popřípadě se celulóza získává přímo z kmenů vláknitého rostlinného materiálu). Ve vodných roztocích představuje komplexní reologický systém, protože může vytvářet agregáty a asociace. Při vyšších koncentracích se rozšířené řetězce CMC začnou překrývat a procházejí procesem navíjení, což může způsobit vytvoření struktury sítě v koncentrovaném režimu. Proto se při vyšších koncentracích stávají interakce polymer-polymer (spletence) hlavním faktorem, který ovlivňuje reologické vlastnosti roztoků CMC. Používá se především kvůli své vysoké viskozitě [43,44].

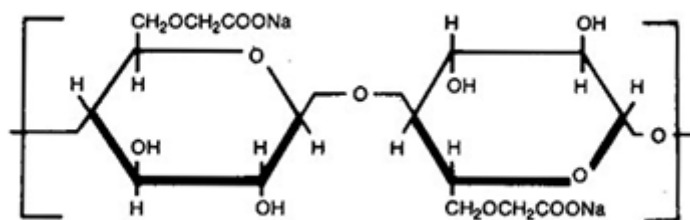
Reologické vlastnosti CMC jsou podobné svou strukturou mnoha dalším vodorozpustným polymerům odvozených od celulózy. Roztoky jsou v toku ne-Newtonske, protože se mění jejich viskozita se změnou smykové rychlosti a není závislá na čase. Viskozita klesá se zvyšující se smykovou rychlostí. Pokud je jedinou působící silou gravitace a povrchové napětí, viskozita se zdá být vysoká. Toto chování se liší od Newtonských kapalin, kde je viskozita nezávislá na smykové rychlosti. CMC se značně používá k úpravě viskozity roztoků, emulzí, disperzí apod. Viskozita roztoků CMC rychle roste s koncentrací a mění se s teplotou (vzrůstá při ochlazení, klesá při zahřívání) [31].

Chemické složení:

Fyzikálně-chemické vlastnosti derivátů celulózy jsou ovlivňovány různými parametry včetně reakčního stupně substituce (záměna), průměrné molekulové hmotnosti a molekulové rozložení hmotnosti. Stupeň substituce sloučeniny derivátu celulózy je definován jako počet hydroxylových skupin reagující na jednu jednotku nehydratované glukózy. CMC (E466) je derivát celulózy, který vzniká působením chlóractanu sodného na celulóze v alkalickém prostředí (NaOH). Pokud reakce probíhá v alkalickém prostředí, může se vynechat oddělená příprava alkaliceleulózy, která vyznívá jako meziproduct a okamžitě reaguje dále:



Názvem CMC se v praxi označuje sodná sůl. Jedná se o druhy, které jsou dobře rozpustné ve směsích vody s etanolem nebo acetonem a také ve vodě, tedy pokud obsah vody neklesne pod 60 %. Roztoky CMC se srážejí s kyselinami, protože volná kyselina je ve vodě nerozpustná [34].



Obrázek 16 Struktura karboxymethylcelulózy [53]

2.1.2 Hydroxyethylcelulóza (HEC)

HEC (2- hydroxyethylcelulóza) je modifikovaný polymer odvozen z přírodních vláken, má hlavní strukturální vzorec $C_2H_6O_2$. Je to neionogenní ether celulózy a jeho roztok je vysoce snášenlivý k přítomnosti organických rozpouštědel, aniontů a kationtů. HEC je biologicky odbouratelný, ekologický a netoxický přírodní produkt.

Využívá se v potravinářském průmyslu dále i v kosmetickém, farmaceutickém, přidává se do stavebního materiálu, nátěrových hmot, ropných polí atd. Slouží i jako zahušťovadlo, emulgátor, retenční a suspenzační činidlo, modifikátor reologie, tvorba filmu, pojivo, stabilizátor, a poskytuje ochranné koloidní účinky. Hraje také hlavní roli v disperzi, emulzi a stabilitě. Povlak má dobré reologické vlastnosti při smykových rychlostech, má dobrou zpracovatelnost a srovnávací výkon [45].

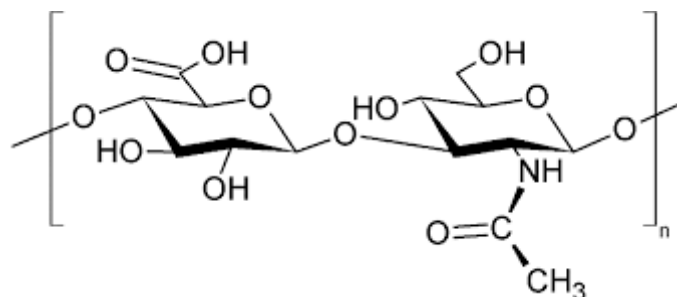
Vlastnosti:

HEC je bílý nebo slabě nažloutlý prášek, hodnota pH je v rozmezí 6,0 – 8,5. Je rozpustný ve studené i teplé vodě. Má schopnost zadržovat vodu, je to vysoce výkonné zahušťovadlo, a kromě toho zvládne i dokonale zajistit vysokou viskozitu. HEC jsou ve skutečnosti stabilizátory vody a pomáhají vytvářet stabilnější emulzi v nestabilním prostředí olej-voda (krém). Základní chemie uvádí, že se emulze olej-voda nemísí.

Při výrobě krému se přidává emulgátor, ale občas samotný emulgátor nevytváří nejstabilnější prostředí a je zapotřebí stabilizátor vody [46]. Výhodou neiontové povahy je, že HEC je velmi stabilní vůči širokému spektru soli, rozpustný a má vysokou odolnost i při vysoké koncentraci solanky [46,47].

Chemické složení:

Pojem hydroxyethylcelulóza se skládá ze dvou základních složek jako je čistá celulóza a hydroxyethylové boční řetězce. Celulózová vlákna reagují s hydroxidem sodným (NaOH) za vzniku alkalické celulózy, jejíž následnou reakcí s ethylenoxidem (C_2H_4O) vzniká hydroxyethylcelulóza. Hydroxyethylové skupiny se připojí k OH skupinám polysacharidové struktury etherovými vazbami. Vysoký stupeň substituce (rozmezí 1,5 – 2,5 z maxima 3) poskytuje hydroxyethylcelulóze vynikající rozpustnost ve vodě a solance. Jelikož HEC je neiontový, není vysrážen ionty tvrdosti a při vysoké slanosti se dobře disperguje [46].



Obrázek 17 Strukturální vzorec HEC [46]

2.1.3 Polyethylenoxid (PEO)

PEO, také se nazývá jako polyethylenglykol (PEG), je komerčně nejvýznamnějším polyetherem. Tento polymer má v porovnání s jinými polymery jednoduchou strukturu a výhodné biologické, chemické a fyzikální vlastnosti. Je to vysokomolekulární polymer s molekulovou hmotností nad 20 000 g/mol, polymer PEG má molekulovou hmotnost do 20 000 g/mol. PEO a PEG s různou molekulovou hmotností mají různé oblasti použití a také různé fyzikální vlastnosti (např. viskozita), ale chemické vlastnosti jsou téměř stejné. Použití tohoto polymeru je velmi různorodé.

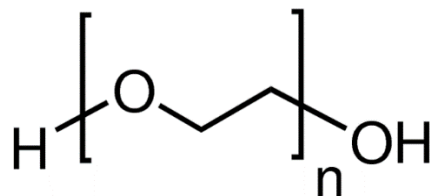
Používá se hlavně jako zahušťovadlo latexu a barev, filmtvorných látek. PEO filmy jsou ideální pro vodou rozpustné balící materiály jak pro domácnost, tak i pro zemědělské a průmyslové produkty, takový film má schopnost udržovat teplo a prodyšnost, dále se používá pro výrobu papíru, agrochemikálie a elektroniku. Pro svou nedráždivost a nízkou toxicitu je vhodný pro potravinové, kosmetické a farmaceutické produkty. Roztoky PEO mají vysoký stupeň mokré lepivosti a mrazivosti [48,49].

Vlastnosti:

Polyethylenoxid je bezbarvá kapalina nebo také tuhá látka s nízkou teplotou tání, sumární vzorec je $C_{2n+2}H_{4n+6}O_{n+2}$. PEO je rozpustný ve vodě a také v některých organických rozpouštědlech (např. benzen, methanol a dichlormethanol). Neiontový, má vysokou viskozitu (v rozmezí 400–800 cP) a širokou stabilitu pH. Je to viskoelastický prostředek používaný např. pro snížení mlžení, také slouží jako vynikající pojivo pro organické a anorganické látky, síťovatelný pro vysoce retenční gely, dobré změkčovadlo, termoplast, snadno extrudovaný a tepelně svařitelný [50].

Chemické složení:

Polyethylenoxid je amfifilní syntetický polymer, který je složený z opakujících se podjednotek ethylenoxidu. PEO lze připravit aniontovou polymerací ethylenoxidu C_2H_4O v alkalickém prostředí NaOH [35]. Je silně hydrofilní a s vodou tvoří vodíkové můstky [51].



Obrázek 18 Polyethylenoxid [49]

2.1.4 Guarová guma (E 412)

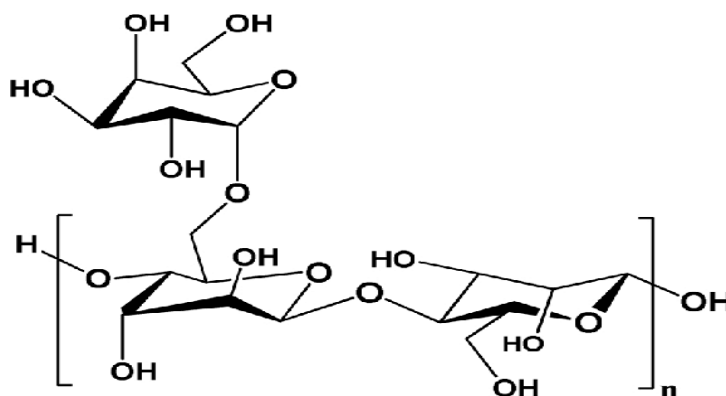
Guarová guma je agrochemická látka, která se získává jako mouka z endospermu semen luštěniny *Cyamopsis tetragonoloba*. Používá se hlavně ve formě prášku jako přísada v potravinářském, farmaceutickém, textilním a kosmetickém průmyslu. Při průmyslové aplikaci má guarová guma schopnost tvořit vodíkové vazby s molekulou vody, tím pádem vytvoří vysokou viskozitu. Proto se používá jako zahušťovadlo, emulgátor a stabilizátor v různých potravinářských výrobcích. Používá se do pečiva ke zvětšení objemu produktu. Dále se tím zahušťují salátové zálivky, omáčky. Guarová guma má velkou schopnost zadržovat vodu v teplé i studené vodě, proto se používá jako mazivo a pojivo při výrobě uzenin a při plnění masných výrobků nebo při stabilizaci zmrzliny. Také zabraňuje zamrznutí ledových krystalů u potravin [55].

