

Měření tokových křivek vybraných polysacharidů a výpočet jejích tokových parametrů

Bc. Tereza Miklíková

Diplomová práce
2025



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická
Ústav technologie potravin

Akademický rok: 2024/2025

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Bc. Tereza Miklíková
Osobní číslo:	T23278
Studijní program:	N0721A210004 Technologie potravin
Forma studia:	Kombinovaná
Téma práce:	Měření tokových křivek vybraných polysacharidů a výpočet jejích tokových parametrů

Zásady pro vypracování

I. Teoretická část:

Typy studovaných polysacharidů a jejich chemické složení.

Základní typy reologického chování koloidních disperzí, reologické modely a principy lineární viskoelastivity.

II. Praktická část:

Měření tokových křivek vybraných tří typů zahušťovadel při třech teplotách.

Numerické modelování naměřených závislostí smykové napětí vs. smyková rychlost pomocí vybraných tokových modelů.

Zpracování a vyhodnocení experimentálních výsledků, chyby měření a reprodukovatelnost měření.

Rozsah diplomové práce: 75
Rozsah příloh: 10
Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická

Seznam doporučené literatury:

- [1] LAPČÍKOVÁ, B., VALENTA, T., LAPČÍK, L. J Polym Mater 34 (3), 631-645 (2017).
[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] BARTOVSKÁ, Lidmila a Marie ŠÍŠKOVÁ. Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav. Vyd. 5., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005, 244 s. ISBN 80-7080-579-x.

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

Datum zadání diplomové práce: **1. ledna 2025**
Termín odevzdání diplomové práce: **9. května 2025**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

Ing. Robert Gál, Ph.D.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 14. února 2025

PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že

- odevzdáním diplomové práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., v platném znění bez ohledu na výsledek obhajoby;
- diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a bude dostupná k nahlédnutí;
- jedno vyhotovení diplomové práce v listinné podobě bude ponecháno Univerzitě Tomáše Bati ve Zlíně k uložení;
- 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 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 na diplomové práci pracoval(a) samostatně a použitou literaturu jsem řádně citoval(a); v případě publikace výsledků budu uveden(a) jako spoluautor;
- odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně, dne

.....
podpis autora

ABSTRAKT

Diplomová práce je zaměřena na zkoumání a měření reologických vlastností polymerních roztoků. K výzkumu byly vybrány deriváty celulosy, a to CMC (karboxymethylcelulosa) a HEC (hydroxyethylcelulosa), které se lišily svojí molekulovou hmotností. Byla připravena koncentrační řada vodných roztoků testovaných polysacharidů a tyto roztoky byly proměřeny na rotačním viskozimetru. Následně byly vyhodnoceny tokové parametry vzorků s využitím Ostwald-de Waeleho modelu. Předkládaná studie přispívá k lepšímu pochopení vzájemných vztahů mezi tokovým chováním polymerních roztoků a jejich strukturním uspořádáním.

Klíčová slova: polysacharidy, reologie, tokové parametry, CMC, HEC, tokové křivky

ABSTRACT

The Diploma Thesis is focused on the investigation and measurement of the rheological properties of polymer solutions. Derivatives of cellulose, specifically CMC (carboxymethylcellulose) and HEC (hydroxyethylcellulose), which differ in their molecular weight, were selected for the research. A concentration series of aqueous solutions of the tested polysaccharides was prepared, and these solutions were measured using a rotational viscometer. Subsequently, the flow parameters of the samples were evaluated using the Ostwald-de Waele model. This study contributes to a better understanding of the interrelationships between the flow behaviour of polymer solutions and their structural arrangement.

