

Chování polysacharidů na fázovém rozhraní kapalina/plyn

Libor NOVÁK

Bakalářská práce
2011

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav fyziky a mater. inženýrství

akademický rok: 2010/2011

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Libor NOVÁK**
Osobní číslo: **T08699**
Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**

Téma práce: **Chování polysacharidů na fázovém rozhraní kapalina/plyn**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte rešerši na zadané téma s využitím doporučené literatury a databázových informačních zdrojů.
2. Na základě získaných informací optimalizujte proces měření povrchového napětí hydroxyethyl celulózy (HEC) pomocí prstencové a destičkové metody.
3. Měření povrchového napětí proveďte s ohledem na rozdílné teploty přípravy polymerního roztoku, respektive pro roztoky s rozdílnou distribucí molekulových hmotností HEC.
4. Získané výsledky přehledně diskutujte v závěrečných kapitolách bakalářské práce a proveďte jejich kritické srovnání.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. Bartovská L., Šišková M.: Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav, VŠCHT Praha 2005.
2. Pouchlý J.: Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav, VŠCHT Praha 1998.
3. Morawetz, H.: Chování makromolekul v roztoku, nakladatelství Československé akademie věd, Praha 1971.
4. Hiement P., Rajagopalan R.: Principles of Colloids and Surface Chemistry, Marcel Dekker New York 1997, ISBN 0-8247-9397-8.
5. Coveney, P., Highfield, R.: Mezi chaosem a řádem. Mladá fronta, 2003.
6. Hunter R. J.: Introduction to modern colloid science. Oxford university press, New York, 1994.
7. Shaw D. J.: Introduction to colloid and surface chemistry. Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992.
8. Pashley R. M., Karaman M. E.: Applied surface and colloid chemistry. John Wiley and Sons, Chichester, 2004 .
9. Hiemenz P. C.: Principles of colloid and surface chemistry. Marcel Dekker, New York, 1997.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Antonín Minařík, Ph.D.

Ústav fyziky a mater. inženýrství

Datum zadání bakalářské práce:

14. února 2011

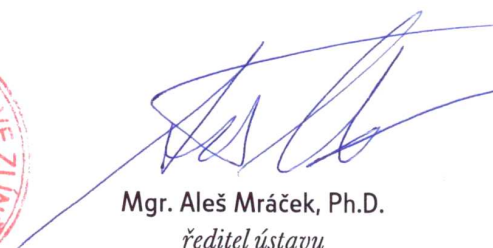
Termín odevzdání bakalářské práce:

30. května 2011

Ve Zlíně dne 14. února 2011



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.
ředitel ústavu

ABSTRAKT

Byl studován vliv procesních parametrů přípravy a měření vodného roztoku 2-hydroxyethylcelulózy na samo-organizační schopnosti tohoto polymeru na fázovém rozhraní kapalina/vzduch pomocí Du Noüyho prstencové metody. Studovanými parametry byly: teplota přípravy roztoku, střední molekulová hmotnost použitého polymeru, rychlost ponoření sondy do roztoku, rychlost vyhledávání maximální síly pro měření povrchového napětí (σ), rychlost vlastního měření σ a návratnost sondy mezi jednotlivými měřeními σ . Bylo zjištěno, že Du Noüyho metoda měření změn σ v čase poskytuje celou řadu zajímavých informací o mobilitě 2-HEC v roztoku, respektive o jejích samo-organizačních schopnostech na fázovém rozhraní kapalina/vzduch.

Klíčová slova:

povrchové napětí, fázová rozhraní, samo-organizace, Du Noüyho metoda, procesní parametry, 2-hydroxyethylcelulóza

ABSTRACT

The effect of process parameters, preparation and measurement of aqueous solution of 2-hydroxyethylcellulose on the self-organizational ability of this polymer at the phase interfaces liquid / air with Du Noüyho ring method was studied. Studied parameters were: solution temperature, average molecular weight of used polymer, the speed of immersion of probe into the solution, the search speed for maximum force of surface tension measurement (σ), the speed of σ measurement and return distance the probe between measurements σ . It was found that Du Noüyho method of measuring changes σ over time provides a lot of interesting information about the mobility of 2-HEC solution, and their self-organizational capabilities at the liquid / air interface.

Keywords:

Surface tension, phase interfaces, self-organization, Du Noüyho method, process parameters, 2-hydroxyethylcellulose

Chtěl bych tímto poděkovat mému vedoucímu bakalářské práce Ing. Antonínu Minaříkovi Ph. D za jeho péči, trpělivost a pomoc při jejím vypracování. Také bych mu rád poděkoval za veškeré cenné rady, které mi poskytl, čas který mi obětoval a v neposlední řadě také za pomoc při práci v laboratoři. Poděkování samozřejmě patří i celé mé rodině, která mě ve studiu aktivně podporuje.

Prohlašuji, že jsem na bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků, je-li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uveden jako spoluautor.

Ve Zlíně

.....

Podpis studenta

OBSAH

ÚVOD.....	8
I TEORETICKÁ ČÁST	9
1 BIOPOLYMERY	10
1.1 SACHARIDY – PALIVO A STAVEBNÍ MATERIÁL.....	11
1.1.1 Dělení monosacharidů podle biochemické funkce	14
Primární monosacharidy.....	14
Sekundární monosacharidy	14
1.2 POLYSACHARIDY.....	15
1.2.1 Stavební polysacharid - celulóza.....	16
1.2.2 Deriváty celulózy.....	18
1.2.3 Hydroxyethylcelulóza - HEC.....	19
1.2.3.1 Vlastnosti a praktické využití HEC.....	21
2 POVRCHOVÉ NAPĚTÍ.....	25
2.1 PROJEVY A VÝZNAM POVRCHOVÉHO NAPĚTÍ	25
2.2 DEFINICE POVRCHOVÉHO NAPĚTÍ.....	26
2.2.1 Termodynamická definice povrchového napětí.....	27
2.3 FYZIKÁLNÍ PODSTATA VZNIKU POVRCHOVÉHO NAPĚTÍ	27
2.4 POVRCHOVÁ ENERGIE	28
2.4.1 Příklady hodnot povrchového napětí čistých kapalin	29
2.5 POVRCHOVÉ NAPĚTÍ ROZTOKU	29
3 MĚŘENÍ POVRCHOVÉHO A MEZIFÁZOVÉHO NAPĚTÍ.....	31
3.1 STATICKÉ METODY.....	31
3.1.1 Wilhelmyho metoda	31
3.1.2 Analýza profilu kapky.....	32
3.2 SEMISTATICKÉ METODY.....	34
3.2.1 Odtrhávací metody	34
3.2.2 Du Noüyho metoda odtrhování prstence.....	35
3.2.3 Wilhelmyho destičková metoda – měření maximální síly.....	36
3.3 DYNAMICKÉ METODY	37
II PRAKTICKÁ ČÁST	38
4 PŘÍPRAVA POLYMERNÍCH ROZTOKŮ PRO MĚŘENÍ	39
4.1 ČIŠTĚNÍ SKLA A SUBSTRÁTU	39
4.2 PŘÍPRAVA ROZTOKŮ, ROZPOUŠTĚNÍ HEC VE VODĚ	39
5 MĚŘENÍ ZMĚN POVRCHOVÉHO NAPĚTÍ V ČASE.....	41
6 VÝSLEDKY A DISKUZE	43

6.1	DEFINICE PARAMETRŮ.....	43
6.2	VLIV SLEDOVANÝCH PARAMETRŮ NA RYCHLOST ZMĚNY σ V ČASE.....	48
	ZÁVĚR	57
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	58
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	61
	SEZNAM OBRÁZKŮ	63
	SEZNAM TABULEK.....	66
	SEZNAM PŘÍLOH.....	67

ÚVOD

Studium samo-organizace jako takové je velmi zajímavou oblastí, jak z fyzikálního, chemického, tak i biologického hlediska. Jedním z příkladů samo-organizace z fyzikálního hlediska, může být reorganizace biopolymeru 2-hydroxyethylcelulózy (2-HEC) na fázovém rozhraní kapalina/vzduch. Tento vysoce komplexní proces postupného přeuspořádání řetězců 2-HEC je spojen s postupným poklesem hodnoty povrchového napětí v čase. Tento děj je závislý na celé řadě vzájemně provázaných parametrů jakými jsou typ polymeru (funkční skupiny, boční řetězce, molekulová hmotnost, atd.), koncentrace polymeru a způsob vlastní přípravy daného roztoku.

Tento problém je neustále aktuální [35-37] a skýtá celou řadu nezodpovězených otázek. Změna povrchového napětí u polysacharidů byla studována celou řadou technik, z nichž nejčastěji byla používána metoda visící kapky [7, 23].

Cílem této práce je prostudovat vliv procesních parametrů přípravy polymerního roztoku 2-HEC a parametrů procesu měření změn povrchového napětí (σ) v čase pomocí Du Noüyho prstencové metody, respektive Wilhelmyho destičkové metody. Vyhodnotit vhodnost použití této metody pro měření změn σ v čase a objasnit vliv jednotlivých parametrů měření na rychlost reorganizace polymeru na fázovém rozhraní kapalina/vzduch.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 BIOPOLYMERY

Biopolymery - Přírodní makromolekulární látky

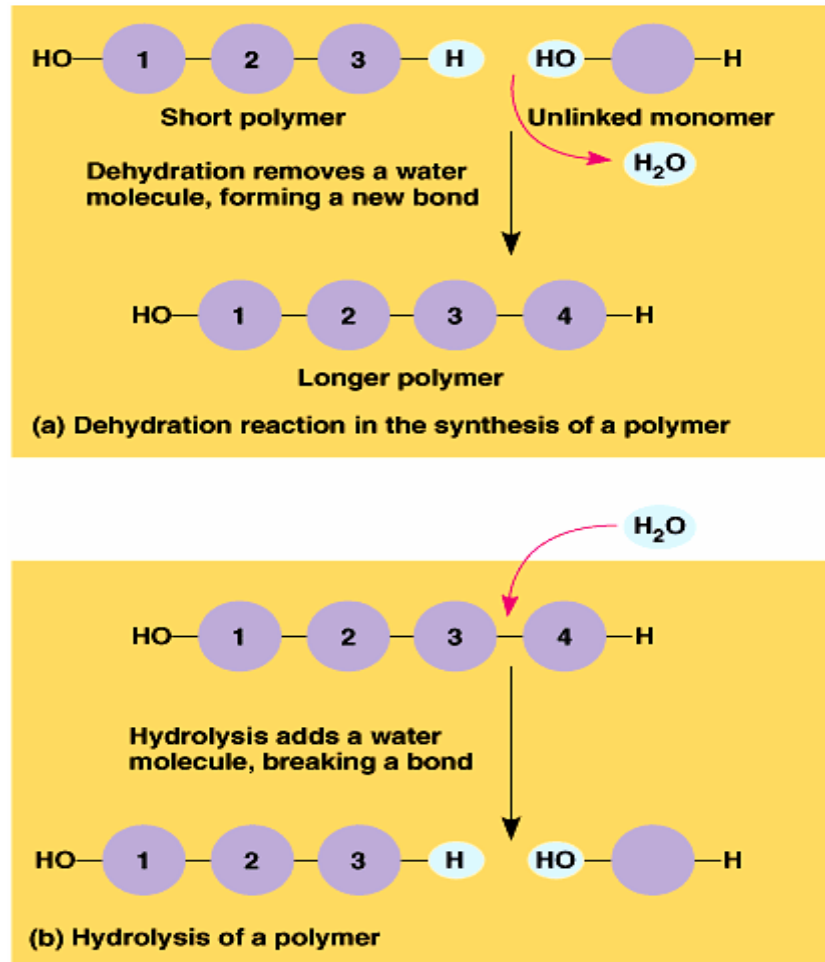
Biologická makromolekula nebo biopolymer je látka vzniklá v organismu z více stejných nebo různých nízkomolekulárních látek. Jejich molekulová hmotnost se pohybuje v tisících až milionech g/mol. Z chemického hlediska se jedná o polysacharidy, proteiny (polypeptidy) a nukleové kyseliny. Biopolymery vznikají kondenzací monomerů, ze kterých sestávají a hydrolýzou se rozkládají. Při této kondenzační reakci vzniká molekula vody a molekula vody se naopak spotřebuje při hydrolytickém rozkladu. Hydrolýza probíhá například při procesech trávení.

Kondenzace

Při kondenzaci je k dispozici jeden monomer obsahující skupinu –OH a druhý –H. Při této reakci ztrácí reagující systém energii a velmi často probíhá za asistence enzymů.

Hydrolýza

Při hydrolýze se vazba mezi monomery rozbíjí za účasti molekuly vody. Hydroxylová skupina se připojí k jednomu z monomerů a vodík k druhému [24-26].



Obrázek 1: Schéma procesu kondenzace a hydrolyzy polymerního řetězce [26].

1.1 Sacharidy – palivo a stavební materiál

Monosacharidy mají strukturu s opakující se skupinou CH_2O . Nachází se zde také karbonylová skupina $\text{C}=\text{O}$. Podle pozice této skupiny je rozdělujeme aldózy a ketózy. Například glukóza se řadí mezi aldózy a fruktóza mezi ketózy. Dalším znakem je počet uhlíků, v monosacharidech je obsaženo 3 – 7 uhlíků [26].

Monosacharidy jsou nejjednodušší ze sacharidů a nelze je dále dělit. Tvoří základní stavební jednotku všech dalších složitějších sacharidů - oligosacharidů a polysacharidů. Sacharidy bývají nepřesně nazývány cukry, přitom jako cukry označujeme jen sacharidy sladké chuti, což většina monosacharidů splňuje. Sacharidy jsou nejrozšířenějšími látkami přírody [27]. Jsou obdařeny mnoha zajímavými funkcemi a některé dokonce nebyly dodnes přesně objasněny.

Chemické složení monosacharidů

Z chemické stránky jsou monosacharidy polyhydroxyderiváty karbonylových sloučenin (aldehydů nebo ketonů). Polyhydroxyaldehydy jsou aldózy, obsahující aldehydovou skupinu $-\text{CH}=\text{O}$ a několik hydroxylových skupin $-\text{OH}$. Polyhydroxyketony jsou ketózy, obsahující místo aldehydové skupiny ketoskupinu $>\text{C}=\text{O}$. Pomocí počtu uhlíků v řetězci je dělíme na triózy, tetrózy, pentózy, hexózy a heptózy. Tyto hlediska lze uplatnit při tvorbě obecného názvu skupin monosacharidů, například aldehydické monosacharidy se 6 atomy uhlíku se nazývají aldohexózy, ketonické monosacharidy se 4 atomy uhlíku jsou ketotetrózy [26, 27].

Optická aktivita monosacharidů

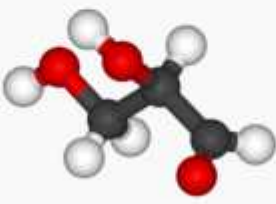
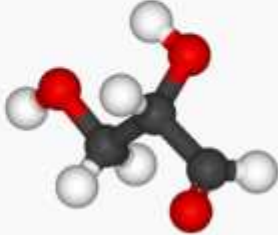
Monosacharidy jsou vyjma dihydroxyacetonu opticky aktivní sloučeniny a obsahují minimálně jedno chirální centrum, které stáčí rovinu polarizovaného světla o určitý úhel doleva (levotočivé nebo pravotočivé). Čím delší je řetězec sacharidu, tím více chirálních center obsahuje. Stejně fyzikální a chemické vlastnosti mají jen dvojice molekul, které navzájem tvoří zrcadlové obrazy, tzv. enantiomery nebo také antipody (liší se konfigurací na všech atomech uhlíku).

Monosacharidy dělíme podle pozice $-\text{OH}$ skupiny na posledním chirálním atomu uhlíku ve Fischerově projekci do dvou řad:

- řada D má $-\text{OH}$ skupinu napravo (*dexter*)
- řada L má $-\text{OH}$ skupinu nalevo (*laevo*).

Toto rozdělení vychází ze skutečnosti, že existují pouze dvě aldotriózy (D-glyceraldehyd a L-glyceraldehyd).

I když konfigurace D a L nesouvisí se skutečným směrem otáčení roviny polarizovaného světla, má většina D-monosacharidů pravotočivý charakter.

Řada	D-glyceraldehyd	L-glyceraldehyd
Fischerova projekce	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$
Prostorové uspořádání		
Optická aktivita	pravotočivý (+)	levotočivý (-)

Obrázek 2: Pravotočivé a levotočivé monosacharidy [27].

Cyklické formy monosacharidů

Monosacharidy se málokdy vyskytují v lineárních formách. Dochází tady k vnitřní cyklizaci, jedna ze vzdálenějších –OH skupin, reaguje s karbonylovou skupinou a u aldóz dochází ke vzniku *hemiacetálové* (poloacetalové), resp. u ketóz ke vzniku *hemiketálové* (poloaketálové) formy monosacharidu. Může přitom vznikat buď furanóza (zkráceně f), forma s pětičlenným heterocyklickým cyklem, obsahující jeden kyslíkový heteroatom, nebo pyranóza (zkráceně p) s šestičlenným kruhem a také s jedním kyslíkovým heteroatomem. Aldehydická resp. ketonová skupina se může měnit, přičemž vznikající hydroxylová skupina se nazývá hemiacetálová (resp. hemiketálovou) neboli **glykosidická hydroxyskupina. Tato je reaktivnější než jiné hydroxyskupiny v molekule monosacharidů. Zároveň je nositelkou redukčních vlastností dané molekuly.**

Při cyklizaci vzniká též nový typ izomerie. Vznikající cyklický útvar monosacharidu může mít dvě podoby, α a β . U D-sacharidů se α -forma vyznačuje tak, že hemiacetálová (hemiketálová) hydroxyskupina směřuje v Haworthově projekci dolů, u β -formy je to opačně. Tyto dva izomery se nazývají anomery a liší se svými fyzikálními vlastnostmi. V roztoku se většinou vyskytují oba a procesem zvaným mutarotace, která bývá doprovázena změnou optické otáčivosti, může snadno přecházet jeden v druhý [26, 27].

Je-li potřebné vytvořit název monosacharidu, musíme uvést za sebou tyto skutečnosti:

- **anomerii (α/β),**
- **řadu (D/L),**
- **název monosacharidu (např. glukóza),**
- **typ cyklické formy (furanóza/pyranóza).**

Kompletní název monosacharidu může vypadat například: **α -D-glukopyranóza**. Někdy bývají názvy příliš dlouhé, zejména při pojmenovávání oligosacharidů, a proto se používají při zápisu různé zkratky (α -D-glc-p).

1.1.1 Dělení monosacharidů podle biochemické funkce

Primární monosacharidy

Primární monosacharidy se vyskytují ve většině organismů. Patří sem triózy D-glyceraldehyd a dihydroxyaceton, z tetróz se v organismech vyskytuje pouze D-erythróza. Dále pak pentózy, které jsou důležité pro primární metabolismus živých organismů, a to: D-ribóza, složka kyseliny ribonukleové a D-2-deoxyribóza, složka kyseliny deoxyribonukleové. Kromě těchto je také důležitá D-ribulóza, jejíž deriváty jsou podstatné při přeměnách sacharidů a při fotosyntéze. Z hexóz jsou důležité D-glukóza (hroznový cukr, dextróza), jenž se hojně vyskytuje v rostlinných plodech a D-fruktóza (ovocný cukr, levulosa). Tyto nejznámější hexózy jsou často základní stavební jednotkou mnohých oligosacharidů, polysacharidů a glykosidů [27].