Vlastnosti

Guar je vysokomolekulární polysacharid. Jedná se o bílý až nažloutlý prášek, téměř bez zápachu. Rozpustný ve vodě, v polárním rozpouštědle při disperzi, vytváří silné vodíkové vazby, naopak v nepolárních rozpouštědlech tvoří slabé vodíkové vazby. Rychlost rozpouštění tohoto polymeru a vývoj viskozity se zvyšuje s klesající velikostí částic, snižováním pH a zvyšováním teploty. Dále se rychlost hydratace snižuje v přítomnosti solí a sacharózy. Guarová guma se ve vodných roztocích vykazuje pseudoplastickým chováním, což znamená, že dochází ke snížení viskozity se zvyšující se smykovou rychlostí [55].

Chemické složení:

Guarová guma je přírodní polymer nazývá se jako galaktomannan, skládá se z cukrů galaktózy a manózy, které jsou lineárním řetězcem (1→ 4) vázaných β -D-mannopyranosylových jednotek s (1→ 6) vázanými zbytky α -D-galaktopyranosylu jako postranními řetězci. Spojený glykosidickými vazbami [55]. Poměr manózy ke galaktóze je v rozmezí od 1,1:1 do 5:1 v závislosti na různých druzích rostliny [56].



Obrázek 19 Základní chemická struktura guarové gummy [57]

2.1.5 Kyselina hyaluronová (HA)

Kyselina hyaluronová (E412), hyaluronan nebo také hyaluronát, je sodná sůl kyseliny hyaluronové, která patří do skupiny glykosaminoglykanů a mukopolysacharidů je vysokomolekulární hmotnostní bipolysacharid. Objevitelem kyseliny hyaluronové je Karl Meyer a John Palmer v roce 1934 se jim podařilo izolovat tuto látku ze sklivce kravského oka. Kromě toho se HA vyskytuje přirozeně ve všech živých organismech např. v kohoutích hřebíncích, v kůži žraloka a v lidském pupečníku. HA se nachází primárně v extracelulární a pericelulární matrixu, ale také se ukázalo, že se vyskytuje intracelulárně [58]. HA se vyznačovala vysokou čistotou a velkou molární hmotností.

Ze začátku se kyselina hyaluronová získávala izolací z lidských pupečních šňůr a kohoutích hřebínců, které byly zmrazené a následně byly odstraněny jejich buněčné stěny. Dále byla HA extrahována s vodou a vysrážena organickými rozpouštědly jako je např. ethanol a chloroform. Po čištění extraktu 0,5 % proteinu nečistoty zůstaly a výtěžek byl 0,9 g HA na kg původního materiálu.

Další metodou pro izolaci a produkci HA je mikrobiální, tato metoda je založena na bakteriích kultivovaných v živném médiu. Jsou to bakterie rodu *Streptococcus equi* a *Streptococcus zooepidemicus*, které nyní produkují vyšší podíl kyseliny hyaluronové. Výtažek HA ze *Streptococcus equi* má nižší molekulovou hmotnost, než HA produkovaná ze *Streptococcus zooepidemicus*, která má molekulovou hmotnost asi $1,8 - 2 \times 10^6$ Da s výtěžkem kolem 4 g HA na litr kultivovaného roztoku, který se využívá v kosmetice i v medicíně [59].

Kyselinu hyaluronovou lze využít v potravinářském průmyslu (např. ve sportovní výživě), k výrobě léčiv na bázi polymerní struktury sloučeniny (tablety, kapsle, krémy a gely), v chirurgii ke zvýšení objemu měkkých tkání, v ortopedii se užívá k ochraně kloubní chrupavky před destrukcí, jakož i stimulace její regeneraci (endoprotéza synoviální tekutiny) nebo se také využívá v dermatologii. Jelikož se HA aktivně účastní imunologických procesů jako signální molekula, přesto ovlivňuje mobilitu a adhezivitu buněk, napomáhá urychlení hojení, epitelizaci poranění a zánětů na kůži, a také v ústní dutině. Kyselina hyaluronová se dále užívá ve složení vitaminů ve formě purifikovaného hyaluronátu sodného [60, 61].

Vlastnosti:

Kyselina hyaluronová je nejdůležitější složkou mezibuněčné hmoty. Lidské tělo o hmotnosti 70 kg obsahuje přibližně 12–15 g této látky, přičemž je neustále obnovována. Má schopnost na sebe vázat velké množství vody, a tak přispívá k optimální hydrataci tkáně [61]. Je přítomná v těle všude tam, kde je zapotřebí udržovat vlhkost mezi vrstvami tkáněmi, aby se eliminovalo tření (např. oční tělo, slzný film, kloubní chrupavka, synoviální tekutina v kloubech, všechny slizové membrány těla, kůže) [62].

Reologické vlastnosti roztoků kyseliny hyaluronové závisí na struktuře biopolymeru. Kyselina hyaluronová se chová jako pseudoplastický materiál s viskoelastickými vlastnostmi. Při viskozitních měřeních bylo zjištěno, že pro HA rozpustnou ve vodném roztoku platí, že s její rostoucí molekulovou hmotností, koncentrací a smykovou rychlostí dochází k přechodu z Newtonského chování na chování ne-Newtonské.

Viskoelastická HA roste s rostoucí molekulovou hmotností a koncentrací [58,63,64,65]. Ve fyziologickém roztoku je chování molekul HA ovlivněno chemickou strukturou disacharidu, vnitřními vodíkovými vazbami a vzájemnou interakcí s rozpouštědlem [58].

Chemické složení:

Z chemického hlediska se jedná o lineární, nevětvený polymer, tvořený z opakujících se disacharidových jednotek, který se skládá z D-kyseliny glukuronové a N-acetyl-D-glukosaminu, navzájem spojených alternujícími β -(1,4) a β -(1,3) glykosidickou vazbou. Ze struktury je patrné, že HA bude díky velkému počtu hydroxylových skupin dobře vázat vodu, a díky nábojové repulsi, vyvolané karboxylovými skupinami, bude tento polymer dobře rozpustný ve vodě. Hydroxylové skupiny spolu se skupinami karboxylovými představují vhodné místo k chemické modifikaci HA. Disociovatelná karboxylová skupina představuje místo, kde se mohou vázat kationty různých kovů [59,66].

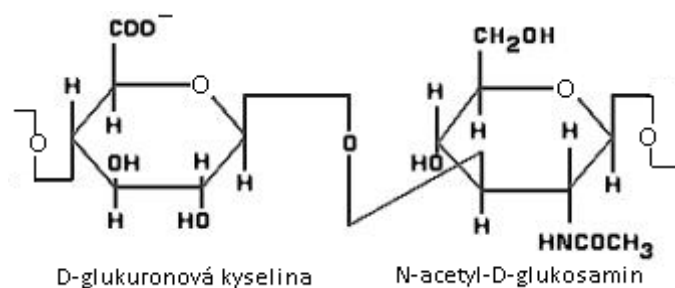
Molekulová hmotnost HA závisí na zdroji, na metodě její izolace a na kvalitě čistícího procesu použitého při výrobě. Molekulová hmotnost izolované HA se pohybuje v rozmezí od 10^4 do 10^7 g.mol⁻¹. Z absolutních metod byly ke stanovení M_r použity sedimentace, rozptyl světla, osmometrie a kombinace sedimentace a difuze. Nejběžnější metodou určování M_r roztoku HA se využívá viskozimetrické měření.

Viskozitní průměr molekulové hmotnosti HA (M_v) se často stanovuje z hodnot limitního viskozitního čísla (vnitřní viskozita) pomocí Mark-Houwinkovy rovnice, která popisuje vztah mezi limitním viskozitním číslem a relativní molekulovou hmotností:

$$[\eta] = K \cdot M^a$$

Kde K , a jsou konstanty charakteristické pro dvojici polymer – rozpouštědlo, které závisí na iontové pevnosti a pH roztoků HA. Exponent a nese právě informace o konformaci, konfiguraci polymeru a jeho interakci s rozpouštědlem. M je molekulová hmotnost polymeru.

Pokud jde o polysacharidy, logaritmická závislost $[\eta]$ pro HA a M_v není lineární a liší se v závislosti na její molekulové hmotnosti. Pro $M_v < 10^6$ g.mol⁻¹ platí $K = 0.029$ a $a = 0.80$, zatímco pro $M_v > 10^6$ g.mol⁻¹ je $K = 0.397$ a $a = 0.601$ [59]. Molární hmotnost jejich řetězců je vysoká a pohybuje se v rozmezí $0.2 - 10 \cdot 10^6$ g.mol⁻¹, přičemž nejčastější je molární hmotnost $2 - 5 \cdot 10^6$ g.mol⁻¹ [61].



Obrázek 20 Chemická struktura kyseliny hyaluronové [67]

Jak již bylo zmíněno výše, primární struktura kyseliny hyaluronové se skládá z opakujících se disacharidových jednotek D-kyseliny glukuronové a z N-acetyl-D-glukosaminu. Sekundární struktura představuje dvoušroubovice stočených disacharidových jednotek, pootočených k sobě v úhlu 180°, která tvoří řetězce makromolekuly. Terciární struktura je tvořena prostřednictvím interakcí hydrofobní části řetězce a intramolekulárních vodíkových vazeb [68].

Bylo prokázáno, že šroubovicová forma HA v pevném stavu závisí na typu protiiontu, pH, teplotě a rozsahu hydratace. Spirálová konformace HA v pevném stavu vyvolala otázku, zda by některé uspořádané formy mohly vůbec existovat za hydratovaných podmínek. Provedené experimenty prokázaly, že existují konformační rozdíly mezi HA v pevném stavu a HA v roztocích.

Při měření nukleární magnetické relaxace (NMR) na roztocích HA byly identifikovány dva typy zbytků v HA řetězcích. Vztah mezi relaxačními dobami a konformační mobilitou ukázal, že existují dva typy domén s různou pohyblivostí. Zatímco jedna měla pohyblivost flexibilního polymeru, druhá byla tak tuhá, že musela obsahovat kooperativní strukturu. Tuhá část představovala 55-70 % struktury HA a tento podíl nebyl ovlivněn změnami iontové síly nebo teplotou, přidávkem denaturačního činidla, jako je močovina nebo mírnými změnami pH. Stupeň tuhosti v řetězcích HA byl stále zachován, i při snížení počtu řetězce z 2500 na méně než 60 disacharidových jednotek [59].

3 CÍL PRÁCE

Cíl diplomové práce je zaměřený na měření tokových křivek a na výpočet jejich tokových parametrů vybraných potravinářských zahušťovadel, zejména polysacharidů hydrokoloidu, které se používají jako přísady do potravin. Dalším cílem je stanovit viskozitu, smykové napětí při různých smykových rychlostech a výsledky zhodnotit pomocí vhodných výpočetních metodik. Měření probíhalo na rotačním viskozimetru HAAKE RheoStress 1 (Thermo Scientific, USA) a ke stanovení parametru – limitní viskozitní číslo pro polymerní roztoku HA byl použit kapilární Ubbelohdeho viskozimetr. Na naměřená data byl aplikován reologický Herschel – Bulkley model a mocninová závislost. Pomocí to modelu bylo zjištěno, o jaký druh tekutiny se jedná.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 MĚŘENÍ TOKOVÝCH KŘIVEK VYBRANÝCH POTRAVINÁŘSKÝCH ZAHUŠŤOVADEL

Pro měření tokové křivky připravené tekutiny při třech různých teplotách v závislosti na použitém zahušťovadle, byly použity následující materiály:

4.1 Použité materiály a chemikálie

Reologické vlastnosti byly stanoveny u třech různých potravinářských zahušťovadel:

- a) Karboxymethylcelulóza (CMC) (typ Blanose 7L, Hercules, Holandsko).
- b) Guarová guma (katalogové číslo G4129) (Sigma Aldrich, USA).
- c) Kyselina hyaluronová mikrobiálního původu byla ve formě bílého prášku o molekulové váze 0,7 až 0,9 MDa (CPN, Česká republika). Z tohoto materiálu byly připravené vodní roztoky o patričních koncentracích.