Keywords: polysaccharides, rheology, flow parameters, CMC, HEC, flow curves

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

OBSAH

ÚVOD.....	12
I TEORETICKÁ ČÁST	13
1 REOLOGICKÉ VLASTNOSTI DISPERZNÍCH SOUSTAV	14
1.1 REOLOGICKÉ CHOVÁNÍ.....	14
1.2 NEWTONOVA ROVNICE A NEWTONSKÉ KAPALINY	15
1.3 NE-NEWTONSKÉ KAPALINY	15
1.4 VSKOZITA DISPERZNÍCH SYSTÉMŮ	19
1.4.1 Einsteinova rovnice pro viskozitu	20
1.5 METODY MĚŘENÍ VSKOZITY	21
2 POLYSACHARIDY A POTRAVINÁŘSKÁ ZAHUŠŤOVADLA.....	24
2.1 KARBOXYMETHYLCELULOZA CMC	26
2.2 HYDROXYETHYLCELULOZA HEC	27
2.3 LEGISLATIVA PRO POUŽÍVÁNÍ CMC A HEC	28
II PRAKTICKÁ ČÁST	29
3 CÍLE PRÁCE	30
4 MĚŘENÍ TOKOVÝCH KŘIVEK VYBRANÝCH POLYSACHARIDŮ	31
4.1 MĚŘENÉ VZORKY	31
4.2 REOMETR HAAKE RHEOSTRESS	32
4.3 SIGMAPLOT	33
4.3.1 Ostwald-de Waeleho model	33
5 VÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUZE	35
5.1 ZÁVISLOST SMYKOVÉHO NAPĚTÍ NA SMYKOVÉ RYCHLOSTI.....	35
5.1.1 Vzorek 1 HEC 720 000 g/mol.....	35
5.1.2 Vzorek 2 CMC 700 000 g/mol.....	37
5.1.3 Vzorek 3 CMC 90 000 g/mol.....	39
5.1.4 Vzorek 4 HEC 250 000 g/mol.....	41

5.1.5	Vzorek 5 HEC 90 000 g/mol.....	43
5.1.6	Vzorek 6 CMC 250 000 g/mol.....	45
5.1.7	Shrnutí reologického chování vzorků 1 až 6	47
5.2	POROVNÁNÍ TOKOVÝCH KŘIVEK POLYMERŮ O STEJNÉ KONCENTRACI	48
5.2.1	Pro koncentraci 0,50%	48
5.2.2	Pro koncentraci 0,25%	49
5.2.3	Pro koncentraci 0,125%	50
5.2.4	Pro koncentraci 0,0625%	51
5.2.5	Pro koncentraci 0,03125%	52
5.3	ZÁVISLOST DYNAMICKÉ VISKOZITY NA SMYKOVÉM NAPĚTÍ.....	54
5.3.1	Vzorek 1 HEC 720 000 g/mol.....	55
5.3.2	Vzorek 2 CMC 700 000 g/mol.....	56
5.3.3	Vzorek 3 CMC 90 000 g/mol.....	57
5.3.4	Vzorek 4 HEC 250 000 g/mol.....	58
5.3.5	Vzorek 5 HEC 90 000 g/mol.....	59
5.3.6	Vzorek 6 CMC 250 000 g/mol.....	60
5.4	TOKOVÉ PARAMETRY POLYMERNÍCH ROZTOKŮ.....	61
5.4.1	Hodnocení tokové závislosti viskozity testovaných roztoků	64
5.5	ZÁVISLOST INDEXU TOKOVÉHO CHOVÁNÍ NA KONCENTRACI.....	65
5.5.1	Vzorek 1	65
5.5.2	Vzorek 2	65
5.5.3	Vzorek 3	66
5.5.4	Vzorek 4	66
5.5.5	Vzorek 5	67
5.5.6	Vzorek 6	67
5.6	ZÁVISLOST KOEFICIENTU KONZISTENCE NA KONCENTRACI	68
5.6.1	Vzorek 1	68
5.6.2	Vzorek 2	68
5.6.3	Vzorek 3	69
5.6.4	Vzorek 4	69
5.6.5	Vzorek 5	70

5.6.6 Vzorek 6	70
ZÁVĚR	71
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	73
SEZNAM OBRÁZKŮ	77
SEZNAM TABULEK.....	79
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	80

ÚVOD

Reologické vlastnosti kapalin a polotuhých materiálů hrají klíčovou roli v celé řadě technologických procesů, zejména v potravinářském, farmaceutickém, kosmetickém a chemickém průmyslu. Pochopení tokového chování těchto materiálů je nezbytné nejen pro optimalizaci výroby, dopravy a skladování, ale i pro zajištění požadovaných senzorických a funkčních vlastností konečných produktů. Mezi látky, které vykazují komplexní reologické chování, patří i polysacharidy – přírodní makromolekulární látky, které se často používají jako stabilizátory, zahušťovadla nebo gelotvorné složky.

Polysacharidy jako například karboxymethylcelulosa, xanthan, guarová guma, karagenan nebo arabská guma vykazují výrazné neneutonské chování. V závislosti na jejich koncentraci, teplotě, pH prostředí a přítomnosti iontů může jejich viskozita výrazně kolísat a často je pozorováno pseudoplastické nebo tixotropní chování. Kvalitativní a kvantitativní charakterizace těchto vlastností je proto nezbytná pro správný návrh technologických procesů i pro vývoj nových produktů.