Sekundární monosacharidy

Sekundární monosacharidy nejsou součástí základního metabolismu většiny organismů a jejich přítomnost není pro buňku nezbytně nutná.

Sekundární monosacharidy tvoří širokou, rozmanitou skupinu látek. Řadíme sem především:

- monosacharidy s netypickou konfigurací na chirálních centrech včetně těch, které patří do L-řady (deoxymonosacharidy s odštěpeným atomem kyslíku)

- monosacharidy s methylovanými nebo acetylovanými -OH skupinami,
- monosacharidy s aminoskupinami
- monosacharidy s větveným uhlíkatým řetězcem.

Význam sekundárních monosacharidů je rozmanitý. Mohou tvořit jak součást polysacharidů, tak i glykosidů nebo glykolipidů. Aminosacharidy tvoří součást buněčné stěny bakterií, sacharidy s větveným řetězcem mohou být obsaženy v antibiotických lécích, atd [27].

Význam monosacharidů

Monosacharidy mívají sladkou chuť. Z chemického hlediska lze za sladkou chuť považovat seskupení -O-CH-CH-OH, které se vyskytuje například i u alkoholu glycerolu, což je podle všeho příčinou jeho sladké chuti.

Rostliny využívají monosacharidů k lákání zvířat. Třeba pro zisk opylovačů a tím pro šíření semen [26, 27].

1.2 Polysacharidy

Polysacharidy jsou polymerní cukry, tvořeny monosacharidovými jednotkami, které jsou spojeny *glykosidickou vazbou*. Bývají amorfnní, často nerozpustné ve vodě a oproti spoustě monosacharidů nemají sladkou chuť.

Pokud je molekula polysacharidu složena pouze z jednoho druhu monosacharidových jednotek, jde o *homopolysacharid*. V opačném případě pak o *heteropolysacharid*.

Polysacharidy se většinou popisují obecným vzorcem $C_n(H_2O)_{n-1}$, proto se dříve nazývaly *karbohydráty*.

V přírodě jsou polysacharidy velmi rozšířené. Mezi nejběžnější patří škrob, glykogen, celulóza a chitin [25, 26].

Zásobní polysacharid rostlin - škrob

Škrob je zásobní látkou, která se nejčasteji vyskytuje v rostlinách. Skládá se z monomerů glukózy lineárně spojených glykosidickou vazbou. Úhel této vazby dává molekule výsledný spirálovitý tvar.

Amylóza je nejjednodušší formu škrobu a je nevětvená.

Amylopektin je složitější formu škrobu a je větvený.

Obě tyto složky jsou složeny z glukózových jednotek spojených α (1-4)-vazbou. Amylóza obsahuje několik set glukózových jednotek. Amylopektin několik tisíc glukózových jednotek. Větve jsou vázány na hlavní řetězec α (1-6)-vazbou.

Rostliny skladují škrob v plastidech (chloroplasty, chromoplasty, leukoplasty). Živočichové mají enzymy schopné odbourat rostlinný škrob. Brambory, rýže, pšenice a další obiloviny bývají proto pro svůj obsah škrobu hlavním zdrojem lidské diety.

Glykogen je zase rezervní látkou u živočichů. Jeho struktura je podobná jako u amylopektinu [25, 26].

Zásobní polysacharidy živočichů – glykogen

Živočichové ukládají svoje zásobní polysacharidy v podobě glykogenu. Glykogen je obdobně stavěný jako amylopektin, jen více větvený. Lidé a další obratlovci skladují glykogen nejvíce v játrech a svalech. Pokud je podroben hydrolýze, získává se glukóza pro buněčnou respiraci. Zásoba glykogenu v játrech a svalech však není příliš velká. Spotřebuje se přibližně za jeden den a je nutné ji doplnit potravou [25, 26].

1.2.1 Stavební polysacharid - celulóza

Celulóza je jedna z nejvíce rozšířených přírodních vysokomolekulárních látek. Tvoří téměř celou třetinu rostlinného světa. Nejvíce se vyskytuje v bavlně (obsah asi 92 % čisté celulózy). Technicky se získává ze dřeva. Ročně se jí spotřebuje ze dřeva pro výrobu,

papíru, vláken, fólií, laků, paliva, výbušnin (nitrátu celulózy) atd. přibližně 500 miliónů tun. K výrobě celulózy se používají dva hlavní způsoby, při kterých se odstraní všechny nežádoucí komponenty dřevní hmoty. První způsob spočívá ve vaření drobných částí dřeva v roztoku hydroxidu sodného. Druhým způsobem je zpracování dřevní hmoty s využitím hydrogensířičitanu vápenatého.

Celulóza je ve vodě nerozpustná, ale lze ji rozpustit v amoniakálním roztoku hydroxidu měďnatého (Schweitzerovo činidlo). Působením koncentrovaného roztoku hydroxidu sodného na celulózu vzniká alkaliceulóza, jež je použitelná pro výrobu esterů a éterů celulózy.

Celulóza, pod starším názvem známá také jako buničina, je polysacharid skládající se z β -D-glukózy. Jednotlivé glukózové jednotky jsou spojeny β (1,4) glikosidickou vazbou a vytváří dlouhé, nerozvětvené řetězce, jež jsou nerozpustné ve vodě. Celulóza je hlavní stavební jednotkou primárních rostlinných buněčných stěn a spolu s ligninem tvoří stavbu i sekundárních buněčných stěn. Celulóza je nejrozšířenějším biopolymerem na Zemi, ročně ji vzniká až $1,5 \times 10^9$ tun [25, 26].

Struktura celulózy a její funkce v buněčné stěně

Celulóza je tvořena nerozvětvenými polymerními řetězci z asi pěti set D-glukosových jednotek. Dlouhé nevětvené řetězce celulózy vytváří v buněčných stěnách rostlin vyšší struktury - mikrofibrily spojené pomocí vodíkových můstků – odtud vyplývá nerozpustnost celulózy ve vodě. Mezi další složky buněčných stěn patří xyloglukany, pektiny a případně lignin.

Směr růstu buňky určuje uspořádání mikrofibril. Jsou-li tyto mikrofibrily v dané části uspořádány rovnoběžně, buňka se rozvíjí ve směru kolmém na směr mikrofibril.

Syntézu celulózy provádí enzym celulózasyntáza, který je obsažen v membránách rostlinných buňek. Je to velká komplexní sloučenina, která syntetizuje vždy přesně 36 vláken. Tyto se téměř okamžitě spojují do kompaktní mikrofibrily a vyrábí vazby s buněčnou stěnou. Pohyb této komplexní sloučeniny plazmatickou membránou určuje směr uložení mikrofibrily ve stěně [28-30].

Význam celulózy v přírodě

Většina živočichů sama o sobě nemají schopnost enzymaticky rozštěpit β (1,4) glykosidické vazby mezi jednotlivými glukózovými jednotkami, a proto je pro většinu živočichů celulóza nestravitelná a v potravě se vyskytuje jako vláknina, která projde trávicím traktem.

Oproti tomu bakterie mají schopnost celulózu štěpit a metabolizovat. Při hydrolytickém štěpení celulózy vznikají štěpné produkty (cellopentóza, cellotetróza, cellotrióza, cellobióza) včetně glukózy. Proto býložravci často hostí ve své trávicí trubici symbiotické bakterie, které jsou schopny celulózu buněčných stěn rozštěpit a umožnit tak býložravci využít energii, která je v ní obsažena [28-30].

Technické využití celulózy

V průmyslu se celulóza izoluje ze dřeva odstraněním ostatních nežádoucích složek, jako je lignin, hemicelulosa, oleje a jiné. Celulózové vlákno se nejčastěji používá v papírenském a textilním průmyslu. Celulóza tvoří hlavní složku papíru a rostlinných vláken z bavlny, lnu i konopí. Jejím derivátem jsou pak umělá vlákna, jako je kupříkladu acetát celulózy nebo viskóza, která se používá jako surovina k výrobě umělého hedvábí či celofánu. Nitrací celulózy pak vzniká nitrocelulóza, která je známá jako střelná bavlna [28-30].

1.2.2 Deriváty celulózy

Celulóza tvoří základní složku pro výrobu mnoha odvozených derivátů, zejména s ohledem na jejich rozpustnost ve vodě.

Estery celulózy

Estery celulózy patří mezi nejvýznamnější a nejpoužívanější deriváty celulózy. Jsou připravovány z anorganických a organických kyselin. Mezi nejznámější patří acetát celulózy, nitrocelulóza, propionát celulózy a směsné organické estery celulózy.

Nitráty celulózy

Celulóza + nitrační směs ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$)

Využití: střelná bavlna (12-14 % N_2) nebo kolodiová bavlna (10-12 % N_2)

Celuloid

Kolodiová bavlna + změkčovač (kafr)

Využití: výroby obroučky brýlí, psací a kancelářské potřeby (pravítka), toaletní potřeby, zubní kartáčky, hřebeny, pouzdra na mýdla, atd. Nevýhodou je vysoká hořlavost.

Acetát celulózy

Celulóza + anhydrid kyseliny octové ($(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$)

Využití: výroba filmu (nehořlavá filmová podložka), meziprodukt textilního průmyslu

Étery celulózy

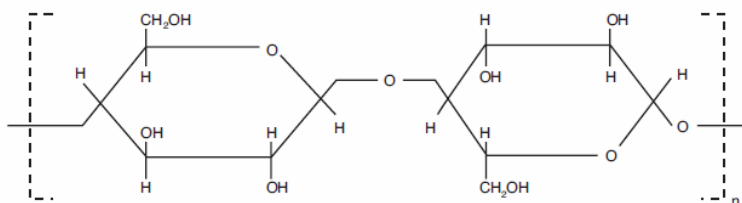
Tyto deriváty celulózy se řadí mezi termoplastické látky, jejichž vlastnosti jsou závislé na stupni substituce celulóзовého řetězce a chemickém složení. Jejich výroba spočívá v éterifikaci -OH skupin na řetězci celulózy pomocí organických halogenidů, alkénoxidů nebo olefinů, jenž jsou aktivovány prostřednictvím polárního substituentu v alkalickém prostředí. Obecně řečeno vzniká v prvním kroku alkaliceleulóza, na kterou se následně nechají působit éterifikační činidla. Velká většina éterů celulózy je rozpustná ve vodě. Do této skupiny derivátů řadíme metylcelulózu, etylcelulózu, benzylcelulózu, karboxymethylcelulózu a hydroxyethylcelulózu [17, 19].

1.2.3 Hydroxyethylcelulóza - HEC

HEC je nepolární, ve vodě rozpustný polymer, který může zahušťovat, zpevňovat, vázat, emulgovat, vytvářet filmy, stabilizovat, dispergovat, zadržovat vodu a poskytovat ochranné koloidní účinky [1].

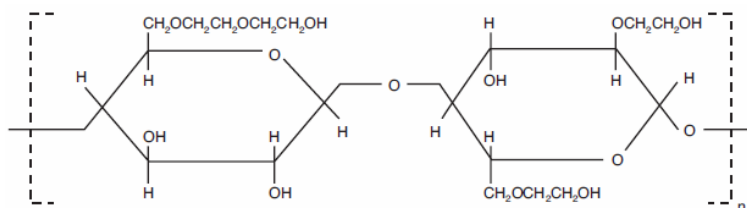
Chemická struktura HEC

HEC je pojmenována podle dvou základních komponent: celulózy a hydroxyethylových bočních řetězců, které zajišťují rozpustnost HEC ve vodě (viz. Obrázek 1).



Obrázek 3: Strukturální vzorec celulózy [1].

Při výrobě HEC reaguje čistá celulóza s hydroxidem sodným za vzniku nabotnané alkaliceleulózy. Tato alkalicky ošetřená celulóza je chemicky reaktivnější, než obyčejná. Reakcí celulózy s etylenoxidem vzniká HEC. V této reakci se atomy vodíku v hydroxylových skupinách celulózy nahrazují hydroxyethylovými. Obr. 4 znázorňuje idealizovanou strukturu HEC.



Obrázek 4: Strukturální vzorec HEC [1].

Množství substituovaných molekul na celulóзовém řetězci pomocí etylenoxidu lze popsat popsán dvěma termíny: stupněm substituce (D.S.) a molární substituce (M.S.).

D.S. označuje průměrný počet hydroxylových pozic na anhydridoglukózové jednotce, která zreagovala s etylenoxidem. Od každé anhydridoglukózové jednotky celulózy má molekula tři hydroxylové skupiny; maximální hodnota pro D.S. jsou tři (viz. Obrázek 4).

M.S. je definována jako průměrný počet etylenoxidových molekul, které zreagovaly s každou anhydridoglukózovou jednotkou. Jakmile se hydroxyethylenová skupina připojí, může dále reagovat s dalšími etylenoxidovými jednotkami. Dokud je etylenoxid k dispozici, může reakce teoreticky pokračovat bez omezení (viz. Obr. 4) [1].

1.2.3.1 Vlastnosti a praktické využití HEC

Tvorba filmů

Filmy HEC připravené z vodných roztoků se aplikují při výrobě papíru s povlaky, které jsou odolné vůči olejům, tukům a většině rozpouštědel. Což může přispívat k vynikajícímu udržování inkoustu na povrchu papíru. Filmy HEC lze velmi dobře využít jako dočasné ochranné nátěry při přepravě a zpracovávání s následným odstraněním omytím ochranné vrstvy [1].

Zadržování vody

HEC pomáhá udržovat obsah vody v přípravcích na požadovaných úrovních. Tato vlastnost umožňuje přípravkům redukovat obsah potřebné vody s využitím např. ve stavebnictví (cementové malty, keramické prášky) [1].

Tolerance HEC vůči vysokému obsahu solí

Jak je již uvedeno výše, HEC je nepolární, a proto stabilní v roztocích s vysokou koncentrací solí. V elektrolytickém pokovování tato vlastnost přispívá ke světlejšímu a jednotnějšímu povrchu. V kosmetice může být této vlastnosti využito k zahuštění deodorantů i přes vysoký obsah solí v těchto produktech. V latexových barvách je důležitá tolerance k boritanům, silikátům a uhličitánům k udržení požadované viskozity [1].

Aplikace HEC v zemědělství

HEC efektivně rozpouští pevné pesticidy ve vodných sprejích a pak je pomáhá vázat na zeleň. Ve formě filmu může být HEC užitečná jako obal semen. Dále ji lze použít jako zahušťovadlo pro sprejové emulze snižuje množství dávky a tím umožňuje efektivnější nános přímo na zeleň [1].

Aplikace HEC v stavebních materiálech

HEC je používána v sádře, cementu, vápnech a v organických omítkách, obkladech, lepidlech a maltách. V cementech je používán jako zpomalovač tuhnutí a jako prvek udržující vlhkost. Při výrobě desek je součástí emulzí pro povrchové úpravy ke zlepšení vlastností pod tlakem a pro přípravu povrchu k nanášení barev nebo jiným povrchovým úpravám. HEC se vyznačuje mnohem lepšími vlastnostmi za zvýšeného tlaku a ohybu oproti ostatním derivátům celulózy [1].

Aplikace HEC v kosmetice

HEC je efektivní pojivo, zahušťovadlo, stabilizátor a tvoří disperze v šamponech, vlasových sprejích, krémech a pleťových vodách. V tekutých mýdlech a „bezvodých“ přípravcích na mytí rukou je používána jako zahušťovadlo a ochranný koloid. Přípravky na bázi HEC jsou známy tím, že zlepšují hladkost a hedvábnost pokožky. Dále se používá například při výrobě zubní pasty, kde slouží jako zahušťovadlo [1].

Aplikace HEC při výrobě barev

V latexových barvách HEC nabízí snadnou rozpustnost, malou pěnivost, zahušťovací účinnost a lepší stabilitu barevných odstínů. Nepolární charakter přispívá ke stabilitě v širokém rozsahu pH [1].

Další využití HEC při

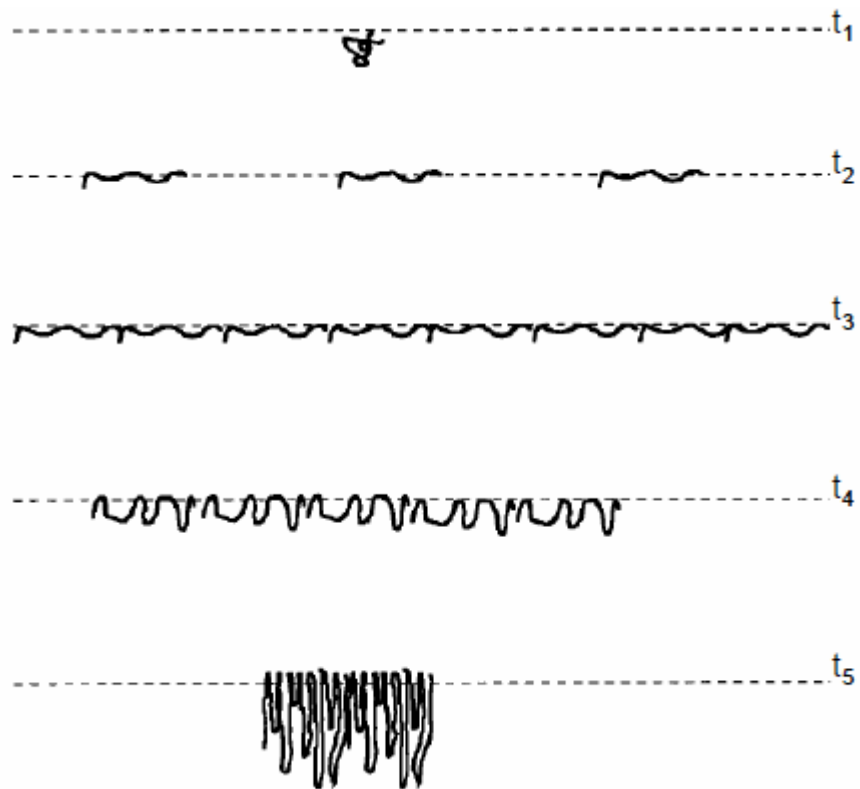
- *polymerizaci latexu*
- *produkci ropy*
- *přípravě speciálních hasících prostředků (tzv. zahuštěné vody)*
- *mikroskopických aplikacích (dispergační složka)*
- *vyvolávání fotografických filmů*
- *pro elektrolytické povrchové úpravy atd.*

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

(Oproti tomu cukry jako je sacharóza a glukóza, tvořící kostru polysacharidů, mají opačný efekt a v konečném důsledku zvyšují hodnotu povrchového napětí vodného roztoku oproti čisté vodě. Tento růst jde ruku v ruce s mnohonásobně vyšší hodnotou volné kohezní energie mezi elektron-akceptorovými a elektron-donorovými místy rozpuštěné molekuly cukru oproti makromolekule polysacharidu).

Povrchové napětí vodného roztoku polysacharidu (HEC) se mění s časem do té doby, než dosáhne zdánlivě rovnovážného stavu. Tento proces může trvat i desítky hodin. Pokles hodnoty povrchového napětí je spojen s reorganizací polymeru na fázovém rozhraní kapalina/vzduch. To znamená, že průběh závisí na molekulové hmotnosti použitého polymeru, jeho koncentraci, viskozitě, difúzních koeficientech a množství hydrofóbních/hydrofilních substituentů na polymerním řetězci.