Jako další materiál pro toto měření, byla použita destilovaná voda.

Všechny vzorky hydrokoloidů byly skladovány na suchém místě při laboratorní teplotě cca 25 °C a relativní vlhkost přibližně 40 % (obj.).

4.2 Metodika měření tokových křivek

4.2.1 Měřicí přístroje

Měření dynamické viskozity vzorků karboxymethylcelulózy a guarové gumy se provádělo na rotačním viskozimetru HAAKE RheoStress 1 (Thermo Scientific, USA) s vyhodnocovacím softwarem RheoWin Job Manager a RheoWin Data Manager. Je to universální laboratorní reometr. Obsahuje 4. generaci vzduchového ložiska, které umožňuje měření pomocí CS, CR a CD-módu v rotaci i oscilaci. K viskozimetru je připojena cirkulující vodní lázeň Thermostat HAAKE AC200 (Thermo Scientific, USA).

Tabulka 1 Technická specifikace HAAKE RheoStress 1

Ložisko	Vzduchové
Min.torze v rotaci (CS, CR)	0,5 μNm
Max. točivý moment	100 mNm
Úhlová rychlost	$1 \cdot 10^{-3}$ –1200
Rozlišení úhlové rychlosti	300 rad
Frekvenční rozsah	$1 \cdot 10^{-5}$ –100 Hz
Rozsah teplot	- 40–300°C

Pracovní postup:

Po zapnutí reometru a vodní lázně byl vytemperován na 20°C. Pro měření vzorku byl sestaven model válec – válec. Kapalina byla smýkána mezi dvěma plochami, z nichž jedna se pohybovala rovnoměrně zrychleným pohybem k té druhé. Hodnoty smykového napětí a dynamické viskozity byly stanoveny při specifických teplotách: 25°C, 30°C, 35°C. Teplota byla udržovaná konstantní s předností na $\pm 0,5^\circ\text{C}$ pomocí topeného oběhového čerpadla. Viskozimetrické vlastnosti byly měřeny v rozsahu smykové rychlosti mezi 2 a 200 s^{-1} . Měření se provádělo třikrát pro každý vzorek. Experimentální data byla staticky analyzována a přizpůsobena vhodnými reologickými modely– Herschel-Bulkley model. Pro měření vzorku byly nastaveny tyto podmínky při objemu měřeného vzorku 1 ml, tloušťka 1 mm, počáteční hodnota frekvence 0,05 Hz a konečná hodnota frekvence byla nastavena na 100 Hz.

Měření dynamické viskozity roztoku kyseliny hyaluronové bylo prováděno pomocí rotačního viskozimetru (HAAKE RheoStress 1). Dále byly studovány polymery tohoto roztoku pomocí viskozimetrického měření Ubbelohdeho kapilárním viskozimetrem typu (Technosklo, Držkov, Česká republika). Technické parametry použitého viskozimetru při experimentu: Typ U1a, konstanta viskozimetru $K = 0,03020 \text{ mm}^2/\text{s}^2$ s průměr kapiláry 0,6 mm.

4.3 Příprava vzorků obsahující různá zahušťovadla

Příprava vzorků zahrnovala přípravu polysacharidových roztoků v destilované vodě. Vzorky v prášku byly dispergovány ve vodě. Celkově zamíchané magnetickým míchadlem. Polysacharidy se rozpustily ve studené vodě pouze částečně, a tím pádem bylo zapotřebí, aby se roztoky na krátkou dobu zahřály na teplotu 80°C pro usnadnění celkové disperze. Připravené roztoky z polysacharidů se poté uskladnily na místo při pokojové teplotě po dobu 72 hodin, pro uvolnění vzduchových bublin.

Poté se vzorky uskladnily v chladničce při teplotě 4°C. Aby byla zajištěna homogenní konzistence. Před analýzou byly připravené roztoky jemně protřepané a promíchané. Změny chování karboxymethylcelulózy a guarové gummy byly pozorované při teplotě 25°C, 30°C a 35°C. Pro změny chování kyseliny hyaluronové byly pozorovány v závislosti na teplotě při 25°C.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Reologické měření viskozity

Připravená tekutina, byla zahuštěna vybranými zahušťovadly o koncentraci 0,5 hm%. Naměřené výsledky dynamické viskozity vzorku se vyhodnotily ve formě tokových křivek v závislosti zdánlivé dynamické viskozity a smykového napětí na smykové rychlosti. Pro roztoky CMC a guarové gummy probíhalo měření na rotačním viskozimetru a u HA proběhlo měření na rotačním a kapilárním viskozimetru. Tyto vzorky se poté ředily čistým rozpouštědlem destilovanou vodou. Připravené vzorky byly temperovány na měření při teplotě 25°C, 30°C a 35°C pro CMC a guarovou gumu, kde se pozorovali závislosti viskozity na teplotě. Roztok HA byl temperován na měření při teplotě 25°C a pozorovali se závislosti viskozity a koncentraci. Teplota lázně se během měření udržovala v rozmezí 0,5°C. Při vlastním měření byla kladena největší pozornost na správné vytemperování roztoků, kde se každý vzorek temperoval 20 minut. Dále byly měřené smykové rychlosti v rozsahu mezi 2–200 s⁻¹, měření se u každého vzorku opakovalo 3x. Reologické vlastnosti se stanovily ze všech vzorků. Na základě zjištěných výpočtů byly sestrojeny grafy závislosti redukované viskozity na koncentraci u kyseliny hyaluronové, kde lineární části závislosti redukované viskozity na koncentraci byla získána hodnota limitního viskozitního čísla $[\eta]$. Pro získání relevantantních výsledků měření je nezbytné znát nejdůležitější reologické vlastnosti vzorku. Je tedy třeba vyhodnotit o jaký typ polymeru se jedná a správně jej klasifikovat.

Provedené viskozimetrické analýzy vodních roztoků studovaných polysacharidů poskytli informace o reologickém chování a toku. Tokové chování bylo odlišné, z důvodu silné relativity intermolekulární a intramolekulární vodíkové vazbě přítomné mezi jednotlivými expandovanými makromolekulárními klubky v destilované vodě. Tokové parametry mohou být ovlivněny vnějšími podněty jako teplota, koncentrace polymeru a typ rozpouštědla. Hodnoty tokových parametrů byly získány pomocí modelu Herschel – Bulkley a exponenciálního modelu, jak je uvedeno v experimentální části k datům smykového napětí a smykové rychlosti, protože všechna řešení vykazovala chování smykového řídnutí. Údaje parametrů byly vypočítané při teplotách 25°C, 30°C a 35°C a jsou uvedené v tabulkách (2, 3, 4) pro roztoky CMC, guarové gummy a kyseliny hyaluronové. Herschel-Bulkley numerické nelineární regresní modelování průtokových křivek bez extrapolace se snižoval k záporné hodnotě mezi toku, což nemá fyzikální smysl. V těchto případech byla odpovídající mez

toku považována za nulovou. Takové chování je typické s nulovým smykem a smykem nekonečné viskozity a používá se k popisu toku viskoelastických vzorů. Popis řešení optimalizace problému zátěžového napětí byly popsány při modelování dat metodou podle Kelessidise a kol. v literatuře [69].

Teplota značně ovlivnila tokové chování roztoků. Koeficient konzistence guarové gumy poklesl s rostoucí teplotou, zatímco index toku se zvýšil. Ve vodných roztocích CMC index chování toku klesal, zatímco koeficient konzistence s rostoucí teplotou byl vzrůstající.

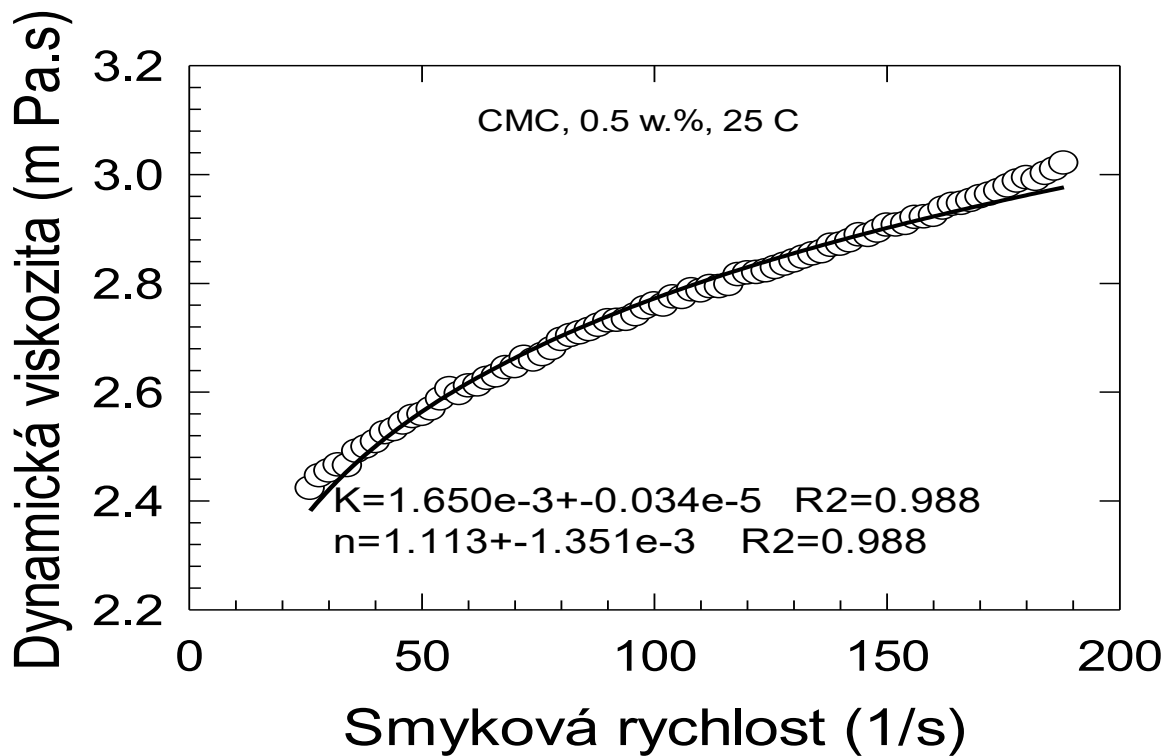
Tokové křivky CMC a guarové gumy, které byly rozpouštěné v destilované vodě o koncentraci 0,5 hm.% při teplotách 25°C, 30°C a 35°C jsou znázorněné na obr. (31 – 36) a při teplotě 25°C pro HA je uváděná na obr. 37 (viz příloha). Teplota měla významný vliv na tokové chování studovaných polysacharidů. Obecně platí, že vyšší hodnoty meze toku roztoků CMC a guarové gumy byly stanoveny při nižší teplotě.