Cílem této diplomové práce je s využitím rotační reometrie změřit tokové křivky polymerních roztoků karboxymethylcelulosity (CMC) a hydroxyethylcelulosity (HEC) a následně z naměřených dat určit základní tokové parametry pomocí vhodných reologických modelů. Mezi nejčastěji používané modely patří Ostwald-de Waeleho (power law) model, Herschel-Bulkleyho model nebo Binghamův model. Z hlediska tokového chování vodných roztoků testovaných polysacharidů bude jako nejvhodnější model k fitování dat aplikován Ostwald-de Waeleho model. Porovnání vypočtených tokových parametrů poskytne přehled o reologickém chování jednotlivých vzorků a umožní jejich vzájemné porovnání z hlediska technického i aplikačního využití.

Tato práce si klade za cíl nejen experimentální popis tokového chování vybraných polysacharidů CMC a HEC (koncentrační řady jejich roztoků), ale také prohloubení porozumění vztahům mezi molekulární strukturou polysacharidů, jejich molekulovou hmotností a reologickým chováním. Výsledky mohou přispět k optimalizaci procesů v oblasti potravinářství či farmacie, kde jsou tyto látky hojně využívány.

I TEORETICKÁ ČÁST

1 REOLOGICKÉ VLASTNOSTI DISPERZNÍCH SOUSTAV

1.1 Reologické chování

Reologie je věda zabývající se tokem a deformací hmoty vlivem vnějších mechanických sil. Dochází k deformaci materiálu, pokud na něj působí síla.

Jsou dvě možnosti typů mezního chování:

- **Elastické chování** – pokud nastane deformace účinkem vnější síly, která vratně vymizí po jejím odstranění, jedná se o elastické chování; je možné jej sledovat u pevných látek, energie, kterou je nutno vynaložit k deformaci se ukládá a po relaxaci tuhé látky se uvolní.
- **Viskózní chování** – je charakteristické pro jednoduché tekutiny, o viskózním chování mluvíme v případě, že působením síly hmota teče, přičemž tok nezmění svůj směr, je-li síla odstraněna. Energie vynaložená pro tento děj je disponována jako teplo (Bartovská L., 2010).

Existují také systémy, které jsou viskoelastické a jejich reakce na aplikovanou sílu je závislá na době, po kterou tato síla působí. K viskoelastickým systémům patří řada koloidně disperzních soustav (Bartovská L., 2010).

Viskozita je důležitou fyzikální vlastností charakterizující potraviny a je využívána v mnoha oborech potravinářství (ve výrobě čokolády, olejů, kečupů a dalších). Viskozita je definice odporu prostředí vůči toku a udává poměr mezi silou, která na kapalinu působí (smykové neboli tečné napětí) a rychlostí změny deformace (smyková rychlost). Tento vztah popisuje, jakou má kapalina vnitřní sílu (vnitřní tření), z čehož vyplývá, že kapaliny s nízkou viskozitou tečou rychleji a kapaliny s nižší viskozitou pomaleji (Novák, 2016).

1.2 Newtonova rovnice a newtonské kapaliny

Kapaliny je možné rozdělit na základě jejich chování při mechanickém namáhání na dvě skupiny, a to na Newtonské a ne-Newtonské.

Na základě Newtonova zákona je tento jev popsán takto:

Síla tření F_x , která při laminárním toku brzdí relativní pohyb dvou k sobě přiléhajících vrstviček kapaliny je přímo úměrná velikosti jejich stykové plochy (Novák, 2016).

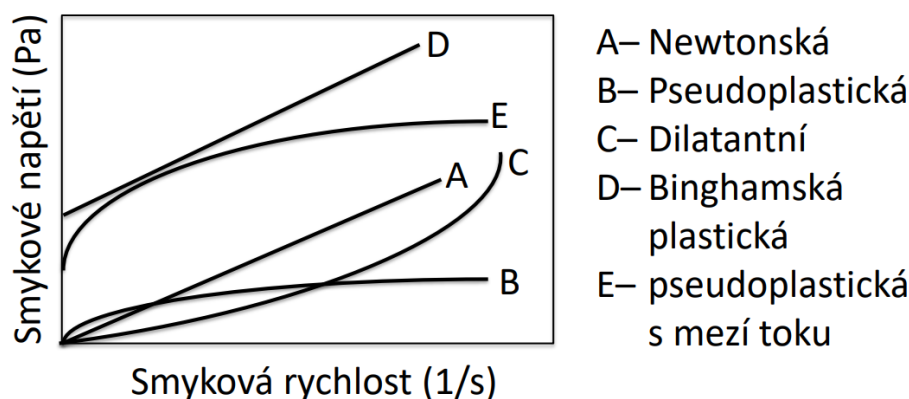
Newtonova rovnice je vyjádřena takto:

$$F_x = -\eta \cdot A \cdot \frac{du_x}{dy}$$

Poměr F_x/A je tečné napětí τ_{xy} ($\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$), které působí ve směru osy x v rovině kolmé k ose y , konstanta úměrnosti η je dynamická viskozita, která je mírou vnitřního odporu kladeného relativnímu pohybu různých částí tekutiny, který vzniká jako výsledek chaotického tepelného pohybu a mezimolekulárních přitažlivých sil. Rozměr dynamické viskozity je $\text{Pa}\cdot\text{s}$, v soustavě SI tomu odpovídá $\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, starší hodnoty viskozity se uváděly v Poise (Bartovská, 2010). Kinematická viskozita je podílem dynamické viskozity a hustoty, $\nu = \eta/\rho$ a má rozměr $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$. Fluidita je definována jako reciproká dynamická viskozita (Bartovská, 2010). Viskozita za určitého tlaku a teploty je dobře definovanou veličinou pro všechny plyny, většinu čistých kapalin a disperzí. Není závislá na velikosti tečného napětí nebo na rychlostním gradientu za předpokladu laminárního toku; viskozita je tedy vlastnost, která je charakteristická pro danou tekutinu. A tyto tekutiny, jejichž tokové chování je nezávislé na míře aplikovaného napětí či smykové rychlosti, označujeme jako newtonské (Bartovská, 2010).

1.3 Ne-newtonské kapaliny

Vedle newtonských kapalin existují kapaliny ne-newtonské, které nelze popsat Newtonovým zákonem. Do skupiny ne-newtonských kapalin řadíme velkou část disperzních systémů, pro které neplatí, že poměr tečného napětí a gradientu rychlosti je konstantní, ale závisí na rychlosti toku a proudění kapaliny. Tento poměr vychází z Newtonova zákona a je nazýván jako zdánlivá viskozita (Novák, 2016).



Obrázek 1 – schéma ne-newtonských kapalin

Rozlišujeme několik typů ne-newtonských kapalin:

- pseudoplastické kapaliny - představují významnou podskupinu ne-newtonských kapalin, které se vyznačují specifickým tokovým chováním. Jejich charakteristickým rysem je snižování viskozity s rostoucím gradientem rychlosti smykového napětí – tento jev je označován jako shear-thinning neboli řídnutí smykem (Kosár, 2011; Barnes, 1997). Jinými slovy, při vyšším mechanickém zatížení, například mícháním nebo čerpáním, kladou tyto kapaliny menší odpor vůči proudění než při klidovém stavu. Toto chování lze vysvětlit strukturou kapaliny, která je často tvořena disperzními systémy, polymery nebo suspenzemi (Chhabra & Richardson, 2008; Kosár, 2011). Za klidu nebo při nízkém smykovém zatížení jsou částice v kapalině neuspořádané, což způsobuje vyšší viskozitu. Při působení smykových sil však dochází k uspořádání těchto částic ve směru proudění, čímž se snižuje vnitřní tření a celková viskozita kapaliny klesá (Steffe, 1996). Příkladem pseudoplastických kapalin jsou roztoky polymerů, barvy, kečup, jogurt nebo krev (Walstra, 2003). Pseudoplastické chování má praktický význam v mnoha technologických procesech, protože umožňuje snadnější manipulaci s kapalinami při zpracování, aniž by došlo ke změně jejich složení nebo účinnosti (Kosár, 2011; Chhabra & Richardson, 2008). Pro popis proudění pseudoplastických kapalin se často využívají empirické modely, například Ostwald-de Waeleho rovnice, která zavádí parametry konzistence a tokového indexu k přesnějšímu popisu reologického chování těchto kapalin (Chhabra & Richardson, 2008; Kosár, 2011).
- Dilatantní kapaliny - tvoří specifickou skupinu ne-newtonských kapalin, které vykazují opačné chování než pseudoplastické kapaliny. Jejich charakteristickým rysem je zvyšování viskozity s rostoucím gradientem rychlosti smykového napětí, což znamená, že při vyšší rychlosti deformace kapalina tuhne, tzv. shear-thickening