Polymer během procesu přeuspořádání v čase difunduje v rozpouštědle směrem k povrchu a dochází k rozbalování jeho polymerních klubek až do fáze, kdy roztok dosáhne vysoké koncentrace a povrch vykazuje specifické viskoelastické až téměř elastické chování, viz. Obr. 5. Téma chování polysacharidů, respektive vodných derivátů celulózy, bylo intenzivně studováno posledních 30 let a je obsáhle publikováno v celé řadě odborných časopisů a odborné literatuře [1, 16-19].



Obrázek 5: Proces reorganizace polymeru na fázovém rozhraní kapalina vzduch v čase [16].

2 POVRCHOVÉ NAPĚTÍ

Povrchové napětí je efekt zapříčiňující snahu kapaliny dosáhnout co možná nejhladšího povrchu s minimální plochou, tj. dosáhnout stavu s nejmenší energií. Obecně lze říct, že čím větší je povrchové napětí, tím „kulatější“ se utvoří kapička z dané kapaliny.

Povrch kapaliny se tedy chová, jako by to byla velmi tenká a pružná folie, která se snaží stáhnout povrch, aby měl při daném objemu co nejmenší plochu. Kdyby na kapalinu nepůsobily vnější síly, zaujímal by kulový tvar, poněvadž koule má ze všech těles stejného objemu nejmenší povrch. Ovšem za běžných okolností, kdy na kapalinu působí vnější síly, je situace poněkud složitější. Nicméně za každé situace se volný povrch kapaliny snaží snížit velikost celkového povrchu na co možná nejmenší možnou míru. Proto je hladina klidné vody v otevřené nádobě (v gravitačním poli) vodorovná. Jakýkoliv jiný tvar volně ležící hladiny kapaliny by zvětšil celkový povrch kapaliny. Jsou-li síly působící zvenčí velmi malé proti silám povrchového napětí, pokusí se kapalina zaujmout přibližně kulový tvar. To se děje například u drobných kapiček mlhy, u kapek rtuti atd. [8, 31, 32].

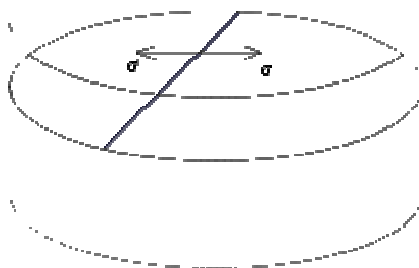
2.1 *Projevy a význam povrchového napětí*

Díky povrchovému napětí se mohou některé druhy hmyzu (například vodoměrky) pohybovat po vodní hladině. Kdyby objekt vodní hladinu prorazil, potopil by se. V případě některých předmětů, například žiletky nebo kousku alobalu, je jejich položení na vodní hladinu možné tak, aniž by se potopily. Pokud je ale ponoříme do větší hloubky, klesnou až na dno.

Při velkém povrchovém napětí je ztížen proces smáčení. To je například jeden z důvodů proč při praní přidáváme prací prostředky. Ty totiž svými tenzidovými (mýdlovými) povrchově aktivními látkami usnadňují smáčení.

2.2 Definice povrchového napětí

Pokud chceme zvětšit plochu nějaké kapaliny, musíme přitom vykonat práci kvůli povrchovému napětí. Povrchové napětí může být někdy označováno i jako hustota povrchové energie. Pokud se tedy zvětšuje povrch, musí být vyvinuta síla. Například když se pomocí pohybu smyčky z drátu směrem vzhůru, pokusíme zvětšit „blánu“ povrchové vrstvy kapaliny, která se na smyčce vytvoří. Síla k vytvoření této lamely je pak úměrná délce naší smyčky a pro tekutinu se tato síla rovná změně povrchové energie [12, 8, 31, 32].



Obrázek 6: Znárodnění zvětšování povrchu kapaliny [32].

Pojmem povrchové napětí můžeme označit sílu, která působí kolmo na délku smyšleného řezu povrchem. Navíc pak tuto sílu dělíme délkou, která leží v tečné rovině k povrchu v daném bodě. Jestliže kolmá síla dF působí na úsečku délky dl v rovině povrchu, pak lze povrchové napětí vyjádřit vztahem:

$$\sigma = \frac{dF}{dl} \quad (1)$$

V Obr. 6 je patrné, že na jednotkovou délku myšleného řezu působí pravá strana povrchové vrstvy kapaliny napětím σ a levá strana napětím σ' , které je stejné, ale působí opačným směrem. Síly, které působí v pomyslném řezu, jsou v našem případě ve vzájemné rovnováze. Na zakřiveném povrchu navíc vzniká působením povrchového napětí tlak, jenž je kolmý k povrchu kapaliny. Ten u konvexního (vypuklého) povrchu směřuje do kapaliny a u konkávního (vydutého) povrchu směřuje naopak ven z kapaliny.

2.2.1 Termodynamická definice povrchového napětí

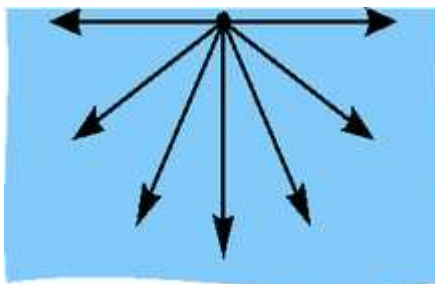
Obecně zní termodynamická definice povrchového napětí takto: Povrchové napětí σ („sigma“) je derivace volné entalpie G podle plochy S při konstantní teplotě T a konstantním tlaku p .

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial S} \right)_{T,p} \quad (2)$$

Volná entalpie má jednotku stejnou jako energie. Tudíž σ má jednotku energie/plocha.

2.3 Fyzikální podstata vzniku povrchového napětí

Povrchové napětí vzniká v důsledku nerovnoměrného rozložení sil působících na atomy nebo molekuly, ze kterých je složena povrchová vrstva, viz. Obr. 7. Pokud máme povrchovou vrstvu respektive rozhraní jako řez, lze povrchové napětí pochopit jako energii nenasycených vazeb na jednotku plochy - koheze.



Obrázek 7: Schéma přitažlivých sil působících na částici (molekulu nebo atom) v povrchové vrstvě. Odpudivé síly nejsou znázorněny! [32].

Povrchové napětí se vyskytuje přímo v povrchu, avšak ne kolmo k němu. Vzniká silami, které jsou schematicky znázorněny na Obr. 7, ovšem jejich směr nemůžeme jednoduše vyjádřit jako součet znázorněných sil [12, 31, 32].

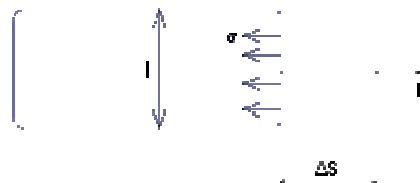
Schéma totiž znázorňuje pouze přitažlivé síly. Mezi částicemi působí i odpudivé síly, projevující se až při větším přiblížení. Žádné výsledné síly, které působí směrem do vnitřku kapaliny, neexistují v rovnovážném stavu. Pokud by se taková síla vyskytla, částice na povrchu by byla urychlována do vnitřku kapaliny, než by se objevily odpudivé síly. **To znamená, že vzdálenost molekul na povrchu je větší a tím také vzniká odlišná hustota ve srovnání s vnitřkem kapaliny. Pro neustálý pohyb částic v kapalině je vzájemný**

rovnovážný odstup povrchových částic větší a hustota menší. Zmenšením povrchu dosáhneme spíše zisku energie, což je též důvodem pro vznik povrchového napětí.

Pokud by byl systém v termodynamické rovnováze, lze povrchové napětí chápat jako vlastnost systému, ve kterém je kapalina v rovnováze se svými párami. V tom případě se nemění pozice fázového rozhraní a na částice pak nepůsobí žádné síly ve směru kolmo k fázové hranici. Dá se tedy říct, že částice se neurychluje ani do vnitřku kapaliny, ani do vnitřku plynu, a přitom není podstatné, kde se nachází.

2.4 Povrchová energie

V závislosti na existenci povrchového napětí je v povrchové vrstvě nahromaděna i jistá energie, tzv. povrchová energie.



Obrázek 8: Působení povrchové lamely na příčku délky l povrchovým napětím σ [32].

Podle Obr. 8 působí povrchová lamela na příčku délky l povrchovým napětím σ . Takže jedna povrchová vrstva tím pádem působí výslednou silou σl . V případě existence dvou povrchových vrstviček (např. mýdlová bublina mezi dvěma drátky), udržíme tuto příčku v rovnováze silou $F = 2\sigma l$. Pokud posuneme příčku o vzdálenost Δs , vykonáme tím práci $W = 2\sigma \Delta s$, která bude změnou povrchové energie při změně povrchu o $\Delta S = 2l\Delta s$. Změna povrchové energie se pak vyjadřuje jako:

$$\Delta E = W = \gamma \Delta S \quad (3)$$

Ze vztahu vyplývá, že minimalizaci povrchové energie odpovídá snaha povrchového napětí o minimalizaci velikosti povrchu. Takže platí, že kapalina se snaží zaujmout takový tvar, při kterém je její povrchová energie (a tedy i velikost povrchu) nejmenší [7, 21, 32, 33].

2.4.1 Příklady hodnot povrchového napětí čistých kapalin

Povrchové napětí vody při 20 °C má hodnotu kolem 0,073N/m viz. obr. 9. kde můžeme vidět, že voda má celkem vysoké povrchové napětí vzhledem k jiným organickým kapalinám vyjma rtuti.

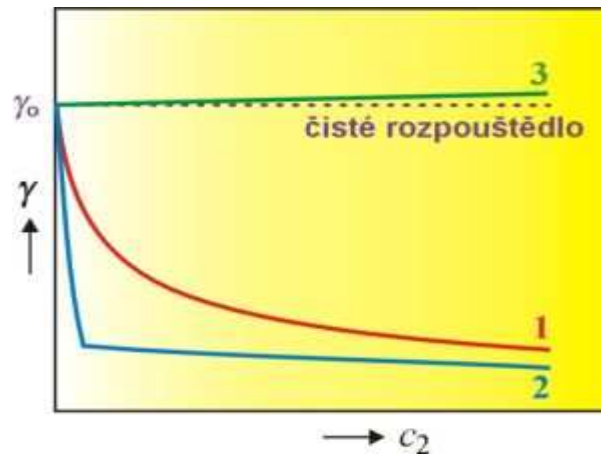
kapalina	σ [10^{-3} N/m]
aceton	23,3
benzen	28,9
etanol	22,55
n-hexan	18,4
n-pentan	16,0
rtuť	476
voda	72,75

Obrázek 9: Příklady hodnot povrchového napětí vybraných kapalin [32].

Povrchové napětí je výrazně závislé na teplotě a všeobecně platí, že velikost povrchového napětí klesá s rostoucí teplotou a od kritického bodu je rovno nule.

2.5 Povrchové napětí roztoku

U čistých kapalin se rovnovážná hodnota povrchového napětí ustaví skoro hned. U čerstvě utvořených povrchů roztoků se povrchové napětí liší od povrchového napětí rovnovážných systémů z toho důvodu, že zde dochází k adsorpci na fázovém rozhraní. Povrchové napětí roztoků je závislé na koncentraci povrchově aktivních látek, viz. Obr. 10.



Obrázek 10: Koncentrační závislost povrchového napětí roztoků **1** povrchově aktivních látek, **2** vysoce povrchově aktivních látek, **3** povrchově inaktivních látek [21].

Obr. 10 znázorňuje závislost povrchového napětí pro různé typy látek v roztoku. Látky, které již v malých koncentracích vyvolávají výrazné snížení povrchového napětí (křivky **1** a **2**), označujeme je jako povrchově aktivní. Křivku **1** můžeme považovat za typickou pro vodné roztoky většiny povrchově aktivních organických sloučenin, rozpustných ve vodě. V případě křivky **2** se jedná o chování vysoce povrchově aktivních látek s amfifilní stavbou molekul, které ze začátku silně snižují povrchové napětí a při kritické micelární koncentraci se tento pokles povrchového napětí s počínající tvorbou micel zastaví. U některých systémů můžeme pozorovat naopak zvýšení povrchového napětí, jako je patrné u křivky **3** (vodné roztoky anorganických elektrolytů nebo vysoce hydratované organické sloučeniny). Tento efekt se dá ale pozorovat až při vyšších koncentracích. Značíme je jako povrchově inaktivní látky. Existují i případy, kdy rozpuštěná látka nevyvolá žádnou měřitelnou změnu γ_0 [21].

3 MĚŘENÍ POVRCHOVÉHO A MEZIFÁZOVÉHO NAPĚTÍ

3.1 *Statické metody*

Jejich podstatou je sledování ustáleného rovnovážného stavu. Díky tomu můžeme získat skutečné rovnovážné hodnoty povrchového napětí. A to je obzvlášť důležité při studiu roztoků. Na rovnovážných rozhraních bývá odlišná koncentrace od koncentrace v objemové fázi a může také docházet i k různé orientaci molekul. Tyto děje vyžadují nějakou dobu k ustálení. Jestliže dosáhne rovnováhy, jsou hodnoty povrchového napětí nezávislé na čase a v ideálním případě jsou taktéž nezávislé i na způsobu měření. Mezi nejpoužívanější řadíme:

- metodu kapilární elevace
- metodu měření vzestupu kapaliny na svislé desce
- Wilhelmyho metoda
- analýzu profilu kapek a bublin
- metodu rotující kapky

V následujícím textu budou diskutovány pouze vybrané metodiky, které jsou nejčastěji používány pro studium změn povrchového napětí v čase u systémů polymer rozpouštědlo [7].

3.1.1 *Wilhelmyho metoda*

Podstata této statické metoda spočívá v měření síly, která je potřebná k vyvážení rovné svislé destičky ponořené do kapaliny. Vyvinutá síla je měřena váhami s vysokou citlivostí. Pro Wilhelmyho platinovou destičku, která je ponořena do úrovně klidového rozhraní (obrázek) mezi silou F a úhlem smáčení θ platí vztah:

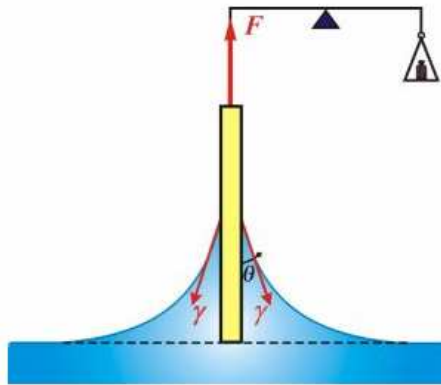
$$F = L \cdot \gamma \cdot \cos \theta \quad (4)$$

kde L je obvod destičky.

Pokud ponoříme destičku do větší hloubky, je nutné počítat i s objemem kapaliny V , která je vytlačena ponořenou částí destičky, a pak platí vztah:

$$F = L \cdot \gamma \cdot \cos \theta - V \cdot \Delta \rho \cdot g \quad (5)$$

kde $\Delta \rho$ je rozdíl hustot obou tekutin a g je tíhové zrychlení.



Obrázek 11: Princip Wilhelmyho metody [22].

Wilhelmyho destičková metoda se zdá být zprvu jednoduchá, vztahuje se k ní však řada omezení. Velká citlivost použitých vah může být plně využita jen za předpokladu, pokud je obvod destičky konstantní po celé její výšce. Povrch destičky navíc musí být homogenní jak složením, tak i morfologicky a to bývá leckdy obtížně splnitelné. Komplikace může způsobovat i botnání materiálu destičky v případě, že je používána při déle trvajících měřeních (změna objemu vytlačené kapaliny V) a taktéž adsorpcí par kapaliny na různé části gravimetrického systému, což se projevuje při měření teplotní závislosti [2, 22, 34, 35].

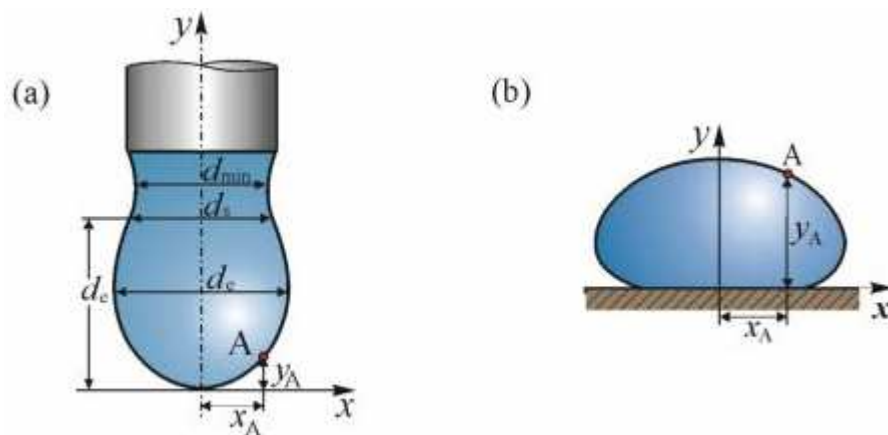
3.1.2 Analýza profilu kapky

Analýza profilu kapky porovnává skutečný profil zkoumané kapky s teoretickým tvarem, který je dán Laplaceovou-Youngovou rovnicí ve tvaru:

$$\Delta p = \gamma \cdot \left(\frac{1}{R_1(x, y, z)} + \frac{1}{R_2(x, y, z)} \right) \quad (6)$$

kde kapilární tlak Δp i hlavní poloměry křivosti R_1 a R_2 udávají polohy povrchu kapky v prostoru.

Dříve se z fotografie přisedlé nebo visící kapky (obrázek) v mikroskopu odečítaly charakteristické geometrické parametry jako kupříkladu průměry d_e , d_s , d_{min} nebo souřadnice bodů profilu kapky (x_A, y_A) a porovnávaly se s tabulkovými hodnotami těchto parametrů, které pro různá povrchová napětí a poloměry křivosti ve vrcholu kapky vytvořili pomocí numerické integrace Laplaceovy rovnice Bashforth a Adams v r. 1883. Tento způsob určení je velmi pracný [7, 23].



Obrázek 12: Metoda a) visící; b) sedící kapky [23].

Samozřejmě v dnešní technicky vyspělejší době je velkým zjednodušením použití počítačů. Kapka je přes mikroskop snímána videokamerou, převáděna do digitalizované podoby a to vše zpracováno náležitým počítačovým programem.

Technologický postup analýzy profilu kapky za použití počítače, označovaná jako ADSA (Axisymmetric Drop Shape Analysis), byla úspěšně vyzkoušena u spousty druhů systémů. Díky ní je možné poskytnout za výstup jak hodnoty úhlu smáčení, tak povrchové napětí i plochu povrchu kapky a poloměr křivosti nebo poloměr obvodu smáčení. Tento způsob je absolutní, skutečně metoda statická. Přitom k provedení měření jsou zapotřebí jen opravdu malá množství měřených kapalných látek a postup je možno použít i za experimentálně obtížných podmínek. Čili za zvýšeného tlaku a teploty nebo pro měření

materiálů se zvýšenou reaktivitou. Navíc umožňuje dokonce stanovení velmi nízkých hodnot napětí, které vznikají u micelárních systémů a též velmi vysokých mezifázových napětí, které se vyskytují například mezi rtuť a vodnými roztoky. Taktéž je vhodná pro studium rovnovážných napětí roztoků, které mají vysokou viskozitu, a které mohou obsahovat látky s vysokou molární hmotností. To znamená pro nízké difuzní rychlosti a pro studium termodynamiky mezifázových rozhraní. Jednotlivá měření můžeme provádět v rychlém sledu a bez zásahu do systému, takže je možno sledovat změnu mezifázového napětí systému s časem. Proto je vhodná i pro studium systémů, které obsahují povrchově aktivní látky. Stejného postupu bylo využito ke studiu povahy mezifázových filmů [7, 23].