Přestože mez toku klesala se stoupající teplotou pro ředění roztoku o koncentraci 0,5 hm.% vykazovaly nepravidelnost změny meze toku. Parametry toku určené pro vodné roztoky byly relativně blízko k získaným údajům od jiných autorů [69].

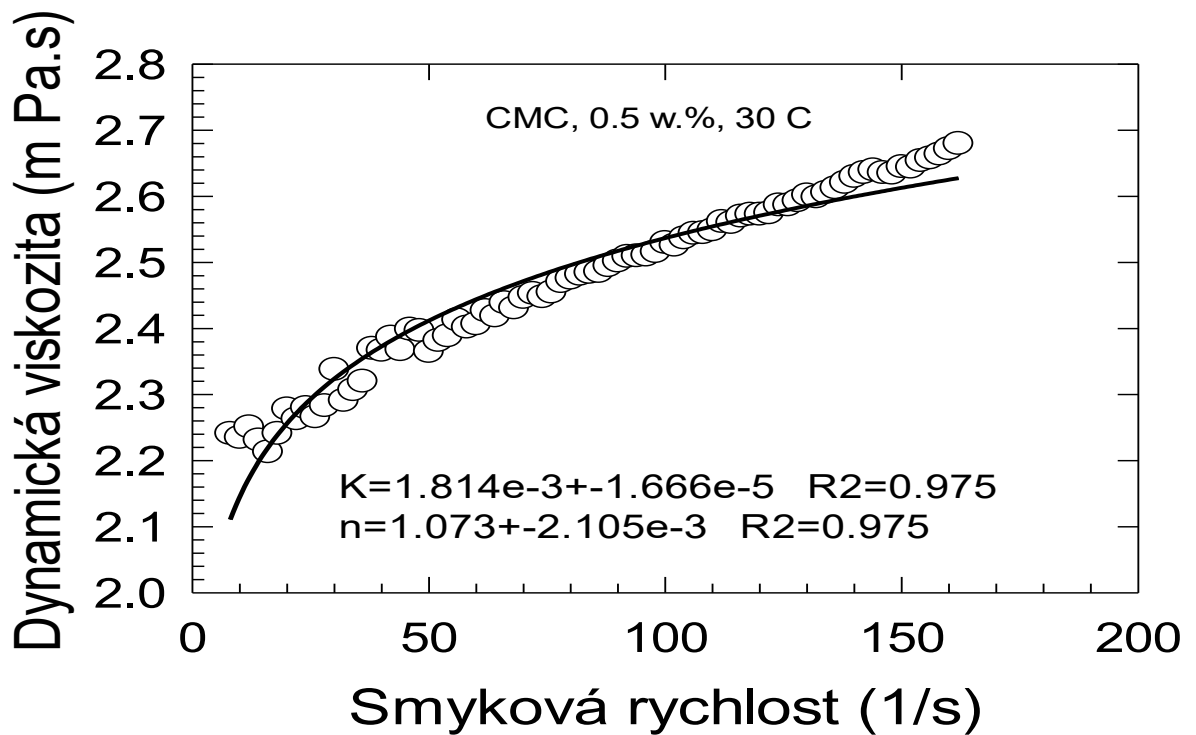
5.2 Viskozitní křivky

Pro stanovení viskozitní křivky vzorku, byly sestaveny grafy závislosti dynamické viskozity na smykové rychlosti deformace. Viskozita byla proměřena u vzorků, které obsahovaly pouze stabilizační směs rozpuštěnou ve vodě. Měřené vzorky vykazují pseudoplastické či Newtonové chování, ovšem průběh viskozitních křivek jednotlivých vzorků se liší.

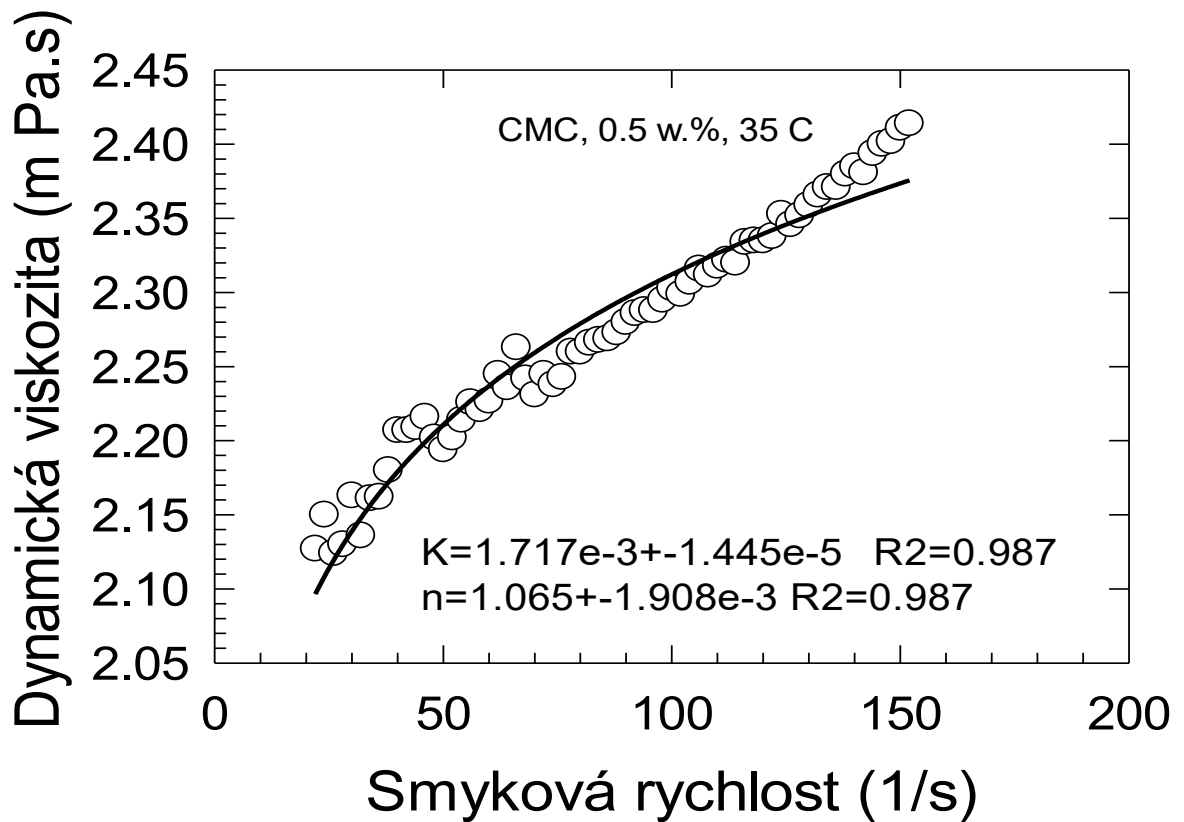
5.2.1 Karboxymethylcelulóza



Obrázek 21 Závislost dynamické viskozity na smykové rychlosti deformace 0,5 hm.%
CMC při 25°C ve vodném roztoku



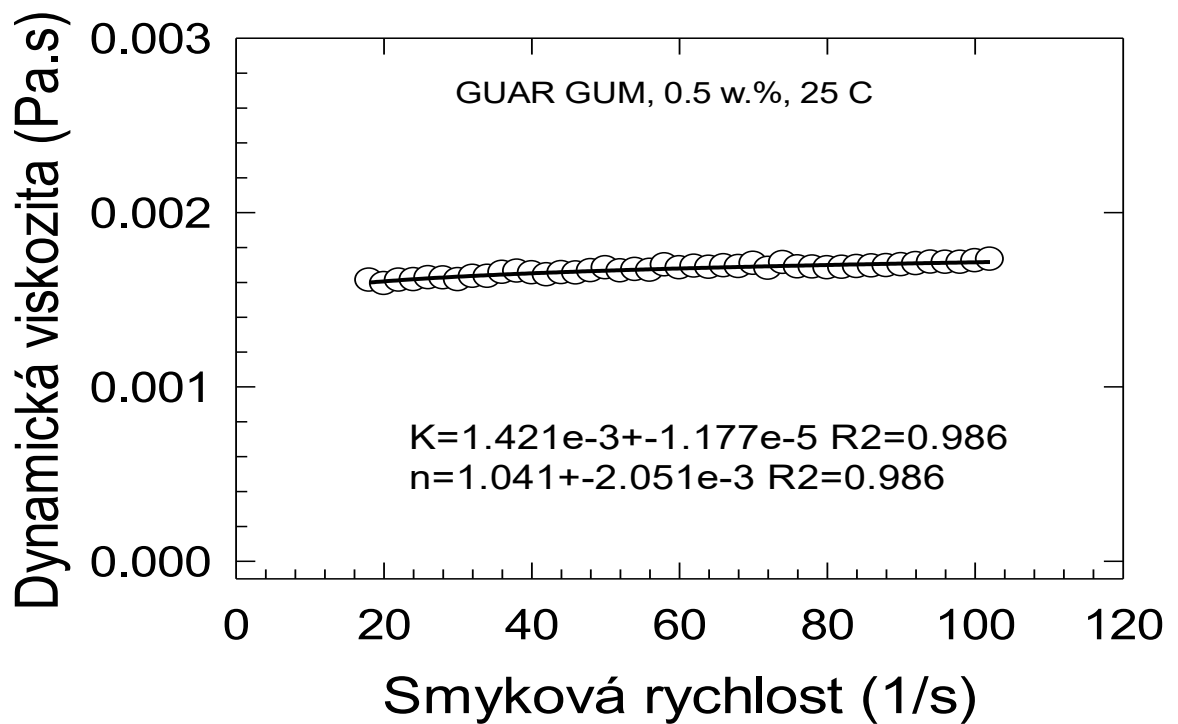
Obrázek 22 Závislost dynamické viskozity na smykové rychlosti deformace 0,5 hm.%
CMC při 30°C ve vodném roztoku



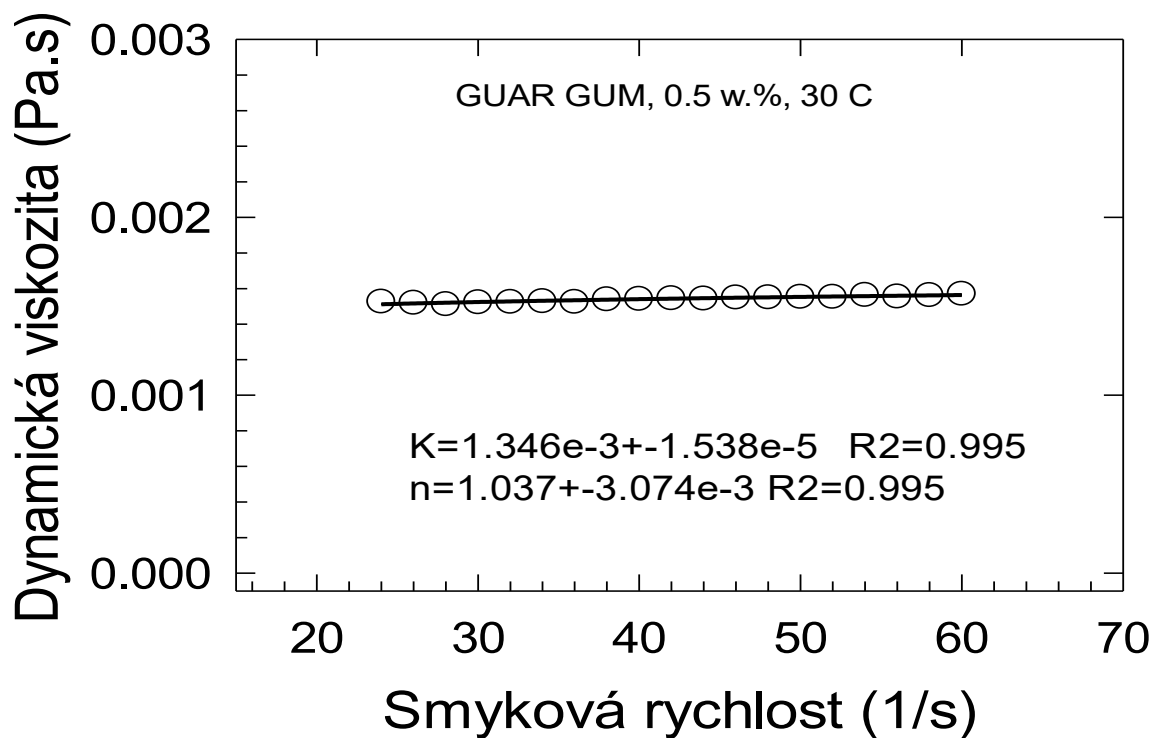
Obrázek 23 Závislost dynamické viskozity na smykové rychlosti deformace 0,5 hm.% CMC při 35 °C ve vodném roztoku

Na obrázcích č. 22, 23 a 24 byly vyhodnoceny viskozitní data pro 0,5 hm.% karboxymethylcelulózy při teplotě 25°C, 30°C a 35°C. Zdánlivá viskozita nám klesala s rostoucí teplotou CMC. Z uvedených závislostí je patrné, že při námi studovaných třech teplotách se jednalo o ne-Newtonskou kapalinu – pseudoplastický systém. U vzorků byl korelační koeficient R^2 relativně vysoký, což ukazuje téměř dokonalé proložení křivky.

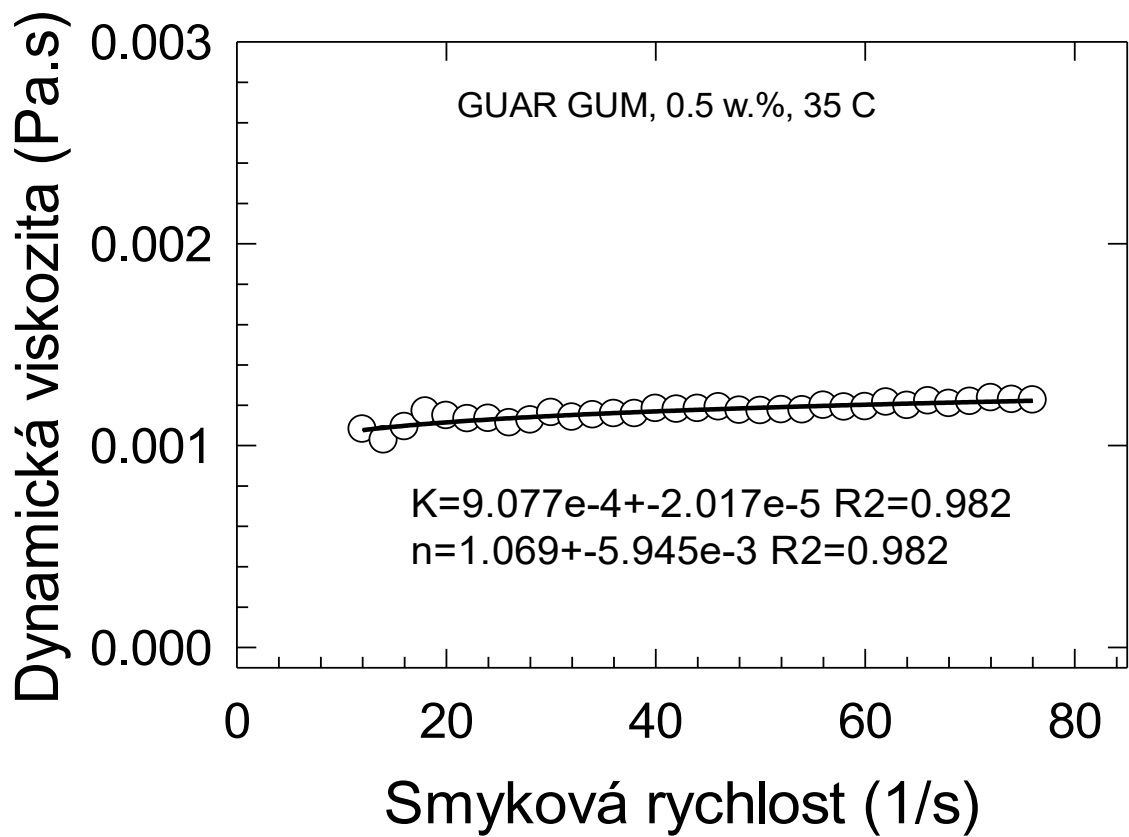
5.2.2 Guarová guma



Obrázek 24 Závislost dynamické viskozity na smykové rychlosti deformace 0,5 hm.% GG při 25°C ve vodném roztoku



Obrázek 25 Závislost dynamické viskozity na smykové rychlosti deformace 0,5 hm.% GG při 30°C ve vodném roztoku

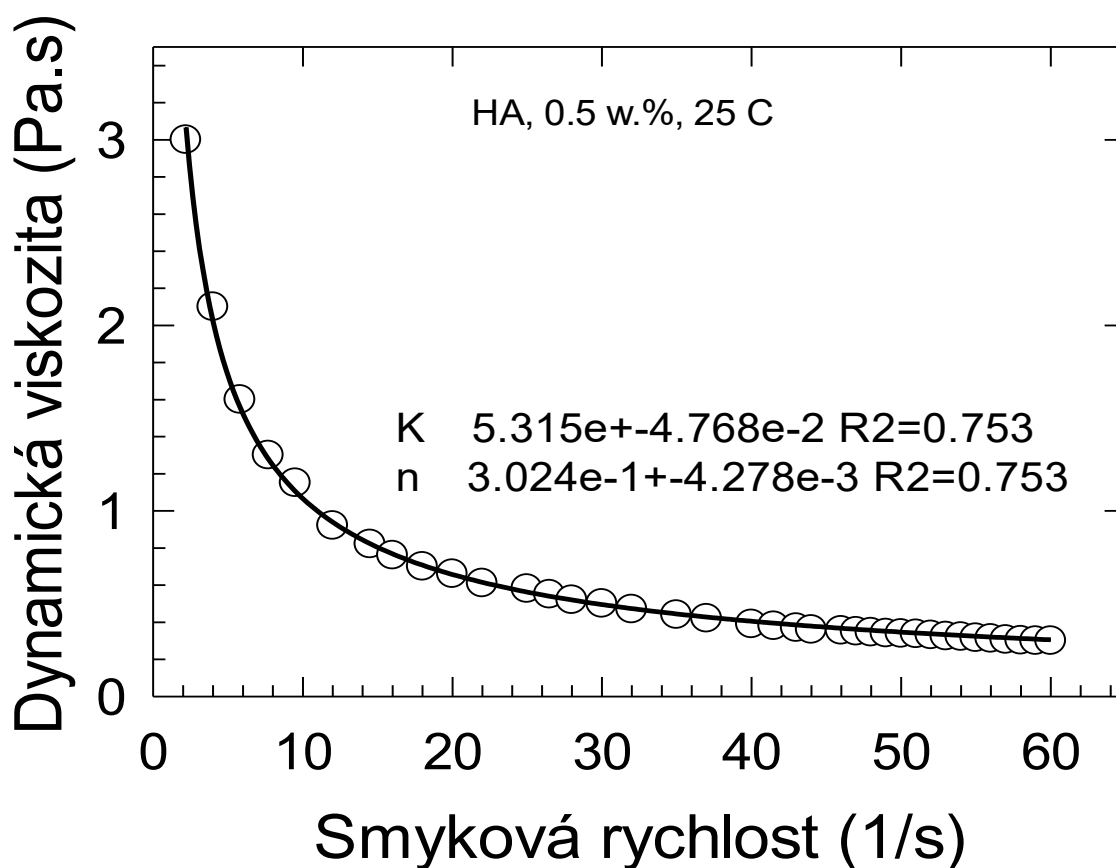


Obrázek 26 Závislost dynamické viskozity na smykové rychlosti deformace 0,5 hm.% GG při 35°C ve vodném roztoku

Na obrázcích č. 25, 26 a 27 je grafický znázorněno, že u guarové gummy o koncentraci 0,5 hm.% při 25°C, 30°C a 35°C má mocninná regresní funkce (viskozitní křivka) lineární průběh rovnoběžný s osou x, můžeme tedy předběžně říci, že se jedná o Newtonskou kapalinu. V grafu se nám ukazuje velmi vysoký korelační koeficient R^2 , to znamená, že proložení křivky je velmi přesné.