3.2 *Semistatické metody*

Tyto metody se podobně jako metody statické zakládají na dosažení rovnovážného stavu celé soustavy. Zde je ale rovnováha nestabilní. Pokud zkoumáme každou soustavu, musíme zvolit optimální rychlost, která je nutná k přiblížení se rovnovážnému stavu, aby měření nebyla zbytečně dlouhá, ale aby se přitom současně zajistilo získání výsledků, přibližujících se skutečným rovnovážným hodnotám. Nejčastěji se používají tyto:

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

3.2.1 *Odtrhávací metody*

Jestliže máme k dispozici dobře uzpůsobené analytické váhy, váhy torzní, nebo nejlépe elektrováhy, můžeme měřit sílu, potřebnou k odtržení tenkého prstence od fázového rozhraní metodou *du Noüyho* nebo tenké destičky metodou *Wilhelmyho*. Metody založené na odtrhávání jsou rychlé, použitelné k měření povrchového i tak mezifázového napětí v systému kapalina-kapalina. Častěji se ale používají jako metody srovnávací [7, 22, 23, 32].

3.2.2 Du Noüyho metoda odtrhávání prstence

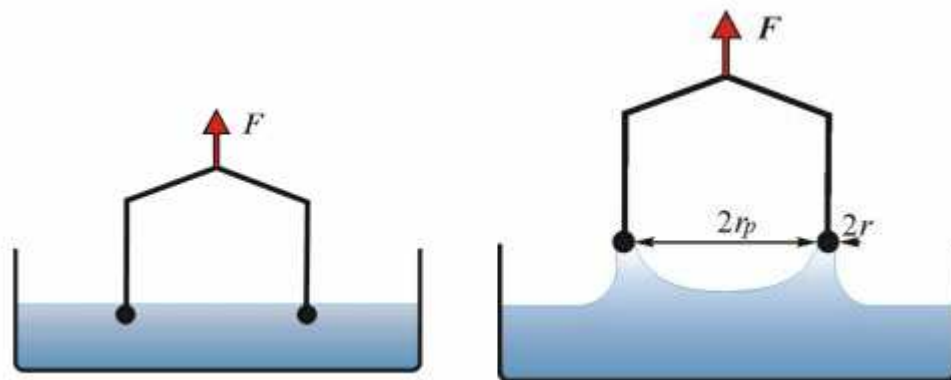
Tato metoda spočívá v odtrhávání prstence z tenkého, obvykle platinového drátku, který musí být dobře smáčen kapalinou ($\theta = 0^\circ$). Pro povrchové napětí tady platí vztah:

$$\gamma = \frac{F}{4\pi \cdot r_p} \cdot \Phi \quad (7)$$

kde F je síla potřebná k odtržení prstence od fázového rozhraní, r_p poloměr prstence a Φ korekce na kapalinu, která ulpí na měřicím prstenci po odtržení od hladiny. Tento koeficient je uváděn ve speciálních tabulkách a je závislý na geometrii platinového prstence.

U sériově vyráběných přístrojů bývá výstupem měření přímá hodnota povrchového napětí a korekční faktor pro prstencem bývá uváděn výrobcem jako údaj o povrchovém napětí a hustotě kapaliny, respektive rozdílu hustot obou kapalin v systému.

Princip tohoto měření je založen na odtrhávání tenkého platinového drátu od kapaliny, která jej dobře smáčí, viz. Obr. 13. Celý mechanismus je velmi podobný Wilhelmyho metodě, kterou rozebereme posléze. Měřeným parametrem v tomto případě je síla, potřebná k odtržení prstence od fázového rozhraní měřené tekutiny [7, 22, 23, 32]. **Du Noüyho metoda je používána spíše než k absolutnímu měření jen jako srovnávací. Hlavními výhodami tohoto způsobu měření je bezpochyby vysoká přesnost s relativní chybou pouze do 3%.**



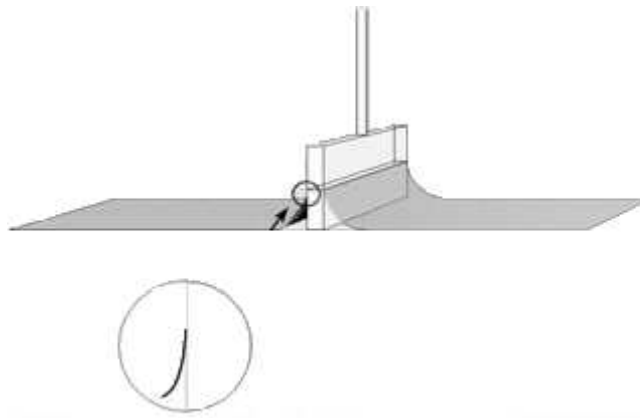
Obrázek 13: Metoda odtrhávání Du Noüyho prstence [23].

3.2.3 Wilhelmyho destičková metoda – měření maximální síly

Na Wilhelmyho platinové destičce se z obou stran tvoří menisky, a jejich tvar a výška vzestupu jsou popsány Laplaceovou-Youngovou rovnicí. Jestliže se pohybuje fázové rozhraní vzhledem k destičce dolů, síla F roste a těsně před odtržením dosahuje maxima, viz. Obr. 14. Pokud je destička velmi tenká ($tl. \ll l, \phi \rightarrow 90^\circ$) platí vztah:

$$F_{\max} = 2l \cdot \gamma \quad (8)$$

γ je povrchová energie, $tl.$ je tloušťka destičky, l její délka.



Obrázek 14: Metoda měření maximální síly prostřednictvím Wilhelmyho destičky [22].

Tato metoda měření je univerzální a vhodná pro měření povrchového napětí v širokém rozmezí hodnot, jak ve statickém, tak dynamickém uspořádání. Ve statickém uspořádání spočívá měření v ponoření kolmo zavěšené kovové sondy do kapaliny a hledáním síly, kterou potřebujeme k vyvážení této sondy. Síla se hledá velmi citlivými vahami, nacházejícími se v měřicím přístroji. Jestliže je sonda při měření opakovaně ponořována a vytahována, jedná se o dynamickou metodu měření povrchové napětí. Obě tyto metody mají celou řadu omezení, týkající se ponoru sondy a nastavení citlivosti vah [2, 22, 34, 35].

Sonda pro Wilhelmyho metodu bývá vyrobena ze zdrsňené platiny. Princip této metody je znázorněn výše na Obr. 14. Během měření zjišťujeme sílu a dráhu smočení sondy. Před měřením vynulujeme na vahách hmotnost plíšku a měříme okamžitou sílu při kontaktu

sondy s povrchem tekutiny. Sondu je nutné upevnit do držáku v přístroji tak, aby byla ve vodorovné poloze s povrchem kapaliny. Povrchové napětí se projevuje meniskem, vznikajícím po obou stranách sondy při jejím kontaktu s kapalinou.

3.3 *Dynamické metody*

Dynamické metody se používají pro studium nerovnovážných stavů povrchových vrstev kapalných látek a pro studium rychlosti ustalování rovnovážné struktury:

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

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 PŘÍPRAVA POLYMERNÍCH ROZTOKŮ PRO MĚŘENÍ

Zásadním parametrem pro získání reprodukovatelných výsledků při měření samoorganizačních procesů na fázových rozhraních kapalina vzduch je precizní příprava polymerních roztoků s ohledem na procesní parametry a čistotu použitého skla.

4.1 Čištění skla a substrátu

Veškeré skleněné misky a ostatní sklo používané pro měření bylo těsně před přípravou roztoků očištěno z důvodu minimalizace vlivů biologické (bakteriální) a chemické (tenzidické) kontaminace nově připravených vzorků, které by mohly ovlivnit výsledky měření.

Nejdříve bylo sklo vloženo do kyseliny chromsírové (odstranění organických nečistot), kde probíhaly 3 oplachy a následně do kyseliny chlorovodíkové (odstranění anorganických nečistot). Tyto úkony čištění byly vázány na digestoř, kvůli vysoké toxicitě použitých chemikálií. Dále bylo sklo umyto de-ionizovanou vodou a etanolem. Po umytí se nechalo sklo vysterilizovat a vysušit v sušárně po dobu 20 minut při teplotě 120 °C a následně bylo uskladněno do uzavřených boxů. Uzávěry od skleněných zásobních lahví byly umyty v acetonu, de-ionizované vodě a etanolu a vysterilizovány při stejných podmínkách jako ostatní nádoby [4].

4.2 Příprava roztoků, rozpouštění HEC ve vodě

Roztoky 2-HEC o dvou rozdílných molekulových hmotnostech:

- $M_w = 90\,000$ g/mol (zkráceně značeno jako M90),
- $M_w = 1\,300\,000$ g/mol (zkráceně značeno jako M1300),

byly připravovány v temperačních lázních za neustálého míchání na elektrických míchadlech po dobu 3,5 hodiny. Roztoky byly připraveny z prášků 2-HEC a de-ionizované

vody s vodivostí $0,01 \mu\text{S}/\text{cm}$, která sloužila jako rozpouštědlo. De-ionizovaná voda, použitá pro roztoky, byla připravována přímo do připravených, čistých lahví. Vlastní rozpouštění probíhalo při dvou rozdílných teplotách $30 \text{ }^\circ\text{C}$ nebo $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Po uplynutí 3,5 hodiny byly připravené roztoky filtrovány přes fritu S1 a S2 (velikost pórů pro S1 byla $100 - 160 \mu\text{m}$, pro S2 byla $40 - 100 \mu\text{m}$). Tyto přefiltrované roztoky byly skladovány v připravených zásobních lahvích uložených v chladničce při teplotě cca $5 \text{ }^\circ\text{C}$.

Roztoky byly před prvním měřením skladovány v chladničce po dobu třech dnů, aby došlo k jejich ustálení (dorozpouštění) [37].

5 MĚŘENÍ ZMĚN POVRCHOVÉHO NAPĚTÍ V ČASE

Připravené vodné roztoky 2-HEC o M90 nebo M1300, koncentraci $w = 1 \text{ hm.}\%$ 2-HEC ve vodě (v textu a obrázcích značeno jako $w = 1 \%$). a teplotách rozpouštění 30°C nebo 70°C , byly měřeny na přístroji Processor Tensiometer, Krüss K12 od výrobce KRÜSS GmbH (obr. 15).



Obrázek 15: Tenziometr KRÜSS K12.

Pro zajištění maximální reprodukovatelnosti – porovnatelnosti výsledků probíhaly veškeré měření za přesně definovaného postupu. Čistota jednotlivých misek – užívaných pro měření samo-organizačních schopností 2-HEC na fázovém rozhraní byla ověřována pomocí měření hodnoty povrchového napětí (σ) standardní kapaliny - vody, které má při teplotě 20°C tabulkovou hodnotu $\sigma = 72,75 \text{ mN/m}$.

Jednotlivé vzorky byly měřeny v temperační lázni při 30°C. Z důvodu urychlení měření byly jednotlivé roztoky dopředu temperovány v uzavřené nádobě (celofánovou fólií), aby nedocházelo k odpařování rozpouštědla a tím ke změnám koncentrace 2-HEC v roztoku.

Pro zajištění srovnatelných výchozích podmínek byl postup měření následující:

- vzorek byl před měřením intenzivně míchán po dobu 30s,
- poté byl ponechán v klidu 30s a
- následně měřen platinovou sondou (prstenec, destička) po dobu 60 až 600s.

Platinové sondy byly mezi jednotlivým měřením oplachovány de-ionizovanou vodou, etanolem, poté znovu de-ionizovanou vodou a nakonec řádně vyžháný nad plamenem kahanu.

Parametry měření na přístroji Processor Tensiometer, Krüss K12 jsou podrobněji diskutovány ve výsledcích práce.

6 VÝSLEDKY A DISKUZE

Jak bylo předesláno v teoretické části této práce, speciálně Du Noüyho metoda (odtrhávání prstence) patří mezi semistatické až dynamické metody měření σ v čase a je spíše používána pro srovnávací než absolutní měření. Z tohoto důvodu je nezbytné prostudovat celou řadu parametrů, které mohou v konečném důsledku ovlivnit výsledky měření a to zejména ve vysoce komplexních, nerovnovážných procesech reorganizace polymeru (2-HEC) na fázových rozhraních kapalina/vzduch.

Při měřeních byly zohledňovány následující parametry, mající vztah k typu polymeru, přípravě polymerního roztoku a procesním podmínkám měření:

M – molekulová hmotnost (g/mol)

Tr – teplota rozpouštění (°C)

Tm – teplota měření (°C) – konstantní parametr

w – hmotnostní podíl 2-HEC v roztoku (%) – konstantní parametr

v_v – rychlost vnoření sondy do roztoku (mm/min.)

v_s – rychlost vyhledávání maximální síly pro měření σ (mm/min.)

v_m – rychlost měření σ pomocí sondy – Pt prstence (mm/min.)

N – návratnost Pt prstence při měření (%)

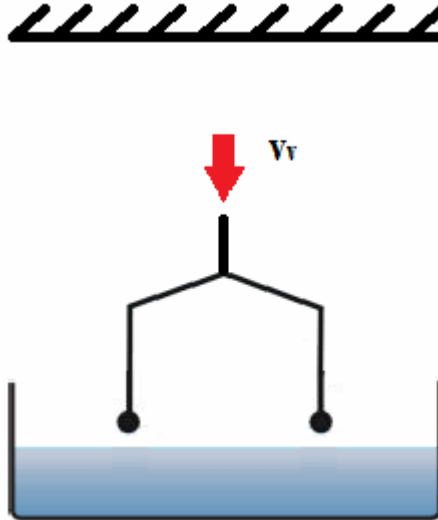
Parametry jako je M, Tr, Tm, respektive w není třeba podrobněji definovat, podrobněji rozebereme pouze význam parametrů v_v , v_s , v_m a N.

6.1 Definice parametrů

Rychlost vnoření sondy do roztoku:

v_v - rychlost vnoření [mm/min.]; tedy rychlost vyjádřená v mm/min, kterou prstenec vyhledá a následně rozruší hladinu měřené kapaliny, viz. Obr. 16.

Tento parametr byl měněn s cílem prostudování jeho vlivu na rozrušení fázového rozhraní kapalina/vzduch v počátku měření (najít odpověď na otázku: Má v_v vliv na počátečního hodnotu σ , zaznamenávanou na přístroji Krüss?).



Obrázek 16: Schématické znázornění významu parametru v_v při měření σ na fázovém rozhraní kapalina / vzduch.

Rychlost vyhledávání maximální síly:

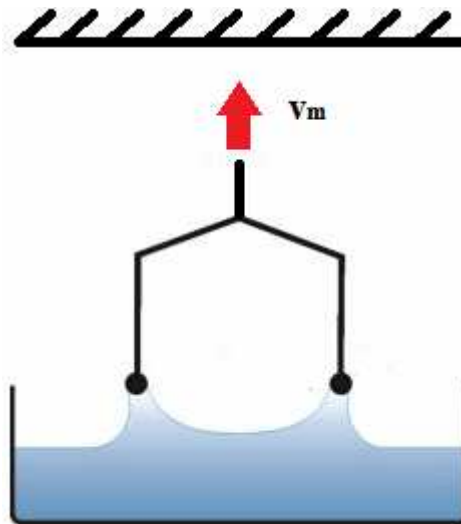
v_s - rychlost vyhledávání maximální síly pro měření σ [mm/min.]; tedy rychlost, kterou se pohybuje sonda směrem nahoru po dosažení nastavené míry návratnosti N (viz. definice níže). Pohyb sondy směrem vzhůru se zastaví v okamžiku dosažení maximální síly. Schématicky lze význam tohoto parametru vyjádřit obdobně jako v případě v_m , viz. Obr. 17.

Parametr v_s byl měněn s cílem prostudovat, jak tato změna rychlosti ovlivní či neovlivní měřenou hodnotu povrchového napětí vzorku v čase.

Rychlost měření pomocí sondy:

v_m - rychlost měření [mm/min]; tedy rychlost vyjádřená v mm/min, kterou se prstenec pohybuje při měření povrchového napětí kapaliny, viz. Obr. 17.

Parametr v_m byl měněn s cílem prostudovat, jak tato změna rychlosti ovlivní či neovlivní měřenou hodnotu povrchové napětí vzorku v čase.

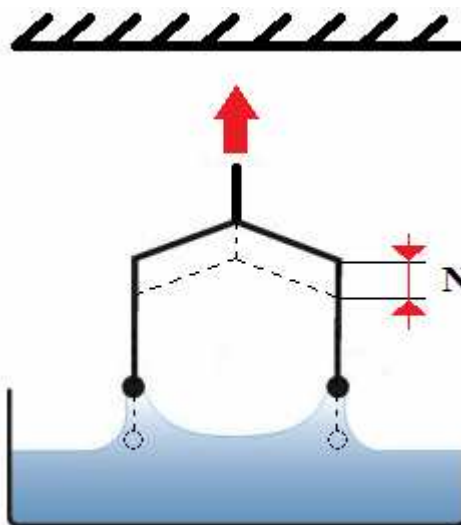


Obrázek 17: Schématické znázornění významu parametru v_m při měření σ na fázovém rozhraní kapalina / vzduch.

Návratnost Pt prstence při měření:

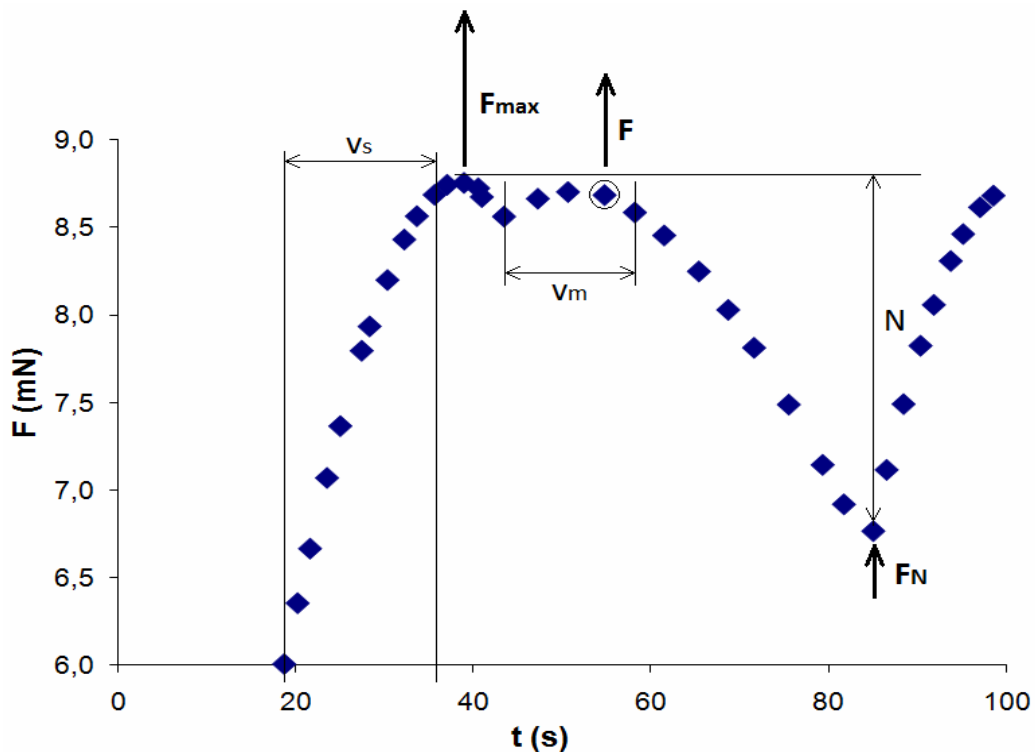
N - návratnost [%]; po každém měření povrchového napětí kapaliny se prstenec posune směrem dolů, aby se snížil tlak v povrchové lamelle měřené kapaliny. Návratnost tak udává procento z maximální síly. Například pokud je návratnost 10% a maximální naměřená síla byla 10mN, prstenec se bude před dalším měřením posunovat dolů až do hodnoty síly odpovídající 9mN, viz. Obr. 18.