5.2.3 Kyselina hyaluronová

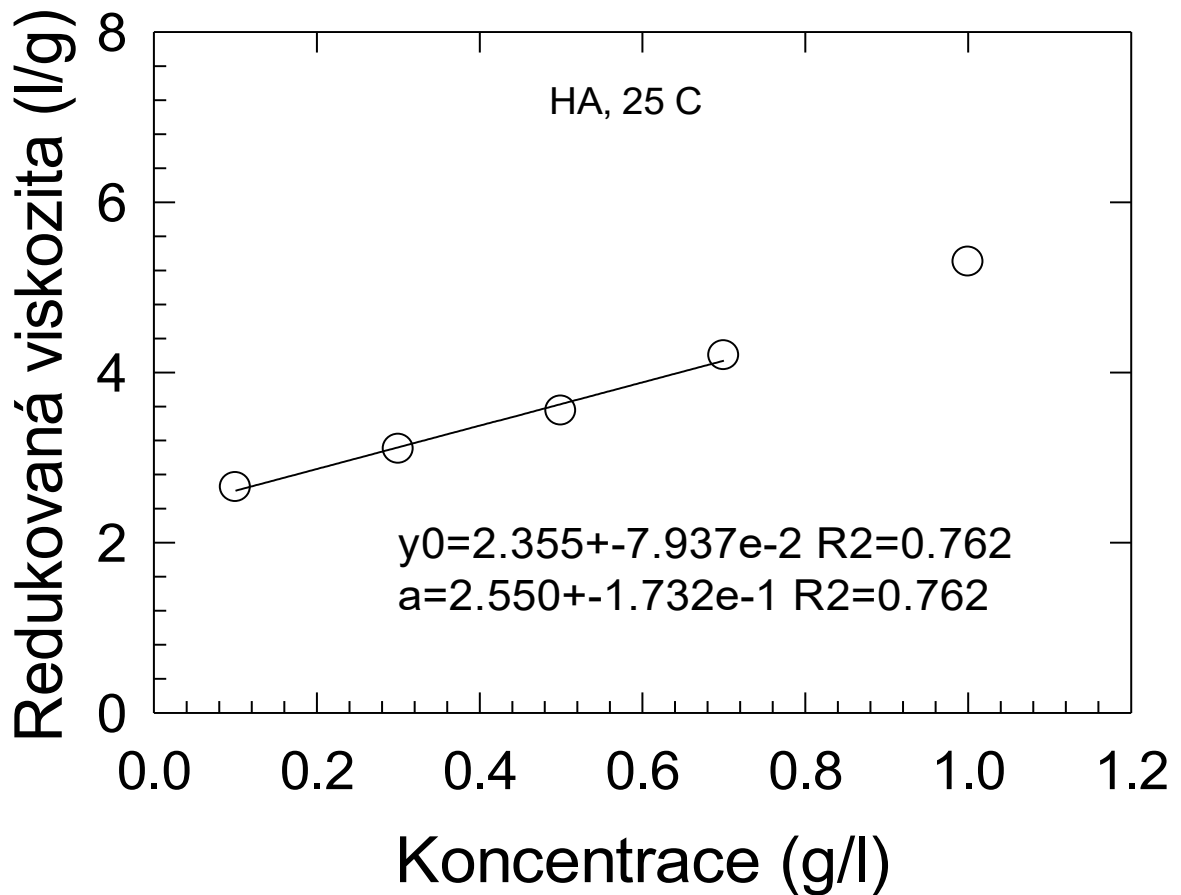
Viskozita kyseliny hyaluronové byla měřena při teplotě 25°C, která má pseudoplastické vlastnosti.



Obrázek 27 Závislost dynamické viskozity na smykové rychlosti deformace 0,5 hm.% kyseliny hyaluronové při 25°C ve vodném roztoku

Na obrázku č. 28 bylo prokázáno, že nejvyšší hodnota viskozity roztoků kyseliny hyaluronové o koncentraci 0,5% a 0,7-0,9 MDa vyšla na 3 Pa.s při smykové rychlosti 2,2 s⁻¹, která se snížila na 0,3 Pa.s při zvýšení smykové rychlosti na 60 s⁻¹. Roztoky tohoto polymeru lze charakterizovat v tomto případě jako ne-Newtonske kapaliny se smykovým ředěním. S rostoucí smykovou rychlostí, dokonce i při nízkých smykových rychlostech a nízkých koncentracích, vykazují HA chování ředění ve smyku. Kdy došlo k deformaci molekulárních řetězců kyseliny hyaluronové a jejich srovnávání ve směru toku, což má za následek snížení viskozity, v tomto případě se jedná o viskoelastické chování. Vzrůstající viskozita s klesající smykovou rychlostí pro vzorek ve vodě reflektuje také polyelektrolytické chování systému HA-voda [59].

V případě, že se jedná o grafickou závislost redukované viskozity η_{red} na koncentraci měřeného roztoku c pro teplotu 25°C. Je znázorněno na obr.29.



Obrázek 28 Závislost redukované viskozity na koncentraci vodního roztoku HA o koncentraci 0,5 hm.% při 25°C

Na obrázku č. 29 je uvedena závislost redukované viskozity vodného roztoku HA jako funkce koncentrace HA. Tato závislost je v počátečních bodech lineární a z úseku se dá určit hodnota limitního viskozitního čísla rovna 2,355 l/g. Se zvyšující se koncentrací tato závislost se stává nelineární což svědčí o vzájemném prolínání makromolekulárních klubek s rostoucí koncentrací.

5.3 Tokové křivky

Tokové křivky neboli reogramy, popisují tokové chování ne-Newtonsých kapalin v závislosti smykového napětí na smykové rychlosti. Pro charakteristiku potravinářských zahušřovadel se používá hodnota smykového napětí v intervalu rychlostí deformace, tedy

toková křivka. U této křivky se stanovuje zdánlivá dynamická viskozita, která závisí na rychlosti deformace a nemají viskozitu konstantní. Mění se v závislosti na rychlosti deformace tekutiny, přičemž teplota tekutin je konstantní. [54].

Z grafů (viz příloha) závislosti mezi smykovým napětím a smykovou rychlostí u snižujících se otáček válce viskozimetru vyplývá, že pro všechny vybraná zahušťovadla je nejvýhodnější reologický model Herschel – Bulkley, který měl při třech teplotách měření vysoký korelační koeficient R^2 v rozmezí (0,9984 – 0,9998). Ze závislosti je patrné, že při teplotách 25°C, 30°C a 35°C se jedná o ne-Newtonskou kapalinu, jejichž zdánlivá viskozita se mění s rychlostí deformace a tedy není konstantní. Je splněna přímá úměrnost mezi smykovým napětím a smykovými rychlostmi.

5.4 Herschel – Bulkley model

Dle výše uvedených křivek se všechny vzorky řadí mezi látky viskoelastické deformace. V tomto případě se pro zjištění chování Newtonských a ne-Newtonských kapalin používá vztah mezi smykovým napětím a deformační rychlostí neboli Herschel – Bulkley model:

$$\tau = \tau_0 + k \cdot \dot{\gamma}^n,$$

kde τ je smykové napětí (Pa), τ_0 je mez toku (Pa), k je koeficient konzistence (Pa.sⁿ), n je index toku a $\dot{\gamma}$ je smyková rychlost (s⁻¹).

V následujících tabulkách jsou uvedené hodnoty vycházející z tokových křivek jednotlivých hydrokoloidních roztoků.

Tabulka 2 Vliv teploty T na parametry toku modelu Herschel-Bulkley pro 0,5 hm.% karboxymethylcelulózy v destilované vodě

T (°C)	CMC			
	τ_0 (Pa)	k (Pa.s ⁿ)	n	R^2
25	0.1265± 0.1234	0.00165 ± 0.00003	1.1130 ± 0.0014	0.988
30	-0.0015 ± 0.0021	0.00181 ± 0.00002	1.0730 ± 0.0021	0.975
35	-0.0004 ± 0.0005	0.00172 ± 0.00001	1.065 ± 0.0019	0.987

Tabulka 3 Vliv teploty T na parametry toku modelu Herschel-Bulkley pro 0,5 hm.%
Guarové gummy v destilované vodě

T (°C)	GG			
	$\tau_0(\text{Pa})$	$k (\text{Pa}\cdot\text{s}^n)$	n	R^2
25	0.1113 ± 0.1114	0.00142 ± 0.00001	1.0410 ± 0.0021	0.986
30	-0.0005 ± 0.0011	0.00135 ± 0.00002	1.0370 ± 0.0031	0.995
35	-0.0004 ± 0.0005	0.00091 ± 0.00002	1.0690 ± 0.0059	0.982

Tabulka 4 Vliv teploty T na parametry toku modelu Herschel-Bulkley pro 0,5 hm.%
kyseliny hyaluronové v destilované vodě

T (°C)	GG			
	$\tau_0(\text{Pa})$	$k (\text{Pa}\cdot\text{s}^n)$	n	R^2
25	-0.2296 ± 0.0631	5.3150 ± 0.0477	0.3024 ± 0.0043	0.753

ZÁVĚR

Tato diplomová práce byla zaměřena na studium reologického chování potravinářských zahušťovadel. Byly připravené tři směsi s různým obsahem základního polysacharidu. Následně byly tyto směsi reologicky ohodnoceny na rotačním viskozimetru pro karboxymethylcelulózu, guarovou gumu a na kapilárním viskozimetru u kyseliny hyaluronové.

Z reologických vlastností se u vzorku měří především dynamická viskozita, která je mírou tření v kapalinách, díky kterému dochází k rozdílu proudění kapalin. Dále smyková rychlost závisí na smykovém napětí, které ovlivňuje dynamickou viskozitu. Pomocí naměřených hodnot smykového napětí při různých smykových rychlostech byly sestaveny pro všechny zkoumané vodné roztoky tokové křivky, díky tomu jsme mohli určit, o jaké typy chování kapalin se jedná. Dynamická viskozita 0,5 hm.% karboxymethylcelulózy vykazovala při teplotách 25°C, 30°C a 35°C ne-Newtonské chování. Pseudoplastický systém, u 0,5 hm.% guarové gumy se dynamická viskozita chovala jako Newtonská kapalina. Dále viskozita 0,5 hm.% kyseliny hyaluronové vykazovala při teplotě 25°C ne-Newtonské pseudoplastické chování kapalin. Zdánlivá viskozita roztoků karboxymethylcelulózy a kyseliny hyaluronové se s rostoucím gradientem rychlosti zmenšuje.

Experimentální reologická data byla upravena pomocí Herschel – Bulkley modelu pro získání parametru toku. Podle získaných údajů byl vypočítán model křivky průtoku parametrů pro smykové napětí a smykovou rychlost při třech různých teplotách, lze vypořadovat, že teplota značně ovlivnila chování vlastností studovaných roztoků. Hodnoty mezi toku roztoků karboxymethylcelulózy a guarové gumy klesaly se stoupající teplotou. Index toku chování roztoku karboxymethylcelulózy klesal, zatímco koeficient konzistence s rostoucí teplotou vzrůstal a zase klesal při teplotě 35°C. Pro vzorky guarové gumy, se index chování toku zvýšil, zatímco koeficient konzistence klesl při rostoucí teplotě. Parametry toku určené pro vodné roztoky byly relativně blízko k údajům získaných jinými autory [69].

Z experimentálních dat u kyseliny hyaluronové ve vodném roztoku byl stanoven parametr – limitní viskozitní číslo $[\eta]$, které činilo 2,355 l/g při teplotě 25°C pro sledování konformačních a konformačních změn polymerních řetězců ve zředěném polymerním roztoku, který také slouží k popisu interakce polymerních molekul s rozpouštědlem v závislosti na jeho iontové síle, pH a na molekulové hmotnosti polymeru.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] BRUMMER, RUDIGER. Rheology essentials of cosmetic and food emulsions. Springer Berlin Heidelberg, 2005, 180 s. ISBN 9783540255536.
- [2] ŠTERN, P., HOJEROVÁ, J. Bulletin of Food Research: Uplatnění reologie v průmyslu potravin a kosmetice [online]. 2000, 167-176s. [cit.2020-12-30] Dostupné z: <https://adoc.pub/uplatnini-reologie-v-prumyslu-potravin-a-kosmetice.html>
- [3] BLAŽEJ, Anton. Tenzidy [online]. Bratislava: Alfa, 1977, 481 s.
- [4] BARTOVSKÁ, Lidmila a Marie ŠIŠKOVÁ. Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav: Vyd. VŠCHT Praha. 2005, 244 s. ISBN 80-7080-579-X. Dostupné také z: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-579-X/pages-img/
- [5] HOUŠKA, Milan. Reologické vlastnosti a textura potravin: Výzkumný útvar potravinářský. Praha, 2009.
- [6] Reologie: Ústav chemických procesů AV ČR [online]. [cit. 2020-12-21]. Dostupné z: http://intranet.icpf.cas.cz/cs/system/files/users/public/bendova_8/letak_reologie.pdf
- [7] GHOSH, P., DAS, T., NANDI, D. Hydrocolloids in Food Industry: Journal of Solution Chemistry. [online], 2011. 68 s. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10953-010-9632-8#page-1>
- [8] Základy reologie a reometrie kapalin: Masarykova Univerzita [online]. [cit. 2020-12-21]. Dostupné z: <https://is.muni.cz/el/1431/jaro2009/C4680/um/2457585/2457594/3111477/>
- [9] JANALÍK, J. Viskozita tekutin a její měření: VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ – TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA [online]. [cit. 2020-12-22]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/14903740-Viskozita-tekutin-a-jeji-mereni.html>
- [10] HOLEČEK, Oldřich, NISTOR, Andra a KROUPA, Martin. Reologické chování tekutin – stanovení reogramů: Laboratoř přípravy nano a mikromateriálů [online]. [cit. 2020-12-30]. Dostupné z: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/0047~~C3KODwtRSE3JLAEA.pdf?redirected>

- [11] Reologie: Ústav chemických procesů AV ČR [online]. [cit. 2020-12-21]. Dostupné z:
http://intranet.icpf.cas.cz/cs/system/files/users/public/bendova_8/letak_reologie.pdf
- [12] Základy reologie a reometrie kapalin: Masarykova Univerzita [online]. [cit. 2020-12-21]. Dostupné z:
<https://is.muni.cz/el/1431/jaro2009/C4680/um/2457585/2457594/3111477/>
- [13] NOVÁK, Josef a kolektiv. Fyzikální chemie: Bakalářský a magisterský kurz [online]. VŠCHT Praha, 2011 [cit. 2020-12-30]. Dostupné z:
<https://www.yumpu.com/xx/document/read/43608822/fyzikalni-chemie-vysoka-skola-chemicko-technologicka-v-praze>
- [14] ĎOUBAL, Stanislav, KLEMERÁ, Petr a ĎOUBAL, Jan. Viskoelastická teorie, měření, aplikace [online]. DELTER v. o. s, 2014 [cit. 2020-12-24]. Dostupné z:
<http://docplayer.cz/39719056-Viskoelasticka-teorie-mereni-aplikace-stanislav-doubal-petr-klemera-jan-doubal.html>
- [15] ŠTERN, Petr a HOJEROVÁ, Jarmila. Uplatnění reologie v průmyslu potravin a kosmetice: Bulletin potravinářského výzkumu (Bulletin of Food Research) [online]. 2000 [cit. 2020-12-30]. Dostupné z:
<https://www.vup.sk/resources/bulletin/bpv-2000-3-s167-176-stern.pdf>
- [16] Ústav fyziky a materiálového inženýrství: Viskoelastická polymerů I – relaxace napětí: Univerzita Tomáše Bati-Fakulta technologická [online]. [cit. 2020-12-30]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP2_lab_03.pdf
- [17] Ústav fyziky a materiálového inženýrství: Viskoelastická polymerů I – relaxace napětí: Univerzita Tomáše Bati [online]. [cit. 2020-12-30] Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP_09.pdf
- [18] BANERJEE, S a TYAGI, A.K. Functional materials preparation, processing and applications: Elsevier [online]. [cit. 2020-12-27]. Dostupné z:
https://app.knovel.com/web/view/swf/show.v/rcid:kpFMPPA00S/cid:kt009WYO36/viewerType:pdf/root_slug:functionalmaterials?cid=kt009WYO36&page=1&bq=polymer%20gels&sort_on=default&b-subscription=TRUE&b-groupby=true&bsearch-type=tech-reference&bsorton=default&scrollto=.5.6%20Polymer%20Gels&q=polymer%20gels

- [19] Deformační chování polymerních látek – úvod do problematiky: Univerzita Tomáše Bati [online]. [cit. 2020-12-27]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP_01.pdf
- [20] Viskoelastická: Ústav polymeru VŠCHT Praha [online]. [cit. 2020-12-30]. Dostupné z: <https://pol.vscht.cz/files/uzel/0011617/09+KAPITOLA+7.pdf?redirected>
- [21] VADER, D a WYSS, H. Introduction to Rheology [online]. [cit. 2020-12-27]. Dostupné z: <https://www.yumpu.com/en/document/read/6061990/introduction-to-rheology>
- [22] HAUSNEROVÁ, B. Fyzika polymerů: Univerzita Tomáše Bati [online]. Zlín [cit. 2020-12-29]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/index.php?page=fyzika_pol.
- [23] Měření viskozity [online]. [cit. 2020-12-29]. Dostupné z: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/mereni_viskozity.html
- [24] Reologie: Univerzita Tomáše Bati-Fakulta technologická [online]. [cit. 2020-12-29]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_03.pdf
- [25] KVÍTEK, Libor a PANÁČEK, Aleš. Základy koloidní chemie: UNIVERZITA PALACKÉHO-PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA: KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE. Olomouc, 2007.
- [26] TRACHENKO, K. a BRAZHKIN, V. V. Minimal quantum viscosity from fundamental physical constants [online]. Science Advances [cit. 2020-12-19]. Dostupné z: <https://advances.sciencemag.org/content/6/17/eaba3747>
- [27] Williams, Peter A. Phillips, Glyn O. (2010). Gums a stabilisers for the food industry: Royal Society of Chemistry, 323 p. Citováno z <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00CBHXK1/gums-stabilisers-food/an-investi-introduction>
- [28] Food Hydrocolloids [online]. Elsevier [cit. 2021-5-4]. ISSN 0268-005X. Dostupné z: https://www.researchgate.net/journal/0268-005X_Food_Hydrocolloids
- [29] Synergeze/syneresis [online]. [cit. 2020-12-12]. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/hesla/synergeze.html
- [30] Zahušťovadla [online]. [cit. 2020-12-30]. Dostupné z: <http://aditiva.sweb.cz/Zahustovadla.htm>
- [31] BABIČKA, L. Přídavné látky v potravinách. 1. vyd. Praha: Potravinářská komora České republiky, 2012. 67 s. ISBN 978-80-905096-3-4.

- [32] Potraviny a doplňky stravy bez zbytečné chemie: Certified E-Friendly Food [online]. [cit. 2020-12-30]. Dostupné z: https://www.ceff.info/cz/additives/categories?category_id=33&do=categoryDetail
- [33] Polymer science learning centre: The Macrogalleria a Cyberwonderland of Polymer Fun [online]. [cit. 2020-12-05]. Dostupné z: <http://pslc.ws/mactest/cell.htm>
- [34] KOMÁREK, J., MRÁZEK, J. a ŠRÁMEK, M. Deriváty celulózy. Praha, 1966.
- [35] MCMURRY, John. Organická chemie. Přeložil Jaroslav JONAS. V Brně: VUTIUM; V Praze, 2007, ISBN 978-80-214-3291-8.
- [36] FELLER, R. L. a WILT, M. Evaluation of Cellulose Ethers for Conservation. USA: The Getty Conservation Institute, 1990, 173 s. ISBN 0-89236-099-2. [online]. [cit. 2020-12-13]. Dostupné z: <https://celluloseether.com/wp-content/uploads/2017/04/Evaluation-of-Cellulose-Ethers-for-Conservation.pdf>
- [37] BAJEROVÁ, M., GAJZIOK, J., DVOŘÁČKOVÁ, K. a KOLLÁR, P. Polosyntetické deriváty celulózy jako základ hydrofilních gelových systémů. [online]. Veterinární a farmaceutická univerzita Brno, 2008 [cit. 2020-12-13]. Dostupné z: <https://www.prolekare.cz/casopisy/ceska-slovenska-farmacie/2008-2/polosynteticke-derivaty-celulosity-jako-zaklad-hydrofilnich-gelovych-systemu-1196>
- [38] KADAJI, V.G. a BETAGERI, G. V. Water Soluble Polymers for Pharmaceutical Applications: Department of Pharmaceutical Sciences, Western University of Health Sciences [online]. USA, 2011 [cit. 2020-12-15]. Dostupné z: <https://www.mdpi.com/2073-4360/3/4/1972/htm>
- [39] Statní zemědělská a potravinářská inspekce: Přídavné látky (aditiva) [online]. 2017 [cit. 2021-5-4]. Dostupné z: <https://www.szpi.gov.cz/clanek/pridatne-latky-aditiva.aspx>
- [40] WILLIAMS, Petr A., Phillips a Glyn O. Gums and Stabilisers for the Food Industry 14 [online]. [cit. 2020-11-30]. ISBN 978-0-85404-461-0.
- [41] Velíšek, Jan. chemie potravin 1. 2. vyd. tábor: oxis, 2002. 344 s. ISBN 80–86695-00-3 [online]. [cit. 2020-11-30]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect-com.proxy.k.utb.cz/science/article/pii/S0141813020345268>.
- [42] E466 – Karboxymethylcelulóza: Fér potravina [online]. [cit. 2020-12-12]. Dostupné z: <https://www.ferpotravina.cz/seznam-ecek/E466>
- [43] BAK, J.H. a YOO, B. Effect of CMC addition on steady and dynamic shear rheological properties of binary systems of xanthan gum and guar gum:

- International Journal of Biological Macromolecules [online]. [cit. 2020-12-30]. Dostupné z: <https://www-sciencedirect-com.proxy.k.utb.cz/science/article/pii/S0141813018306056>
- [44] E 466 Sodium carboxy methyl cellulose [online]. [cit. 2020-12-12]. Dostupné z: <http://www.cybercolloids.net/library/euspece/e-466-sodium-carboxy-methyl-cellulose>
- [45] CELLULOSE ETHER [online]. [cit. 2020-12-12]. Dostupné z: <https://celluloseether.com/wp-content/uploads/2020/02/Manual-for-SidleyCel.pdf>
- [46] SIDLEYCHEM:Hydroxyethyl Cellulose [online]. China [cit. 2020-12-13]. Dostupné z: <https://celluloseether.com/category/cellulose-ethers/hydroxyethyl-cellulose/>
- [47] Hydroxyethylcelulóza (HEC) [online]. [cit. 2020-12-12]. Dostupné z: <https://www.kimachemical.com/cs/hydroxyethyl-cellulose-hec.html>
- [48] CHEMPOINT A Univar Solutions Company: CHEMIE – POLYETHYLENOXIDE (PEO) [online]. [cit. 2020-12-15]. Dostupné z: <https://www.industrialcellulosics.com/categories/chemistry/polyethylene-oxide-peo>
- [49] Polyethylenglykol. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. [cit. 2020-12-15]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Polyethylenglykol>
- [50] DUPONT – CHEMPOINT A Univar Solutions Company [online]. [cit. 2020-12-15]. Dostupné z: <https://www.industrialcellulosics.com/products/polyox/polyox-wsr-n12k#applicationdetails>
- [51] MANSOUR, Heidi, MINJI, Sohn a AL-GHANANEEM, Abeer. Materials for Pharmaceutical Dosage Forms: Molecular Pharmaceutics and Controlled Release Drug Delivery Aspects. International Journal of Molecular Sciences [online]. 2010 [cit. 2020-12-15], 3298-3322, ISBN 1422-0067. Dostupné z: <https://www.mdpi.com/1422-0067/11/9/3298/htm>
- [52] BRUMMER, R. Rheology Essentials of Cosmetic and Food Emulsions: Springer Laboratory. Berlin: Birkhäuser, 2006. ISBN 978-3-540-29087-2.
- [53] SIDLEYCHEM: Properties of Sodium carboxymethylcellulose [online]. China [cit. 2021-03-16]. Dostupné z: <https://celluloseether.com/properties-of-cmc-carboxymethylcellulose/>
- [54] SEVERA, L a NEDOMOVÁ, Š. Fyzikální a mechanické vlastnosti potravin. Brno: Mendelova univerzita, 2011. ISBN 978-80-7375-521-8.