Cílem bylo zjistit, jak změna tohoto parametru ovlivní povrchové napětí vzorku.



Obrázek 18: Schématické znázornění významu parametru N při měření σ na fázovém rozhraní kapalina / vzduch.

Vzhledem k výše definovaným parametrům (v_v , v_s , v_m a N) lze proces měření povrchového napětí pomocí Du Noüyho metody popsat pomocí následujícího obrázku (obr. 19).



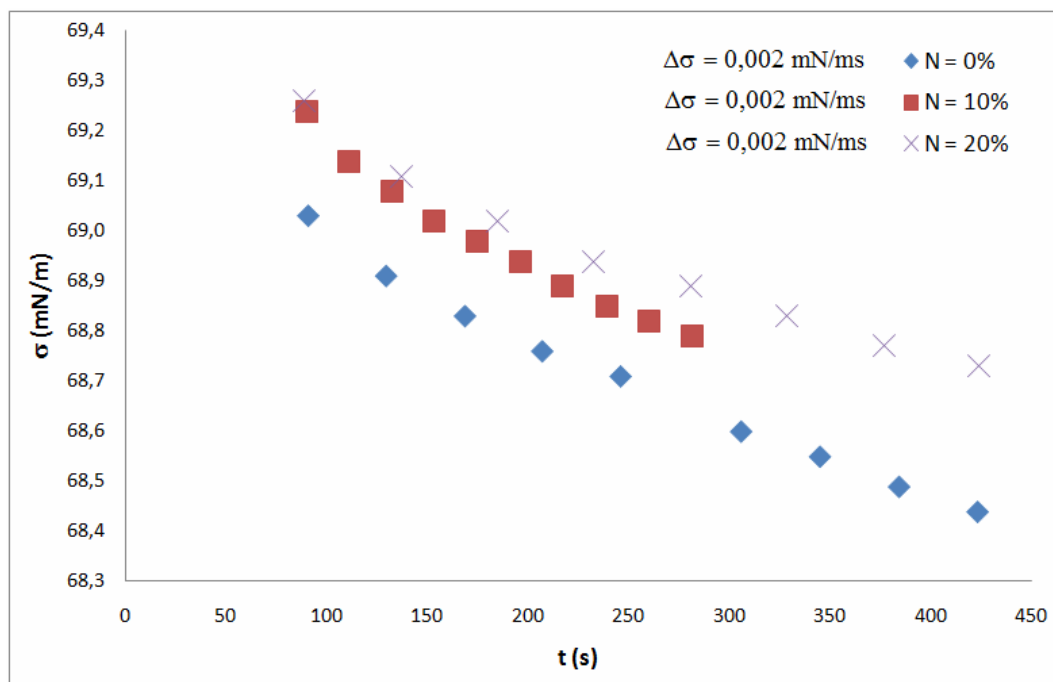
Obrázek 19: Schématické znázornění procesu měření pomocí Du Noüyho metody.

První krok měření spočívá v přibližování sondy k fázovému rozhraní kapalina/vzduch rychlostí v_v . Tento proces není a nemůže být naznačen na Obr. 19, protože sonda není v kontaktu s povrchem vzorku. Po dosažení povrchu je prstenec vnořován pod hladinu kapaliny (cca 3 mm). Jakmile je sonda v patřičné hloubce, proces ponořování je zastaven a začíná vytahování prstence z kapaliny rychlostí v_s . Proces vytahování sondy pokračuje do okamžiku, kdy přístroj nezaznamenává maximální hodnotu síly F_{max} . Po zjištění F_{max} se systém částečně vrátí, aby zkorigoval rychlý růst síly a začíná vlastní měření síly F pro stanovení σ rychlostí v_m . Po zjištění F se prstenec znovu ponořuje do kapaliny, aby zkorigoval vyhledanou sílu o požadovaný parametr N . V okamžiku dosažení korigované síly F_N , se celý cyklus měření opakuje, dokud systém nezjistí nastavený počet hodnot σ definovaných uživatelem.

Jak vyplývá z výsledků diskutovaných níže, jednotlivé parametry procesu měření σ jsou vzájemně provázány a na systémech o rozdílné M a Tr mají rozdílný vliv na jejich samo-

organizační schopnosti na fázových rozhraních kapalina/vzduch. Z tohoto důvodu je porovnáván pouze jeden z parametrů vzhledem k ostatním, které zůstávají konstantní.

Prvním, kontrolním experimentem bylo stanovení σ standardní kapaliny, de-ionizované vody, viz. Obr. 20. Z tohoto obrázku plyne, že hodnota σ s časem mírně klesá, nicméně tento pokles je cca 0,5 mN/m za cca 400s, což je asi 10x nižší změna než v případě roztoků 2-HEC ve vodě, jak plyne z výsledků diskutovaných níže. Z toho plyne, že pokles o cca 0,5 mN/m za cca 400s lze považovat za změnu danou charakterem měření a přístroje.



Obrázek 20: Změna hodnoty σ v čase pro čistou vodu v závislosti na nastavení parametru N. Měření byla prováděna při 30°C.

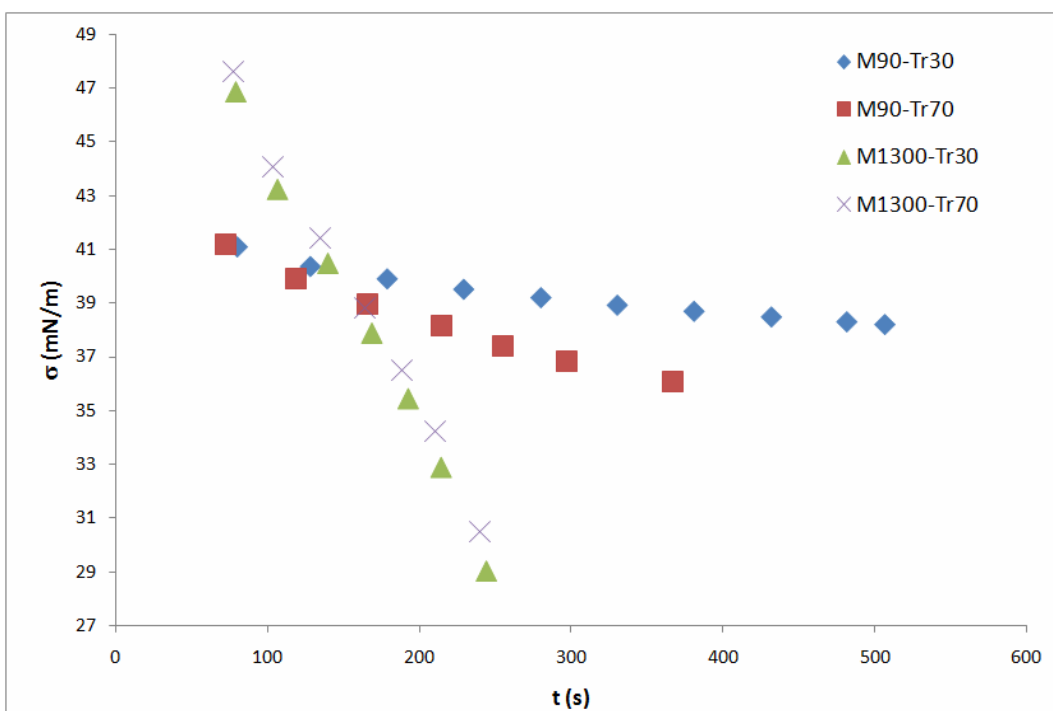
Na tomto místě je nutno poznamenat, že počáteční (průměrná) hodnota σ čisté vody by měla při 30 °C mít hodnotu 71,18 mN/m, zatímco na Obr. 20 máme hodnoty okolo 69 mN/m. Tato nižší hodnota povrchového napětí vody je dána použitou metodikou měření (odtrhávání prstence) a matematickou korekcí, kterou je nutnou použít pro takto naměřená data (použitá korekce Harkins and Jordan). Tento fakt znovu potvrzuje skutečnost, že Du Nouyho metodu nutno považovat za srovnávací, což je rovněž cílem níže diskutovaných experimentů. Nebyly měřeny absolutní hodnoty, ale spíše změny σ v čase vzhledem k širokému spektru parametrů.

6.2 Vliv sledovaných parametrů na rychlost změny σ v čase

Jedním z hlavních cílů celé práce bylo prostudovat vliv T_r na rychlost změny σ v čase (na reorganizační schopnosti 2-HEC na fázovém rozhraní), viz. Tab. 1 a Obr. 21.

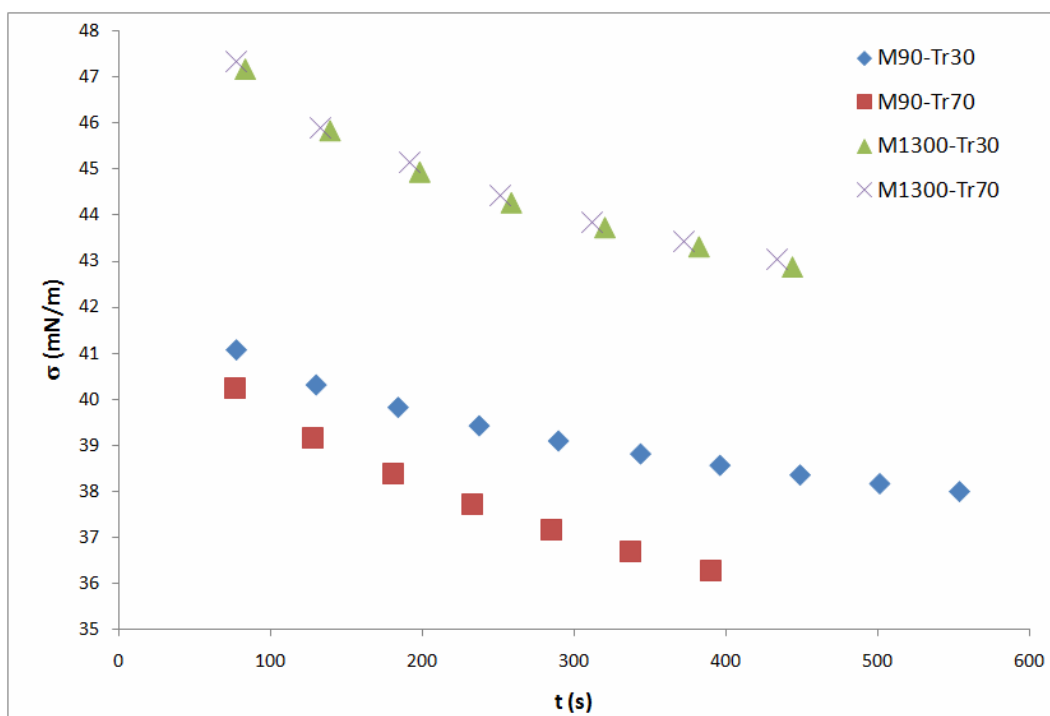
Tabulka 1: Naměřené změny σ v čase pro 2-HEC o M90 a M1300 pro T_r 30°C a 70°C za konstantní v_v, v_s, v_m a N .

M90 $T_r=30^\circ\text{C}$ $T_m=30^\circ\text{C}$ $w=1\%$		M90 $T_r=70^\circ\text{C}$ $T_m=30^\circ\text{C}$ $w=1\%$		M1300 $T_r=30^\circ\text{C}$ $T_m=30^\circ\text{C}$ $w=1\%$		M1300 $T_r=70^\circ\text{C}$ $T_m=30^\circ\text{C}$ $w=1\%$	
t [s]	σ [mN/m]	t [s]	σ [mN/m]	t [s]	σ [mN/m]	t [s]	σ [mN/m]
80,10	41,11	72,50	41,21	79,10	46,86	77,50	47,64
128,30	40,38	118,50	39,91	106,50	43,23	103,20	44,07
178,90	39,92	165,50	38,96	139,70	40,48	134,80	41,42
229,30	39,53	214,40	38,15	168,70	37,88	164,50	38,82
280,10	39,22	255,40	37,41	192,60	35,44	188,40	36,51
330,40	38,94	297,40	36,85	214,30	32,88	210,10	34,23
380,90	38,71	366,80	36,06	244,10	29,02	239,90	30,49
431,90	38,50						
481,60	38,32						
506,60	38,22						
$v_v=6\text{mm/min}$ $v_s=3\text{mm/min}$ $v_m=3\text{mm/min}$ $N=0\%$		$v_v=6\text{mm/min}$ $v_s=3\text{mm/min}$ $v_m=3\text{mm/min}$ $N=0\%$		$v_v=6\text{mm/min}$ $v_s=3\text{mm/min}$ $v_m=3\text{mm/min}$ $N=0\%$		$v_v=6\text{mm/min}$ $v_s=3\text{mm/min}$ $v_m=3\text{mm/min}$ $N=0\%$	



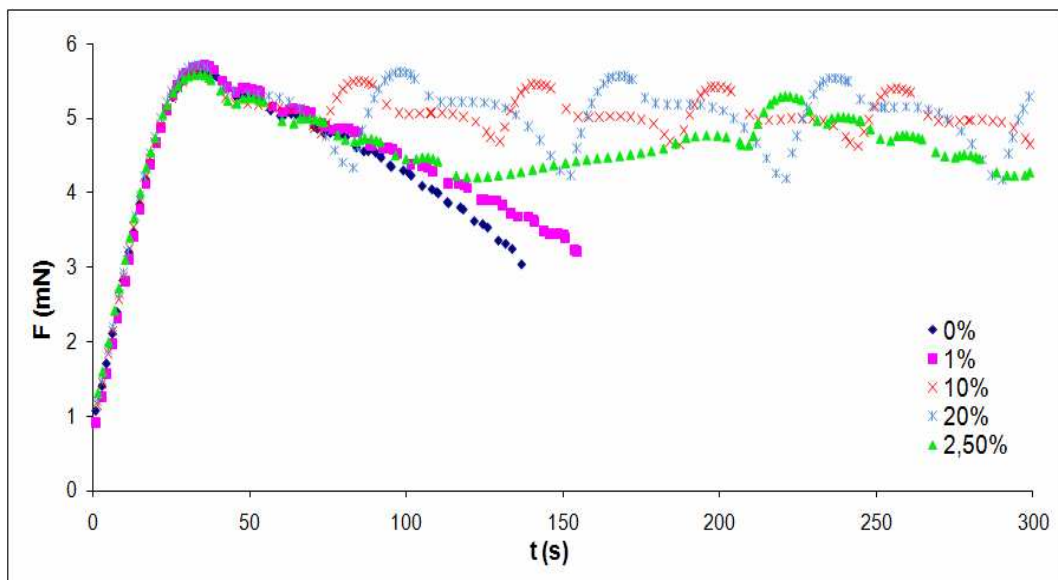
Obrázek 21: Závislost σ na čase pro 2-HEC o M90 a M1300 pro $T_r = 30^\circ\text{C}$ (T_r30) a $T_r = 70^\circ\text{C}$ (T_r70) za konstantní v_v, v_s, v_m a N .

Z Obr. 21 plyne, že T_r má významnější vliv na rychlost reorganizace v případě systémů o nižší střední molekulové hmotnosti M90 2-HEC, zatímco v případě M1300 nelze pozorovat výraznější nárůst rychlosti poklesu σ v čase u roztoků připravených při $T_r = 30\text{ }^\circ\text{C}$ respektive $T_r = 70\text{ }^\circ\text{C}$. Otázkou zůstává výrazný pokles σ v čase u systémů o vysoké hodnotě M (M1300). Podle výsledků prezentovaných v literatuře [36-39] hodnota σ klesá u systémů o vysoké molekulové hmotnosti mnohem pomaleji. Tento pokles je dán nulovou návratností $N = 0\%$. Při takovéto malé návratnosti jsou systémy o M90 schopny vlastní reorganizace v menisku měřené kapaliny mezi hladinou kapaliny a platinovým drátkem. Zatímco systém o M1300 je mnohem méně mobilní, což může zapříčinit zužování menisku kapaliny a s tím související rychlý pokles σ . Nicméně tento jev lze jen stěží vysvětlit a bude dále studován. Zvýšením N na 10% je pak zapříčiněn výraznější pohyb kapaliny na fázovém rozhraní v průběhu měření, což má v konečném důsledku vliv na reorganizaci systémů o M1300, viz. Obr. 22. Tímto zvýšením N lze eliminovat zužování menisku kapaliny a návrat chování systému do stavu, který odpovídá teoretickým předpokladům a výsledkům, které jsou prezentovány v literatuře [36-39].

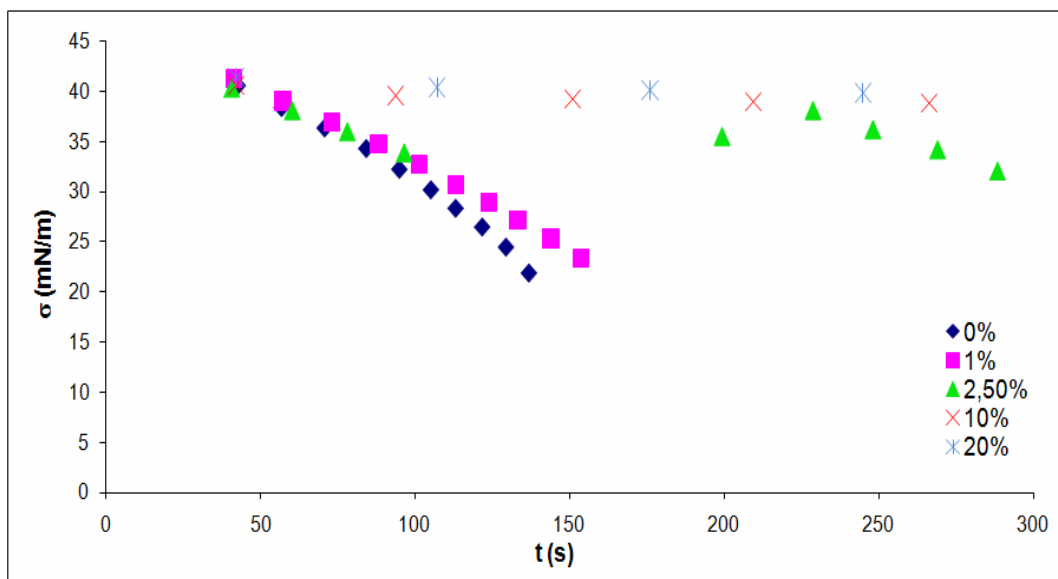


Obrázek 22: Závislost σ na čase pro 2-HEC o M90 a M1300 pro $T_r = 30\text{ }^\circ\text{C}$ (T_r30) a $T_r = 70\text{ }^\circ\text{C}$ (T_r70) za konstantní v_v , v_s , v_m a $N = 10\%$ (podrobněji jsou naměřené hodnoty a parametry měření uvedeny v příloze č. 1).