- [55] MUDGIL, D, BARAK, S a KHATKAR, B.S. Guar gum: processing, properties and food applications—A Review: Journal of food science and technology [online]. 51 (3), 409–418. 2014 [cit. 2021-04-12]. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3931889/>
- [56] LIU, Yantao, FUHOU, Leib a LIANG, He. International Journal of Biological Macromolecules: Physicochemical characterization of galactomannans extracted from seeds of Gleditsia sinensis Lam and fenugreek. Comparison with commercial guar gum [online]. [cit. 2021-04-18]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141813020330749>
- [57] ResearchGate: Carbohydrate Polymers: Guar gum and its composites as potential materials for diverse applications: A review [online]. sciencedirect [cit. 2021-04-12]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/326503327_Equilibrium_and_kinetic_studies_of_the_adsorption_of_acid_blue_9_and_Safranin_O_from_aqueous_solutions_by_MgO_decked_FLG_coated_Fuller's_earth
- [58] NEČAS, J., BARTOŠÍKOVÁ, L., BRAUNER, P., a KOLAR, J. Hyaluronic acid (hyaluronan): a review: Veterinarni Medicina. 2008, vol.53, no.8, 397-411.
- [59] LPAČIK, Lubomir, DE SMEDT, Stefaan, DEMEESTER, Joseph a CHABREČEK, Peter. Chemical Reviews: Hyaluronan: Preparation, Structure, Properties, and Applications†, 1998, vol 98, no. 8, 2666-2668.
- [60] Kyselina hyaluronová: vzorec, složení, vlastnosti, účinky na tělo a použití [online]. [cit. 2021-04-22]. Dostupné z: <https://cs.sodiummedia.com/4158161-hyaluronic-acid-formula-composition-properties-effects-on-the-body-and-use>
- [61] SLÍVA, Jiří a MINÁRIK, Juraj. Hyaluronát – nejen pasivní pozorovatel, nýbrž aktivní modulátor imunitních reakcí: New EU Magazine of Medicine. Praha, 2009, s.75-79.
- [62] Sodium Hyaluronate: What does sodium hyaluronate do [online]. 2016 [cit. 2021-04-21]. Dostupné z: <https://vismed.trbchemedica.co.uk/patient-information/sodium-hyaluronate>
- [63] SNETKOV, Petr, ZAKHAROVA, Kseniia a MOROZKINA, Svetlana. Hyaluronic Acid: The Influence of Molecular Weight on Structural, Physical, Physico-Chemical, and Degradable Properties of Biopolymer [online]. [cit. 2021-04-21]. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC7464276/>

- [64] GRIBBON, P, HENG, B.C. a HARDINGHAM, T.E. The analysis of intermolecular interactions in concentrated hyaluronan solutions suggest no evidence for chain–chain association: *Biochem J.* vol.350, 2000, 329-335.
- [65] FUJII, K., KAWATA, M., KOBAYASHI, Y., OKAMOTO, A.: Effects of the addition of hyaluronate segments with different chain lengths on the viscoelasticity of hyaluronic acid solutions. *Biopolymers.* vol.38, 1996, 583–591, DOI:10.1002/(SICI)1097-0282(199605)38:5%3C583::AID-BIP4%3E3.0.CO;2-O.
- [66] VELEBNÝ, Vladimír. Hyaluronan-biopolymer pro tkáňové inženýrství: Teze habilitační práce [online]. VUT Brno, 2012, 4-27. [cit. 2021-04-22].
- [67] CHEMICKÉ SLOŽENÍ ŽIVÉ HMOTY: Kyselina hyaluronová [online]. [cit. 2021-04-21]. Dostupné z: <https://www.sci.muni.cz/ptacek/Chemie-bar.htm>
- [68] LAURENT, T.C. a BALAZS, E.A. Structure of hyaluronic acid: *Chemistry and Molecular Biology of the Intercellular Matrix 2.* 1970, s. 703-732.
- [69] LAPČÍKOVÁ, Barbora, VALENTA, Tomáš a LUBOMÍR, lapčík. Rheological Properties of Food Hydrocolloids based on Polysaccharides: *J. Polymer Mater.* Vol. 34, No. 3, 2017, 631-645.
- [70] Polymer science leasing centre: The Macrogalleria a Cyberwonderland of polymer Fun [online]. 2002 [cit. 2021-5-1]. Dostupné z: <http://pslc.ws/mactest/cell.htm>
- [71] GRUNDĚLOVÁ, Lenka. Stabilita a chování hyaluronanu v roztocích pro technologii výroby farmaceutických přípravků. Disertační práce: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická. Zlín, 2014.
- [72] BJÖRN, Annika, KARLSSON, Anna a EJLERTSSON, Jörgen. Rheological Characterization. Department of Thematic Studies, Water and Environmental Studies. Sweden, 2012, 63-76.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

A	plocha [m ²]
c	koncentrace [mol/l]
De	debořino číslo
EN	evropská norma
F	síla [N]S
G	smykový modul
E	aktivační energie
ITT	index toku taveniny
K	konstanta pro dvojici polymer (rozpouštědla)
k	konstanta přístroje
L	délka kapiláry [m]
M	krouticí moment
m	hmotnost [kg]
Δp	tlakový spád v kapiláře [Pa]
Q	objemový průtok v kapiláře [m ³ .s ⁻¹]
R	poloměr kapiláry [m]
T	termodynamická teplota [°C]
u, u _{ref}	rychlost pádu kuličky [m.s ⁻¹]
V	objem [m ³]
σ	tečné napětí [Pa]
τ	smykové napětí [Pa]
γ	smykové rychlost [s ⁻¹]
$\frac{dv}{dx}$	gradient rychlosti
η	dynamická viskozita [Pa.s]
θ	doba pozorování [s]

φ	úhel pootočení válce
α	úhel
ω	úhlová rychlost vnějšího válce
ρ_k	hustota kuličky [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]
ρ	hustota kapaliny [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]
τ	doba průchodu kuličky mezi dvěma ryskami [s]
h	výška sloupce kapaliny
A,B	empirické konstanty
CMC	hydroxyethylcelulóza
HEC	hydroxyethylcelulóza
PEO	polyethylenoxid
GG	guarová guma
HA	hyaluronát sodný
η_{rel}	relativní viskozita
η_0	viskozita čistého viskozitního prostředí
η_{sp}	specifická viskozita
η_{red}	redukováná viskozita
η_{inh}	inherentní viskozita
$[\eta]$	limitní viskozitní číslo (vnitřní viskozita)
k	součinitel konzistence ($\text{Pa}\cdot\text{s}^n$)
n	index toku
τ_0	mez toku

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Rychlostní profil toku v kapalině mezi nepohyblivou a pohybující se deskou [8]	14
Obrázek 2 Toková a viskozitní křivka Newtonské kapaliny [8]	15
Obrázek 3 Vliv toku na uspořádání částic v ne-Newtonské kapalině [8]	16
Obrázek 4 Newtonské a ne-Newtonské kapaliny [52]	16
Obrázek 5 Reologické modely pro elastickou a viskózní látku [21]	20
Obrázek 6 Kelvinův model [17]	20
Obrázek 7 Maxwellův model [17]	21
Obrázek 8 Tucketův model [17]	23
Obrázek 9 Rotační viskozimetr deska-deska a) Systém Couett s otáčivým vnitřním válcem, b) Systém Searle s otáčivým vnějším válcem [23]	25
Obrázek 10 Rotační viskozimetr kužel-deska a) Systém Couett s otáčivým kuželem, b) Systém Searle s otáčivou deskou [23]	26
Obrázek 11 Rotační viskozimetr deska-deska [22]	26
Obrázek 12 Kapilární (průtokové) viskozimetr [22]	27
Obrázek 13 Skleněné kapilární viskozimetry a) Ostwaldův viskozimetr, b) Ubbelohdeho viskozimetr [24]	28
Obrázek 14 Hopplerův viskozimetr [23]	29
Obrázek 15 Strukturní vzorec celulózy [70]	34
Obrázek 16 Struktura karboxymethylcelulózy [53]	37
Obrázek 17 Strukturní vzorec HEC [46]	39
Obrázek 18 Polyethylenoxid [49]	40
Obrázek 19 Základní chemická struktura guarové gumy [57]	41
Obrázek 20 Chemická struktura kyseliny hyaluronové [67]	44
Obrázek 21 Závislost dynamické viskozity na smykové rychlosti deformace 0,5 hm.% CMC při 25°C ve vodném roztoku	52
Obrázek 22 Závislost dynamické viskozity na smykové rychlosti deformace 0,5 hm.% CMC při 30°C ve vodném roztoku	52
Obrázek 23 Závislost dynamické viskozity na smykové rychlosti deformace 0,5 hm.% CMC při 35 °C ve vodném roztoku	53
Obrázek 24 Závislost dynamické viskozity na smykové rychlosti deformace 0,5 hm.% GG při 25°C ve vodném roztoku	54
Obrázek 25 Závislost dynamické viskozity na smykové rychlosti deformace 0,5 hm.% GG při 30°C ve vodném roztoku	54
Obrázek 26 Závislost dynamické viskozity na smykové rychlosti deformace 0,5 hm.% GG při 35°C ve vodném roztoku	55

Obrázek 27 Závislost dynamické viskozity na smykové rychlosti deformace 0,5 hm.% kyseliny hyaluronové při 25°C ve vodném roztoku.....	56
Obrázek 28 Závislost redukované viskozity na koncentraci vodního roztoku HA o koncentraci 0,5 hm.% při 25°C.....	57

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Technická specifikace HAAKE RheoStress 1	48
Tabulka 2 Vliv teploty T na parametry toku modelu Herschel-Bulkley pro 0,5 hm.% karboxymethylcelulózy v destilované vodě.....	58
Tabulka 3 Vliv teploty T na parametry toku modelu Herschel-Bulkley pro 0,5 hm.% Guarové gumy v destilované vodě	59
Tabulka 4 Vliv teploty T na parametry toku modelu Herschel-Bulkley pro 0,5 hm.% kyseliny hyaluronové v destilované vodě.....	59