Z předešlých dvou obrázků (Obr. 21a 22) plyne, že 2-HEC o M1300 vykazuje daleko vyšší citlivost na nastavení parametru N. Proto byly provedeny dodatečné experimenty pro systém 2-HEC o M1300, $w = 1\%$, $T_r = 70^\circ\text{C}$, viz. obr. 23 a 24. Z těchto obrázků plyne, že existuje určitá přechodná oblast mezi $N = 1\%$ až 10% (viz. $N = 2,5\%$) kde se systém chová anomálně.

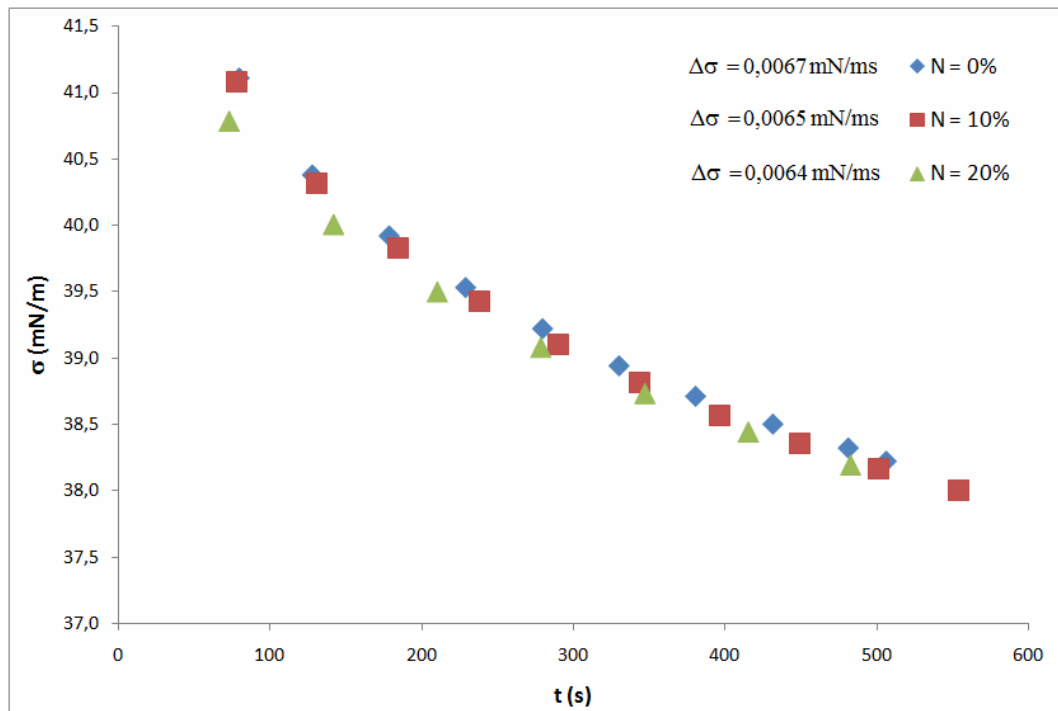


Obrázek 23: Závislost síly na čase pro $w = 1\%$ roztok 2-HEC o M1300 připravený při $T_r = 70^\circ\text{C}$ za konstantní v_v , v_s , v_m , měřený při proměnlivém N (%).

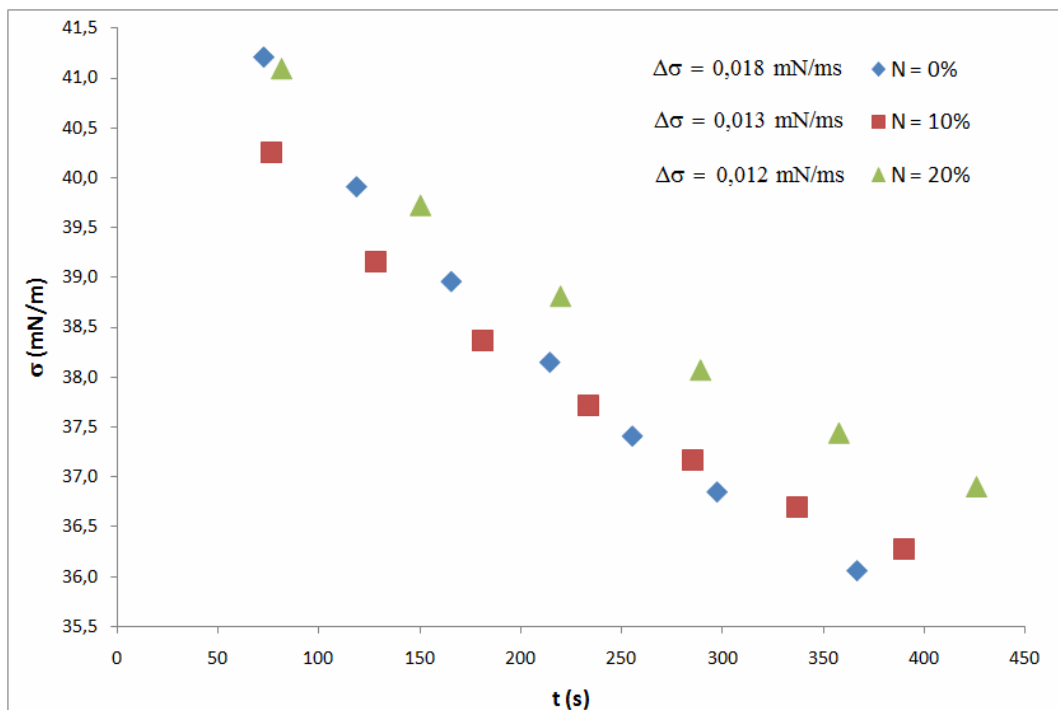


Obrázek 24: Závislost σ na čase pro $w = 1\%$ roztok 2-HEC o M1300 připravený při $T_r = 70^\circ\text{C}$ za konstantní v_v , v_s , v_m , měřený při proměnlivém N (%).

Vliv návratnosti N pro systém 2-HEC o M1300 připravovaný při $Tr = 30^\circ\text{C}$ je dále uveden v příloze č. 2 respektive další příklad pro $Tr = 70^\circ\text{C}$ (M1300) v příloze č. 3.



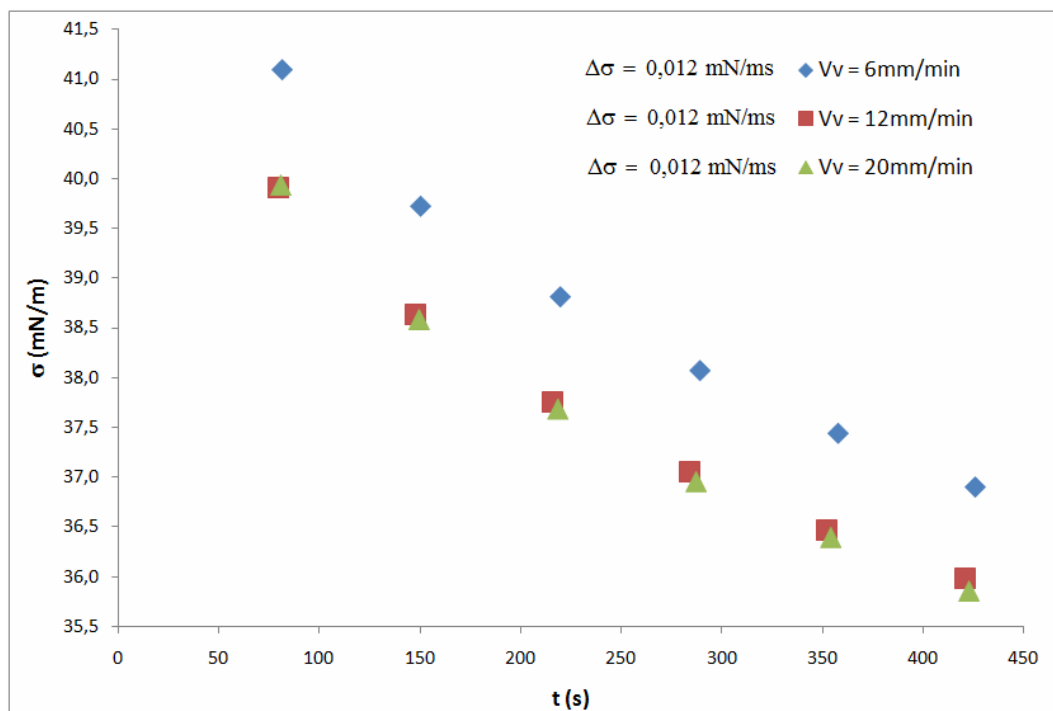
Obrázek 25: Závislost σ na čase pro $w = 1\%$ roztok 2-HEC o M90 připravený při $Tr = 30^\circ\text{C}$ za konstantní v_v, v_s, v_m , měřený při proměnlivém N (%).



Obrázek 26: Závislost σ na čase pro $w = 1\%$ roztok 2-HEC o M90 připravený při $Tr = 70^\circ\text{C}$ za konstantní v_v, v_s, v_m , měřený při proměnlivém N (%).

Roztoky 2-HEC o M90 vykazují malou citlivost na nastavení N (%) v případě Tr 30, nicméně v případě druhého roztoku M90 (Tr 70) lze pozorovat vyšší rozptyl hodnot, viz. srovnání obr. 25 a 26 (podrobněji jsou podmínky měření a naměřené hodnoty uvedeny v příloze č. 4 a 5) Vyšší hodnota N má za následek rozrušování reorganizačního procesu na fázovém rozhraní, což se projeví pomalejším poklesem σ v čase.

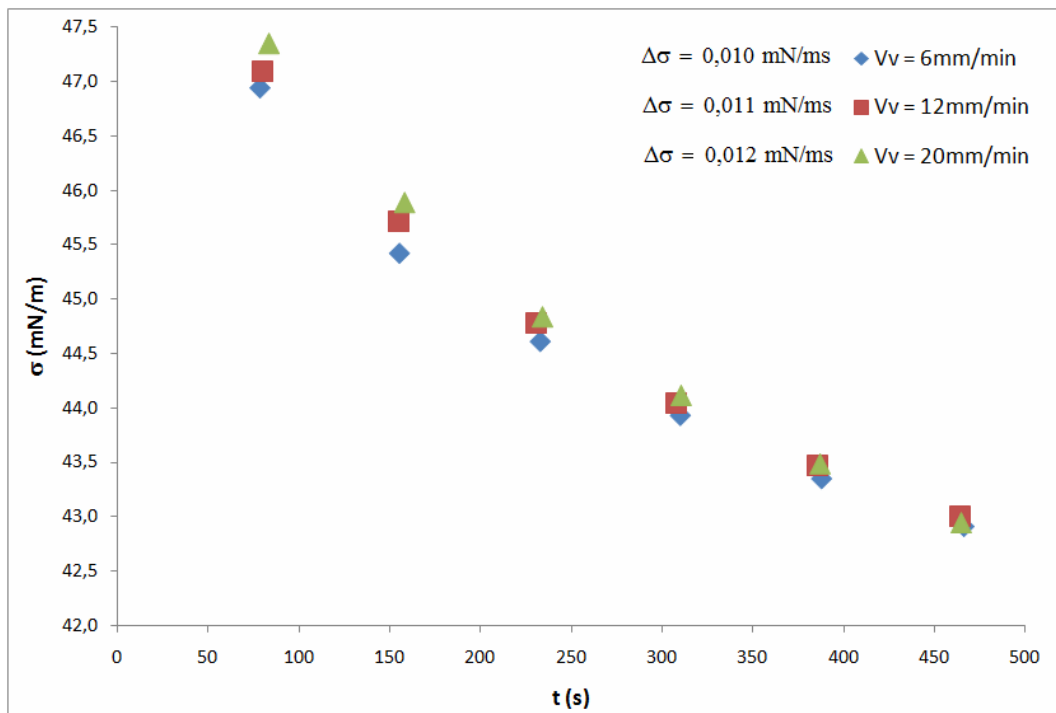
Prozatím byly diskutovány parametry jako Tr , M , respektive N . Otázkou zůstává, jakou roli hrají parametry v_v , v_s , a v_m .



Obrázek 27: Závislost σ na čase pro $w = 1$ % roztok 2-HEC o M90 připravený při $Tr = 70^\circ\text{C}$ za konstantní N , v_s , v_m , měřený při proměnlivém v_v (mm/min.). (Podrobněji jsou naměřené hodnoty a parametry měření uvedeny v příloze č. 6).

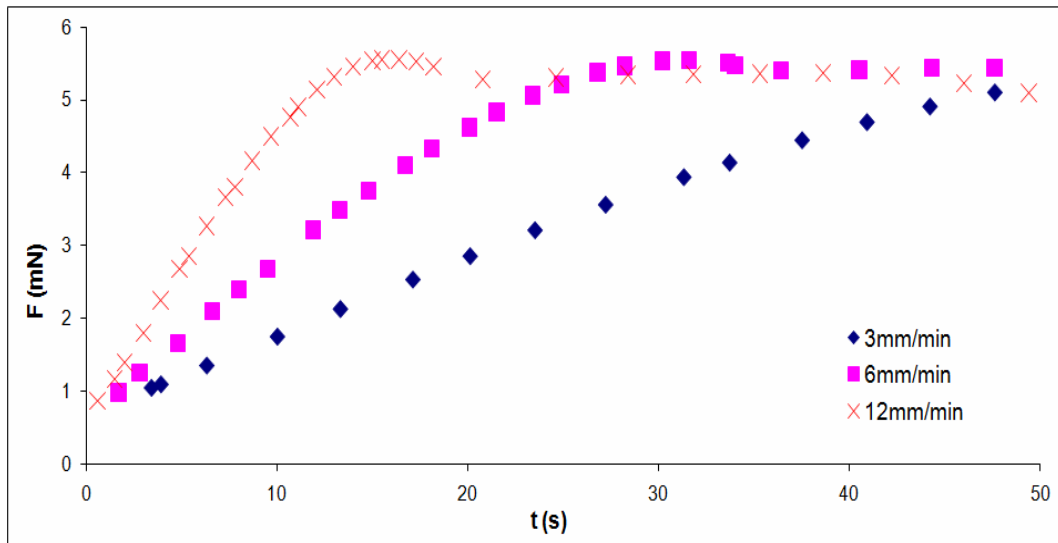
Vliv rychlosti vyhledávání fázového rozhraní v_v je demonstrován na příkladu roztoku 2-HEC o M90 a M1300 připravovaných při srovnatelné teplotě $Tr = 70^\circ\text{C}$ a hmotnostním podílu polymeru v roztoku $w = 1$ %, viz. obr. 27 a 28. Porovnáním těchto dvou obrázků lze konstatovat, že v_v nemá výrazný vliv na rychlost změny σ v čase. Může mít maximálně za následek posunutí počáteční hodnoty σ , viz. obr. 27, což lze zanedbat, budeme-li porovnávat celkové změny σ v daném časovém intervalu. Tento posun počáteční hodnoty

pro $v_v=6$ mm/mm, 2-HEC o M90, není navíc příliš výrazný a téměř spadá svou hodnotou do chyby měření. Vliv v_v lze prakticky zanedbat.

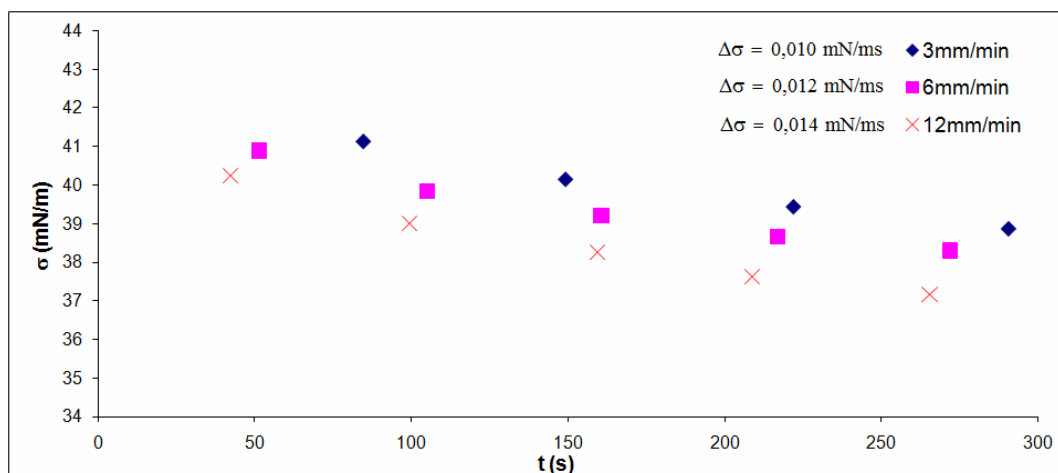


Obrázek 28: Závislost σ na čase pro $w = 1$ % roztok 2-HEC o M1300 připravený při $T_r = 70^\circ\text{C}$ za konstantní N , v_s , v_m , měřený při proměnlivém v_v (mm/min.). Podrobněji jsou naměřené hodnoty a parametry měření uvedeny v příloze č. 7).

Dalším zkoumaným parametrem byl vliv rychlosti vyhledávání maximální síly v_s . Tento parametr má již ze své podstaty, viz. definice výše, daleko větší význam, jak plyne z obr. 29, respektive 30.



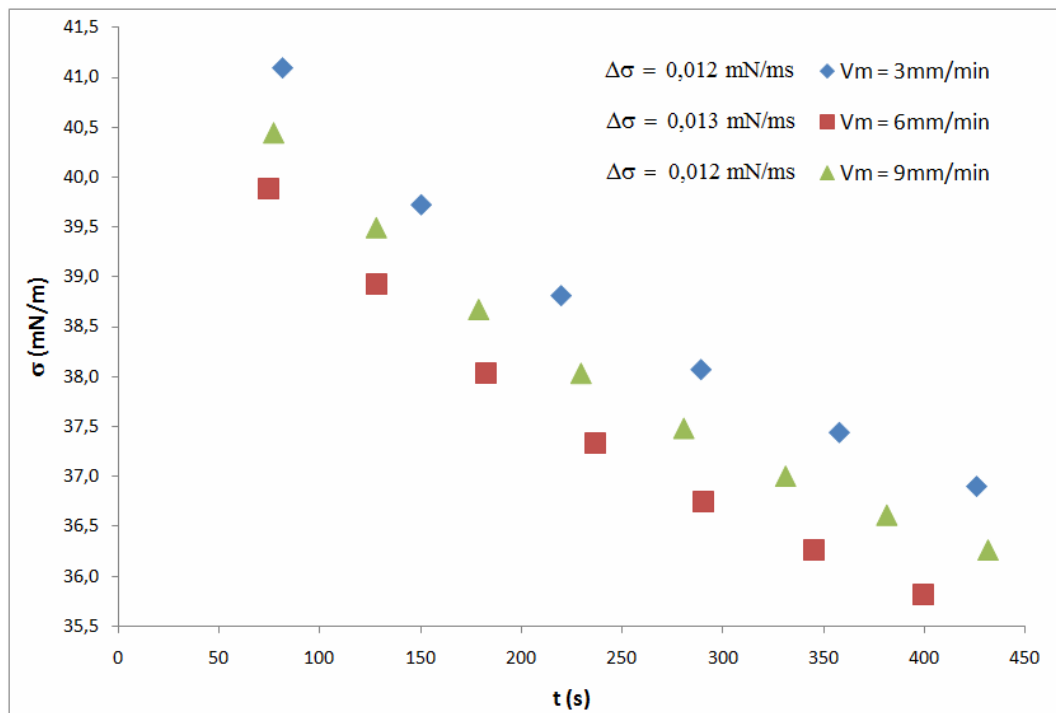
Obrázek 29: Závislost síly na čase pro $w = 1$ % roztok 2-HEC o M90 připravený při $T_r = 70^\circ\text{C}$ za konstantní $v_v = 6$ mm/min., $N = 20$ %, $v_m = 3$ mm / min., měřený při proměnlivém v_s (mm/min.).



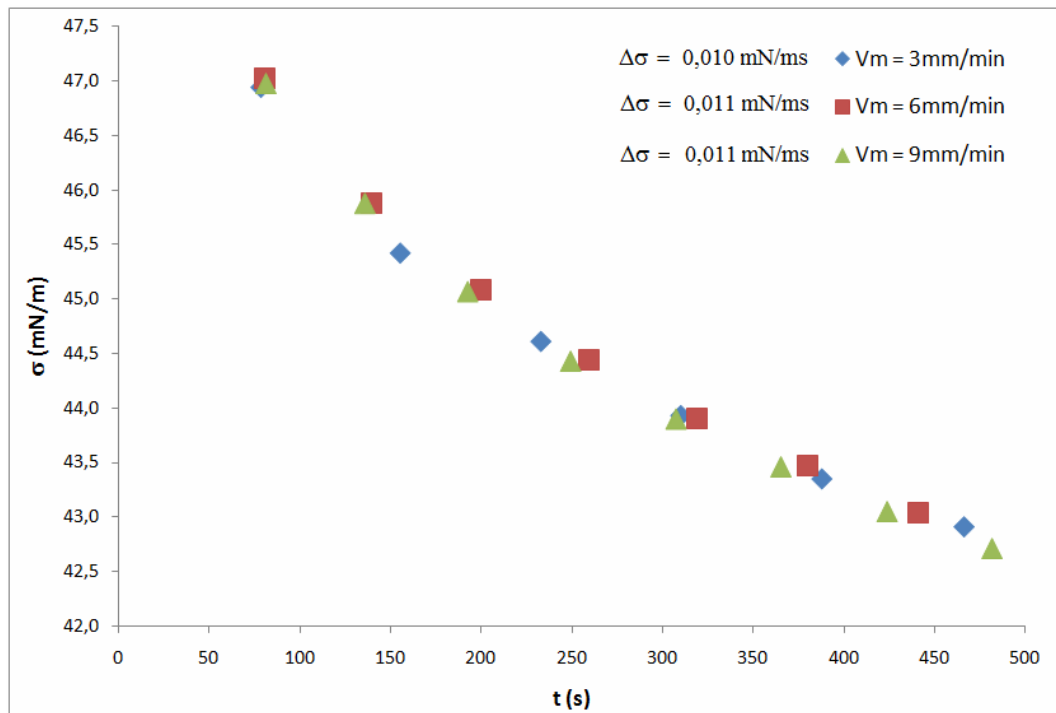
Obrázek 30: Závislost σ na čase pro $w = 1$ % roztok 2-HEC o M90 připravený při $T_r = 70^\circ\text{C}$ za konstantní $v_v = 6$ mm/min., $N = 20$ %, $v_m = 3$ mm / min., měřený při proměnlivém v_s (mm/min.).

Z prvního pohledu na obr. 30 se zdá, že trend poklesu σ v čase je stejný pro všechny v_s . Podrobnější analýzou obr. 30 lze ovšem zjistit, že změna rychlosti systematicky roste s rostoucí v_s stejně jako počáteční hodnota σ . Tento jev lze odůvodnit rychlejším přeuspořádáním polymeru (2-HEC) na fázovém rozhraní kapalina/vzduch.

Posledním zkoumaným parametrem byl vliv rychlosti měření v_m . U tohoto parametru lze předpokládat jen minimální ovlivnění procesu samo-organizace 2-HEC na fázovém rozhraní, což potvrzují obr. 31 a 32. Přes značný rozptyl hodnot pro vzorek 2-HEC o M90 lze konstatovat, že trend jednotlivých poklesů je srovnatelný, z čehož plyne, že v_m nemá podstatný vliv na výsledek měření (reorganizaci polymeru na fázovém rozhraní).



Obrázek 31: Závislost σ na čase pro $w = 1$ % roztok 2-HEC o M90 připravený při $T_r = 70^\circ\text{C}$ za konstantní N , v_s , v_v , měřený při proměnlivém v_m (mm/min.). Podrobněji jsou naměřené hodnoty a parametry měření uvedeny v příloze č. 8).



Obrázek 32: Závislost σ na čase pro $w = 1$ % roztok 2-HEC o M1300 připravený při $T_r = 70^\circ\text{C}$ za konstantní N , v_s , v_v , měřený při proměnlivém v_m (mm/min.). Podrobněji jsou naměřené hodnoty a parametry měření uvedeny v příloze č. 9).

Kromě Du Noüyho prstencové metody byl rovněž optimalizován proces měření pomocí Wilhelmiho destičkové metody, který byl podrobněji diskutován již dříve v diplomové práci E. Rajnohové [4]. Pro srovnání získaných výsledků z prstencové metody byly provedeny orientační měření, které potvrdily trendy prezentované v literatuře [4, 36-39] a výsledky uvedené na předešlých stránkách. Vzhledem k dostačující průkaznosti výše prezentovaných výsledků a podrobnému studiu v předešlých letech [4] nejsou výsledky z Wilhelmyho metody dále diskutovány.

Pro výpočet změny povrchového napětí $\Delta\sigma$ [mN/ms] (obr. (grafy) č. 20, 25, 26, 27, 28, 30, 31, 32), byl použit vzorec:

$$\Delta\sigma = \frac{\sigma_{\text{pocatecni}} - \sigma_{\text{konecne}}}{t_{\text{konecny}} - t_{\text{pocatecni}}} \quad (9)$$

ZÁVĚR

V rozsahu této práce byl studován vliv procesních parametrů přípravy a měření roztoku 2-hydroxyethylcelulózy na změnu povrchového napětí v čase. Pro charakterizaci této časové změny, jenž je spojena s postupnou reorganizací polymeru na fázovém rozhraní kapaliny/vzduch, byla použita Du Noüyho prstencová metoda.

Zkoumanými parametry byl vliv teploty rozpouštění polymerního roztoku (T_r), střední molekulové hmotnosti 2-HEC (M), rychlosti ponoření sondy (P_t prstence) do roztoku (v_v), rychlosti vyhledávání maximální síly (v_s), rychlosti měření povrchového napětí (v_m) a návratnosti sondy mezi jednotlivými měření v časovém intervalu 0-500 s.

V souladu s hlavními cíly celé práce byl studován především vliv T_r na samo-organizační schopnosti 2-HEC na fázovém rozhraní kapalina vzduch. Bylo zjištěno, že vyšší teplota rozpouštění ($70\text{ }^\circ\text{C}$) má za následek rychlejší pokles povrchového napětí v čase, který je především patrný u systémů o nižší molekulové hmotnosti ($M = 90\ 000\text{ g/mol}$).

Dále byl studován vliv procesních parametrů měření (v_v , v_s , v_m , N) na průběh reorganizačního procesu 2-HEC. Jinými slovy řečeno, ověřit vhodnost Du Noüyho prstencové metody pro charakterizaci tohoto vysoce komplexního procesu. Při zkoumání vlivu výše uvedených parametrů (v_v , v_s , v_m , N) bylo zjištěno, že nejvíce proces reorganizace narušuje parametr N následně pak v_s , zatímco parametry v_v a v_m nemají téměř žádný význam.

Závěrem lze konstatovat, že Du Noüyho prstencová metoda je vhodná pro měření samo-organizačních schopností bio-polymeru (2-HEC) na fázovém rozhraní a zároveň může poskytnout celou řadu užitečných informací, které vypovídají o mobilitě polymeru v roztoku a na fázovém rozhraní kapalina/vzduch. Výsledky z této metody korespondují s daty (měřeními) pomocí Wilhelmyho destičkové metody [4].

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Hydroxyethyl Cellulose, Dow Chemical Company, USA
<http://www.dow.com/assets/attachments/industry/building_construction/Cellosize_brochure.pdf>
- [2] HIEMENT, P., Principles of Colloids and Surface Chemistry, *Marcel Dekker*, New York 1997, ISBN 0-8247-9397-8
- [3] MORAWETZ, H., *Chování makromolekul v roztoku*, ČSAV Praha, 1971
- [4] RAJNOHOVÁ, E., *Studium samoorganizačních schopností biopolymerů na fázových rozhraních*, Diplomová práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2010
- [5] VAIL, N.K., SWAIN, L.D., FOX, W.C., AUFDLEMORTE, T.B., LEE, G., BARLOW, J.W., *Materials for biomedical applications*, Materials and Design 20, 1999
- [6] JAGUR-GRODZINSKI, J., Polymers for tissue engineering, medical devices, and regenerative medicine. Concise general review of recent studies, Wiley InterScience, 2006
- [7] BARTOVSKÁ, L., ŠIŠKOVÁ, M., *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*, VŠCHT Praha, 2005, ISBN 80-7080-579-X
- [8] POUCHLÝ, J., VAVRUCH, I., *Fyzikální chemie koloidních soustav*, SNTL Praha, 1960
- [9] COVENEY, P., HIGHFIELD, R., *Mezi chaosem a řádem*. Mladá fronta, 2003
- [10] HUNTER, R. J., Introduction to modern colloid science. Oxford university press, New York, 1994
- [11] SHAW, D. J., Introduction to colloid and surface chemistry. Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992
- [12] PASHLEY, R. M., KARAMAN, M. E., Applied surface and colloid chemistry. John Wiley and Sons, Chichester, 2004
- [13] SPEIGHT, J. G., Chemical Process and Design Handbook, *McGraw-Hill*, 2002, ISBN 0-07-137433-7
- [14] ŠŇUPÁREK, J., *Makromolekulární chemie, Úvod do chemie a technologie polymerů*, Univerzita Pardubice, 2009, ISBN 978-80-7395-166-5
- [15] SCHEJBALOVÁ H., STIBOR I., *Úvod do studia organické a makromolekulární chemie*, Liberec, 2004, ISBN 80-7083-879-5

- [16] NAHRINGBAUER, I., Dynamic surface tension of aqueous polymer solutions, I: ethyl (hydroxyetyl) cellulose (BERMOCOLL csr – 103), *Journal of colloid and interface science* 176, 318-328, Sweden, 0021-9797-95 S12.00, 1995
- [17] KÜFFER, A., *Deriváty celulózy*, TEI na VÚPC v Bratislavě, 1961
- [18] GLOOR, E. W., MAHLMAN, B. H., ULRICH R. D., Hydroxyethylcellulose and Its Uses, *Ind. Eng. Chem.*, 1950, 42 (10), 2150-2153
- [19] KOMÁREK J., MRÁZEK J., ŠRÁMEK M., *Deriváty celulózy*, Praha, 1966
- [20] MOORE, W. J., *Fyzikální chemie*. Přel. Č. ČERNÝ...aj. 2. české vydání Praha, SNTL, 1981
- [21] VŠCHT, Co je co v koloidní chemii, 2005.
<http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/index.html>
- [22] Společnost KRÜSS, 2005.
<<http://www.kruss.de/en/home.html>>
- [23] Encyklopedie vševed.
<http://encyklopedie.vseved.cz/povrchov%C3%A9_nap%C4%9Bt%C3%AD>
- [24] KUPEC, J., CHARVÁTOVÁ, K., KŘESÁLKOVÁ, M., *Chem. Listy* 97, 155 n 159 2003
- [25] Biopolymery, 2009 <<http://www.jan.pospichal.biz/kestazeni/Biopolymery09.ppt>>
- [26] Biopolymery, 2008
<<http://www.nemat.zcu.cz/MN/Semestralky/BIOPOLYMER.Y.pptx>>
- [27] Monosacharidy, <<http://www.biotox.cz/naturstoff/chemie/ch-sach-mono.html>>
- [28] JAEHWAN, K., SUNGRYUL, Y., Discovery of Cellulose as a Smart Material, *Macromolecules*, 2006, 4202-4206, DOI:10.1021/ma060261e
- [29] NOVÁČEK, F., *Fytochemické základy botaniky*. Olomouc : Fontána. ISBN 978-80-7336-457-1.
- [30] VOTRUBOVÁ, O., *Anatomie rostlin*, skriptum, Karolinum, Praha 1996
- [31] POUCHLÝ, J., *Koloidní chemie*, SNTL Praha, 1955
- [32] Wikipedie
<http://cs.wikipedia.org/wiki/Povrchov%C3%A9_nap%C4%9Bt%C3%AD>
- [33] *Encyklopedie fyziky, struktura a vlastnosti kapalin*, 2006-2009.
<http://fyzika.jreichl.com/index.php?sekce=browse&page=638>

- [34] RAWLS, W.J., AHUJA, L.R., BRAKENSIEK, D.L., SHIRMOHAMMADI, A. 1993. *Infiltration and soil water movement*, in Maidment, D.R., Ed., Handbook of hydrology, New York, NY, USA, McGraw-Hill, p. 5.1–5.51
- [35] HOLMBERG K., SHAH D. O., SCHWUGER M. J., Handbook of applied surface and colloid chemistry, volume 2, *John Wiley Sons, Ltd*, Chichester 2002, ISBN 0-4/1-49083-0.
- [36] ZHMUD, B. V., POPTOSHEV, E., PUGH, R. J., Role of hydrotion and conformational ganges in adsorption dynamics of ethyl(hydroxyethyl) cellulose at the air/solution interface, *American chemici society*, Sweden, 3620-2624, 1998
- [37] PERSSON, B., NILSSON, S., BERGMAN, R., Dynamic surface tension of divte aqueous solutions of nonionic cellulose derivatives in relation to other macromolecular characterization parameters, *Journal of Colloid and Interface Science*, Sweden, 1999, 433-441
- [38] HARTNETT, J. P., ISHIGURO, S., Surface tension of aqueous polymer solutions, *Int. comm. heat mass transfer*, USA, vol. 19, pp. 285-295, 1992
- [39] GAU, C. S., YU, H., ZOGRAFI, G., Surface Viscoelasticity of Hydroxypropylcellulose and Hydroxyethylcellulose Monolayers at the Air/Water Interface, *American Chem. Soc.*, *Macromolecules* 26, 2524-2529, 1993

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

HEC	hydroxyethylcelulóza
2-HEC	2-hydroxyethylcelulóza
σ	povrchové napětí
F	síla
l	délka
G	volná entalpie
S	plocha
T	teplota
p	tlak
W	práce
γ	povrchová energie
c	koncentrace
L	obvod Wilhelmyho destičky
θ	úhel smáčení
V	objem kapaliny
ρ	hustota
g	tíhové zrychlení
Δp	kapilární elevace
R_1, R_2	poloměr křivosti
d_i, d_s, d_{min}	charakteristické průměry
x, y	souřadnice bodu
ADSA	analýza profilu kapky (Axisymmetric Drop Shape Analysis)
r_p	poloměr Du Noüyho prstence
Φ	korekce na kapalinu
F_{max}	maximální síla
t	čas
tl.	tloušťka Wilhelmyho destičky
M_w, M	molekulová hmotnost
M90	molekulová hmotnost 90 000 g/mol
M1300	molekulová hmotnost 1 300 000 g/mol
Tr	teplota rozpouštění
Tm	teplota měření
w	hmotnostní podíl

v_v	rychlost vnoření sondy do roztoku
v_s	rychlost vyhledávání max. síly
v_m	rychlost měření
N	návratnost
F_N	korigovaná síla
Pt	platina

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Schéma procesu hydrolyzy polymerního řetězce [26].	11
Obrázek 2: Pravotočivé a levotočivé monosacharidy [27].	13
Obrázek 3: Strukturní vzorec celulózy [1].	20
Obrázek 4: Strukturní vzorec HEC [1].	20
Obrázek 5: Proces reorganizace polymeru na fázovém rozhraní kapalina vzduch v čase [16].	24
Obrázek 6: Znázornění zvětšování povrchu kapaliny [32].	26
Obrázek 7: Schéma přitažlivých sil působící na částici (molekulu nebo atom) v povrchové vrstvě. Odpudivé síly nejsou znázorněny! [32].	27
Obrázek 8: Působení povrchové vrstvy na otáčivou příčku délky povrchovým napětím [32].	28
Obrázek 9: Příklady hodnot povrchového napětí vybraných kapalin [32].	29
Obrázek 10: Koncentrační závislost povrchového napětí roztoků 1 povrchově aktivních látek, 2 vysoce povrchově aktivních látek, 3 povrchově inaktivních látek [21].	30
Obrázek 11: Princip Wilhelmyho metody [22].	32
Obrázek 12: Metoda a) visící; b) sedící kapky [23].	33
Obrázek 13: Metoda odtrhávání Du Noüyho prstence [23].	35
Obrázek 14: Metoda měření maximální síly prostřednictvím Wilhelmyho destičky [22].	36
Obrázek 15: Tenziometr KRÜSS K12.	41
Obrázek 16: Schématické znázornění významu parametru v_v při měření σ na fázovém rozhraní kapalina / vzduch.	44
Obrázek 17: Schématické znázornění významu parametru v_m při měření σ na fázovém rozhraní kapalina / vzduch.	45
Obrázek 18: Schématické znázornění významu parametru N při měření σ na fázovém rozhraní kapalina / vzduch.	45
Obrázek 19: Schématické znázornění procesu měření pomocí Du Noüyho metody. ..	46
Obrázek 20: Změna hodnoty σ v čase pro čistou vodu v závislosti na nastavení parametru N . Měření byla prováděna při 30°C.	47

- Obrázek 21: Závislost σ na čase pro 2-HEC o M90 a M1300 pro $Tr = 30^\circ\text{C}$ (Tr30) a $Tr = 70^\circ\text{C}$ (Tr70) za konstantní v_v , v_s , v_m a N 48
- Obrázek 22: Závislost σ na čase pro 2-HEC o M90 a M1300 pro $Tr = 30^\circ\text{C}$ (Tr30) a $Tr = 70^\circ\text{C}$ (Tr70) za konstantní v_v , v_s , v_m a $N = 10\%$ (podrobněji jsou naměřené hodnoty a parametry měření uvedeny v příloze č. 1). 49
- Obrázek 23: Závislost síly na čase pro $w = 1\%$ roztok 2-HEC o M1300 připravený při $Tr = 70^\circ\text{C}$ za konstantní v_v , v_s , v_m , měřený při proměnlivém N (%). 50
- Obrázek 24: Závislost σ na čase pro $w = 1\%$ roztok 2-HEC o M1300 připravený při $Tr = 70^\circ\text{C}$ za konstantní v_v , v_s , v_m , měřený při proměnlivém N (%). 50
- Obrázek 25: Závislost σ na čase pro $w = 1\%$ roztok 2-HEC o M90 připravený při $Tr = 30^\circ\text{C}$ za konstantní v_v , v_s , v_m , měřený při proměnlivém N (%). 51
- Obrázek 26: Závislost σ na čase pro $w = 1\%$ roztok 2-HEC o M90 připravený při $Tr = 70^\circ\text{C}$ za konstantní v_v , v_s , v_m , měřený při proměnlivém N (%). 51
- Obrázek 27: Závislost σ na čase pro $w = 1\%$ roztok 2-HEC o M90 připravený při $Tr = 70^\circ\text{C}$ za konstantní N , v_s , v_m , měřený při proměnlivém v_v (mm/min.). (Podrobněji jsou naměřené hodnoty a parametry měření uvedeny v příloze č. 6). 52
- Obrázek 28: Závislost σ na čase pro $w = 1\%$ roztok 2-HEC o M1300 připravený při $Tr = 70^\circ\text{C}$ za konstantní N , v_s , v_m , měřený při proměnlivém v_v (mm/min.). Podrobněji jsou naměřené hodnoty a parametry měření uvedeny v příloze č. 7). 53
- Obrázek 29: Závislost síly na čase pro $w = 1\%$ roztok 2-HEC o M90 připravený při $Tr = 70^\circ\text{C}$ za konstantní $v_v = 6$ mm/min., $N = 20\%$, $v_m = 3$ mm / min., měřený při proměnlivém v_s (mm/min.). 54
- Obrázek 30: Závislost σ na čase pro $w = 1\%$ roztok 2-HEC o M90 připravený při $Tr = 70^\circ\text{C}$ za konstantní $v_v = 6$ mm/min., $N = 20\%$, $v_m = 3$ mm / min., měřený při proměnlivém v_s (mm/min.). 54
- Obrázek 31: Závislost σ na čase pro $w = 1\%$ roztok 2-HEC o M90 připravený při $Tr = 70^\circ\text{C}$ za konstantní N , v_s , v_v , měřený při proměnlivém v_m (mm/min.). Podrobněji jsou naměřené hodnoty a parametry měření uvedeny v příloze č. 8). 55

Obrázek 32: Závislost σ na čase pro $w = 1$ % roztok 2-HEC o M1300 připravený při $T_r = 70^\circ\text{C}$ za konstantní N , v_s , v_v , měřený při proměnlivém v_m (mm/min.). Podrobněji jsou naměřené hodnoty a parametry měření uvedeny v příloze č. 9).

..... 56

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Naměřené změny σ v čase pro 2-HEC o M90 a M1300 pro Tr 30°C a 70°C za konstantní v_v, v_s, v_m a N.....	48
--	-----------

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1: Sledovaný parametr $N = 10\%$ pro roztoky 2-HEC.....	68
Příloha 2: Sledovaný parametr N pro roztok 2-HEC M1300-Tr30,	68
Příloha 3: Sledovaný parametr N pro roztok 2-HEC M1300-Tr70	69
Příloha 4: Sledovaný parametr N pro roztok 2-HEC M90-Tr30	70
Příloha 5: Sledovaný parametr N pro roztok 2-HEC M90-Tr70	71
Příloha 6: Sledovaný parametr v_v pro roztok 2-HEC M90-Tr70.....	71
Příloha 7: Sledovaný parametr v_v pro roztok 2-HEC M1300-Tr70.....	72
Příloha 8: Sledovaný parametr v_m pro roztok 2-HEC M90-Tr70	72
Příloha 9: Sledovaný parametr v_m pro roztok 2-HEC M1300-Tr70.....	73

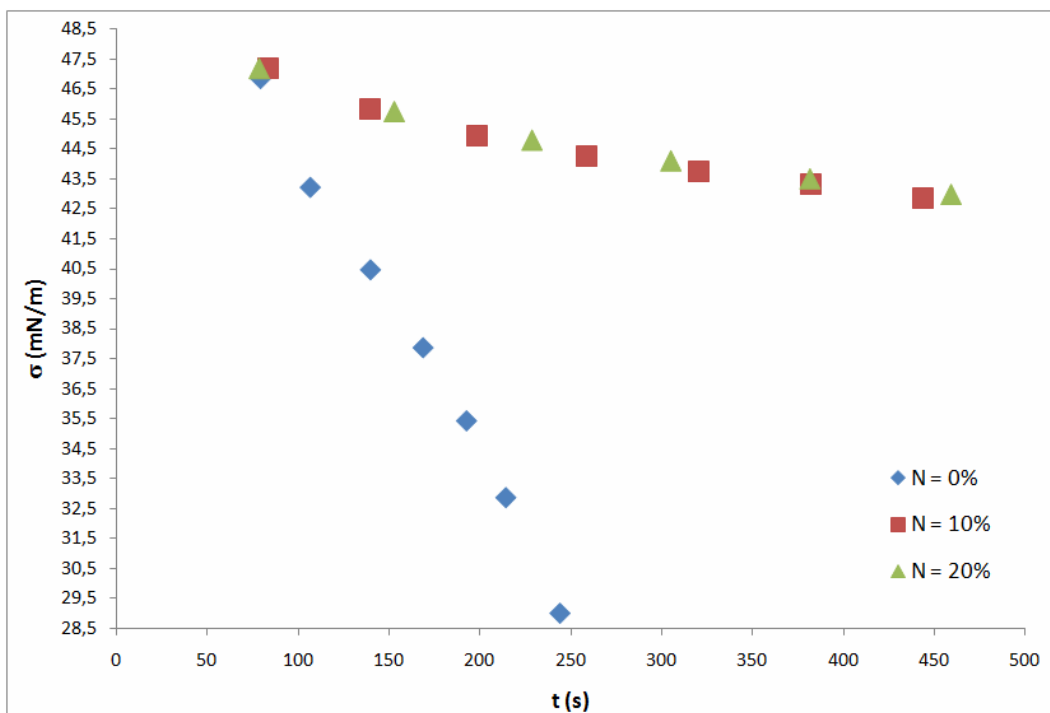
PŘÍLOHA Č.: NÁZEV PŘÍLOHY

Příloha 1: Sledovaný parametr N = 10% pro roztoky 2-HEC

M90 Tr=30°C Tm=30°C w=1%		M90 Tr=70°C Tm=30°C w=1%		M1300 Tr=30°C Tm=30°C w=1%		M1300 Tr=70°C Tm=30°C w=1%	
t [s]	σ [mN/m]	t [s]	σ [mN/m]	t [s]	σ [mN/m]	t [s]	σ [mN/m]
77,90	41,08	76,70	40,25	83,70	47,19	77,80	47,34
130,50	40,32	128,00	39,16	139,50	45,85	132,80	45,90
184,40	39,83	180,90	38,37	198,50	44,95	192,10	45,14
237,80	39,43	233,20	37,72	258,80	44,28	251,60	44,44
290,00	39,10	285,40	37,17	320,40	43,74	312,00	43,85
344,00	38,82	337,10	36,70	382,30	43,32	372,80	43,44
396,30	38,57	389,80	36,28	443,80	42,88	434,10	43,03
449,00	38,36						
501,50	38,17						
554,00	38,00						
$v_V=6\text{mm/min}$ $v_S=3\text{mm/min}$ $v_M=3\text{mm/min}$ N=10%		$v_V=6\text{mm/min}$ $v_S=3\text{mm/min}$ $v_M=3\text{mm/min}$ N=10%		$v_V=6\text{mm/min}$ $v_S=3\text{mm/min}$ $v_M=3\text{mm/min}$ N=10%		$v_V=6\text{mm/min}$ $v_S=3\text{mm/min}$ $v_M=3\text{mm/min}$ N=10%	

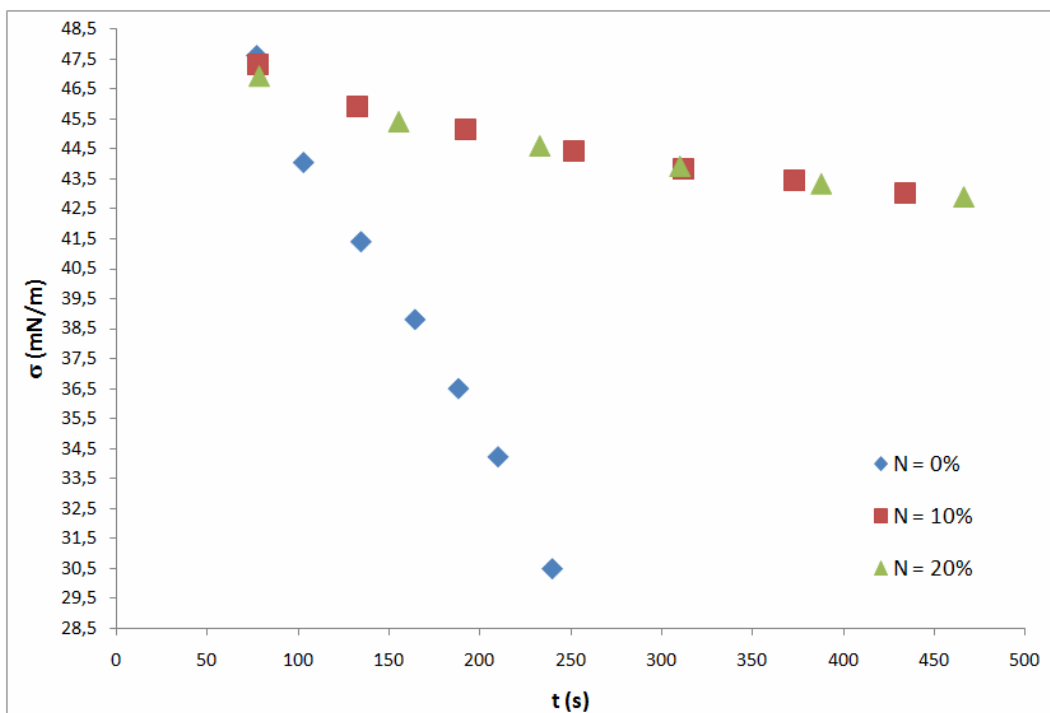
Příloha 2: Sledovaný parametr N pro roztok 2-HEC M1300-Tr30,

M1300 Tr=30°C Tm=30°C w=1%		M1300 Tr=30°C Tm=30°C w=1%		M1300 Tr=30°C Tm=30°C w=1%	
t [s]	σ [mN/m]	t [s]	σ [mN/m]	t [s]	σ [mN/m]
79,10	46,86	83,70	47,19	78,30	47,18
106,50	43,23	139,50	45,85	152,70	45,74
139,70	40,48	198,50	44,95	228,60	44,79
168,70	37,88	258,80	44,28	305,10	44,10
192,60	35,44	320,40	43,74	381,80	43,50
214,30	32,88	382,30	43,32	459,50	42,98
244,10	29,02	443,80	42,88		
$v_V=6\text{mm/min}$ $v_S=3\text{mm/min}$ $v_M=3\text{mm/min}$ N=0%		$v_V=6\text{mm/min}$ $v_S=3\text{mm/min}$ $v_M=3\text{mm/min}$ N=10%		$v_V=6\text{mm/min}$ $v_S=3\text{mm/min}$ $v_M=3\text{mm/min}$ N=20%	



Příloha 3: Sledovaný parametr N pro roztok 2-HEC M1300-Tr70

M1300 Tr=70°C Tm=30°C w=1%		M1300 Tr=70°C Tm=30°C w=1%		M1300 Tr=70°C Tm=30°C w=1%	
t [s]	σ [mN/m]	t [s]	σ [mN/m]	t [s]	σ [mN/m]
77,50	47,64	77,80	47,34	78,50	46,94
103,20	44,07	132,80	45,90	155,30	45,42
134,80	41,42	192,10	45,14	232,90	44,61
164,50	38,82	251,60	44,44	310,00	43,93
188,40	36,51	312,00	43,85	387,80	43,35
210,10	34,23	372,80	43,44	466,20	42,91
239,90	30,49	434,10	43,03		
v _V =6mm/min v _S =3mm/min v _M =3mm/min N=0%		v _V =6mm/min v _S =3mm/min v _M =3mm/min N=10%		v _V =6mm/min v _S =3mm/min v _M =3mm/min N=20%	



Příloha 4: Sledovaný parametr N pro roztok 2-HEC M90-Tr30

M90 Tr=30°C Tm=30°C w=1%		M90 Tr=30°C Tm=30°C w=1%		M90 Tr=30°C Tm=30°C w=1%	
t [s]	σ [mN/m]	t [s]	σ [mN/m]	t [s]	σ [mN/m]
80,10	41,11	77,90	41,08	73,00	40,79
128,30	40,38	130,50	40,32	141,80	40,01
178,90	39,92	184,40	39,83	210,10	39,50
229,30	39,53	237,80	39,43	278,30	39,08
280,10	39,22	290,00	39,10	346,90	38,73
330,40	38,94	344,00	38,82	415,00	38,44
380,90	38,71	396,30	38,57	482,40	38,19
431,90	38,50	449,00	38,36		
481,60	38,32	501,50	38,17		
506,60	38,22	554,00	38,00		
$v_V=6\text{mm/min}$ $v_S=3\text{mm/min}$ $v_M=3\text{mm/min}$ N=0%		$v_V=6\text{mm/min}$ $v_S=3\text{mm/min}$ $v_M=3\text{mm/min}$ N=10%		$v_V=6\text{mm/min}$ $v_S=3\text{mm/min}$ $v_M=3\text{mm/min}$ N=20%	

Příloha 5: Sledovaný parametr N pro roztok 2-HEC M90-Tr70

M90 Tr=70°C Tm=30°C w=1%		M90 Tr=70°C Tm=30°C w=1%		M90 Tr=70°C Tm=30°C w=1%	
t [s]	σ [mN/m]	t [s]	σ [mN/m]	t [s]	σ [mN/m]
72,50	41,21	76,70	40,25	81,70	41,09
118,50	39,91	128,00	39,16	150,50	39,72
165,50	38,96	180,90	38,37	219,90	38,81
214,40	38,15	233,20	37,72	289,30	38,07
255,40	37,41	285,40	37,17	357,90	37,44
297,40	36,85	337,10	36,70	426,10	36,90
366,80	36,06	389,80	36,28		
v _V =6mm/min v _S =3mm/min v _M =3mm/min N=0%		v _V =6mm/min v _S =3mm/min v _M =3mm/min N=10%		v _V =6mm/min v _S =3mm/min v _M =3mm/min N=20%	

Příloha 6: Sledovaný parametr v_v pro roztok 2-HEC M90-Tr70

M90 Tr=70°C Tm=30°C w=1%		M90 Tr=70°C Tm=30°C w=1%		M90 Tr=70°C Tm=30°C w=1%	
t [s]	σ [mN/m]	t [s]	σ [mN/m]	t [s]	σ [mN/m]
81,70	41,09	79,70	39,91	80,90	39,94
150,50	39,72	147,60	38,64	149,60	38,59
219,90	38,81	215,80	37,76	218,60	37,69
289,30	38,07	284,10	37,05	287,30	36,96
357,90	37,44	352,20	36,47	354,30	36,40
426,10	36,90	420,70	35,98	423,00	35,86
v _V =6mm/min v _S =3mm/min v _M =3mm/min N=20%		v _V =12mm/min v _S =3mm/min v _M =3mm/min N=20%		v _V =20mm/min v _S =3mm/min v _M =3mm/min N=20%	

Příloha 7: Sledovaný parametr v_v pro roztok 2-HEC M1300-Tr70

M1300 Tr=70°C Tm=30°C w=1%		M1300 Tr=70°C Tm=30°C w=1%		M1300 Tr=70°C Tm=30°C w=1%	
t [s]	σ [mN/m]	t [s]	σ [mN/m]	t [s]	σ [mN/m]
78,50	46,94	79,90	47,09	83,80	47,35
155,30	45,42	154,80	45,72	158,50	45,89
232,90	44,61	230,40	44,78	234,30	44,84
310,00	43,93	308,00	44,05	310,60	44,12
387,80	43,35	385,60	43,47	387,10	43,49
466,20	42,91	463,90	43,00	464,80	42,95
$v_V=6\text{mm/min}$ $v_S=3\text{mm/min}$ $v_M=3\text{mm/min}$ N=20%		$v_V=12\text{mm/min}$ $v_S=3\text{mm/min}$ $v_M=3\text{mm/min}$ N=20%		$v_V=20\text{mm/min}$ $v_S=3\text{mm/min}$ $v_M=3\text{mm/min}$ N=20%	

Příloha 8: Sledovaný parametr v_m pro roztok 2-HEC M90-Tr70

M90 Tr=70°C Tm=30°C w=1%		M90 Tr=70°C Tm=30°C w=1%		M90 Tr=70°C Tm=30°C w=1%	
t [s]	σ [mN/m]	t [s]	σ [mN/m]	t [s]	σ [mN/m]
81,70	41,09	74,50	39,89	76,90	40,44
150,50	39,72	128,20	38,93	127,80	39,49
219,90	38,81	182,50	38,03	178,60	38,67
289,30	38,07	236,60	37,34	229,40	38,03
357,90	37,44	290,30	36,75	280,40	37,48
426,10	36,90	344,80	36,26	330,90	37,00
		399,10	35,82	381,10	36,61
				431,40	36,26
$v_V=6\text{mm/min}$ $v_S=3\text{mm/min}$ $v_M=3\text{mm/min}$ N=20%		$v_V=6\text{mm/min}$ $v_S=3\text{mm/min}$ $v_M=6\text{mm/min}$ N=20%		$v_V=6\text{mm/min}$ $v_S=3\text{mm/min}$ $v_M=9\text{mm/min}$ N=20%	

Příloha 9: Sledovaný parametr v_m pro roztok 2-HEC M1300-Tr70

M1300 Tr=70°C Tm=30°C w=1%		M1300 Tr=70°C Tm=30°C w=1%		M1300 Tr=70°C Tm=30°C w=1%	
t [s]	σ [mN/m]	t [s]	σ [mN/m]	t [s]	σ [mN/m]
78,50	46,94	80,40	47,02	81,10	46,98
155,30	45,42	139,50	45,88	135,70	45,88
232,90	44,61	199,50	45,08	192,40	45,07
310,00	43,93	259,30	44,44	249,20	44,43
387,80	43,35	319,10	43,90	307,40	43,90
466,20	42,91	380,30	43,47	365,30	43,46
		440,70	43,04	423,90	43,05
				481,80	42,71
$v_V=6\text{mm/min}$		$v_V=6\text{mm/min}$		$v_V=6\text{mm/min}$	
$v_S=3\text{mm/min}$		$v_S=3\text{mm/min}$		$v_S=3\text{mm/min}$	
$v_M=3\text{mm/min}$		$v_M=6\text{mm/min}$		$v_M=9\text{mm/min}$	
N=20%		N=20%		N=20%	