chování (Barnes, 1989; Kosár, 2011). Dilatantní chování je typické především pro suspenze s vysokým objemovým podílem pevných částic, které se při působení smykových sil snaží reorganizovat, ale vzhledem k omezenému prostoru mezi sebou dochází ke kolizím a zablokování jejich pohybu. Výsledkem je zvýšený odpor vůči proudění a tedy i vyšší viskozita. Při nízké rychlosti deformace se částice v kapalině mohou volněji pohybovat, a proto je kapalina tekutější. Příkladem dilatantních kapalin jsou husté škrobové suspenze (například směs vody a kukuřičného škrobu, známá jako „Oobleck“), některé druhy betonových směsí nebo silně koncentrované koloidní systémy (Kosár, 2011; Walstra, 2003). Toto chování může být v některých případech nežádoucí, například při čerpání nebo míchání, protože může dojít k náhlému nárůstu odporu kapaliny vůči pohybu. Na druhou stranu, dilatantní kapaliny nacházejí využití i v technických aplikacích, například jako tlumicí nebo ochranné materiály v systémech absorbujících nárazy (Novák, 2016). Pro jejich reologický popis se podobně jako u jiných nenewtonských kapalin často využívají empirické modely, jako je Ostwald-de Waeleho rovnice, která umožňuje popsat vztah mezi smykovým napětím a rychlostním gradientem pomocí vhodně zvolených parametrů (Chhabra & Richardson, 2008; Kosár, 2011).

- Binghamské plastické kapaliny - představují zvláštní typ ne-newtonských kapalin, jejichž tokové chování se odlišuje od ideálních newtonských kapalin především tím, že se začínají deformovat (téci) až po překročení určitého minimálního smykového napětí, známého jako mez kluzu – yield stress (Kosár, 2011; Barnes, 1999). Do té doby se chovají jako pevné látky – odolávají deformaci a nevykazují žádné tokové vlastnosti. Po překročení této meze se pak jejich viskozita stává konstantní, tedy se chovají podobně jako newtonské kapaliny (Chhabra & Richardson, 2008). Tokové chování binghamských plastických kapalin lze popsat tzv. Binghamovým modelem, ve kterém je smykové napětí lineárně závislé na rychlostním gradientu až po dosažení meze kluzu. Matematicky je tento vztah vyjádřen rovnicí:

$$\tau = \tau_0 + \eta_p \cdot \dot{\gamma} \quad (1)$$

kde τ je celkové smykové napětí, τ_0 je mez kluzu, η_p je plastická viskozita a $\dot{\gamma}$ je smyková rychlost (Steffe, 1996; Frigaard et al., 2017). Typickými příklady binghamských plastických kapalin jsou například zubní pasty, čokoládové hmoty, bahno, omítkové směsi, některé kosmetické krémy nebo kaly (Walstra, 2003; Kosár,

2011). V technické praxi má toto chování velký význam, protože kapaliny s tímto typem reologie neprotékají potrubím nebo nádobou samovolně – bez vnějšího působení síly zůstávají v klidu, což může být výhodné např. při skladování nebo přesném dávkování (Chhabra & Richardson, 2008). Na druhou stranu je nutné při jejich zpracování zohlednit nutnost překonání meze kluzu, což může ovlivnit volbu zařízení a technologických parametrů. Binghamovy modely se využívají jak v průmyslových aplikacích, tak i v geotechnice a hydraulice, například při modelování toků bahna nebo lavinových proudů (Frigaard et al., 2017; Saramito & Wachs, 2017).

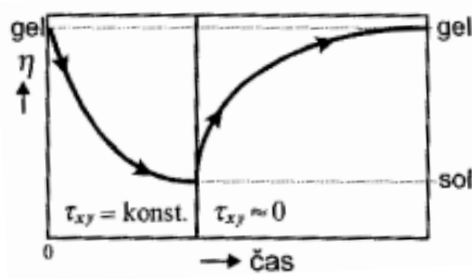
- Pseudoplastické s mezí toku - představují specifickou kombinaci dvou newtonských reologických vlastností – shear-thinning (řidnutí smykem) a existence **meze toku** (Kosár, 2011). Tyto kapaliny se chovají jako pevné látky, dokud na ně nepůsobí smykové napětí vyšší než určitá prahová hodnota, tzv. **mez toku**. Po jejím překročení dochází k zahájení toku, přičemž viskozita kapaliny dále klesá s rostoucím smykovým zatížením. Tento typ chování je typický pro řadu prakticky využívaných materiálů, jako jsou například některé kosmetické krémy, potravinářské emulze, omáčky, těsta, suspenze s vysokým podílem polymerních složek nebo kaly v environmentálním inženýrství (Kosár, 2011). Reologické chování těchto kapalin je možné popsat pomocí rozšířených modelů, jako je například Herschel-Bulkleyho rovnice:

$$\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (2)$$

kde τ je smykové napětí, τ_0 je mez toku, K je koeficient konzistence a n je index tokového chování. Pokud je $n < 1$, jedná se právě o pseudoplastické chování (Novák, 2016). Tyto kapaliny jsou důležité zejména v procesech, kde je třeba, aby se médium pohybovalo pouze při určitém zatížení, čímž se předchází samovolnému stékání, usazování nebo oddělování složek. Po dosažení meze toku pak dochází ke snadnému proudění s postupně klesající viskozitou, což umožňuje snadnou manipulaci i zpracování. Kombinace meze toku a pseudoplastického efektu tak výrazně ovlivňuje návrh technologických zařízení i způsob dopravy těchto látek v potrubních systémech (Kosár, 2011; Chhabra & Richardson, 2008).

Časově závislé reologické vlastnosti – tixotropie a reopexie

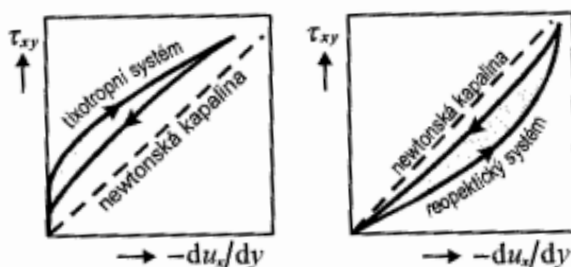
Reologické vlastnosti koloidních systémů jsou často závislé na čase (Bartovská, 2010). Systémy, které jsou pseudoplastické nebo plastické jeví při smykovém namáhání (míchání, třepání, apod.) vysokou zdánlivou viskozitu, která ale s časem klesá. Původní struktury se postupně obnovují, pokud je systém v klidu a viskozita se blíží asymptoticky původní vysoké hodnotě (viz. Obrázek 2). Tento jev se nazývá tixotropie (Bartovská, 2010).



Obrázek 2 Časový průběh viskozity tixotropního systému (Bartovská, 2010)

Tixotropie se využívá například v průmyslu barev, protože je žádoucí, aby barva byla tekutá pouze při natírání, dále se využívá v kosmetice, potravinářství, farmacii, apod.

Opačným jevem je reopexie, která probíhá u dilatantních systémů a znamená to, že zdánlivá viskozita disperze roste s dobou, po jakou působí smykové napětí (např. při míchání kaučukových směsí). Viskozita se postupně vrátí na původní nízkou hodnotu, pokud je systém v klidu.



Obrázek 3 Tokové křivky pro tixotropní a reopektický systém ve srovnání s newtonskou kapalinou (Bartovská, 2010).

1.4 Viskozita disperzních systémů

Viskozita disperzních systémů s plynným disperzním prostředím se liší od viskozity plynu jen velmi málo, protože koncentrace aerosolů bývá většinou malá (u koncentrovaných dýmů

nebo mlh řádově setiny g/m^3). Reologické chování koloidních disperzí s kapalným disperzním prostředím ovšem závisí na mnoha faktorech, a to na:

- Velikosti částic
- Tvaru částic
- Interakce částice – částice a částice – disperzní prostředí

Prostor, který je zaujímán proudícím disperzním prostředím, je zmenšován disperzními částicemi, které tím zvětšují průměrný gradient rychlosti ve směru, který je kolmý na směr proudění. Viskozita disperzního systému bude pak větší než viskozita čistého disperzního prostředí (Novák, 2016).

Název	Definiční vztah	Limitní hodnota pro $w_2 \rightarrow 0$
Viskozita	$\eta = \frac{\tau_{xy}}{-(d u_x / d y)}$ (7.2-1)	η_0
Relativní viskozita	$\eta_{\text{rel}} = \frac{\eta}{\eta_0}$ (7.2-2)	1
Inkrement relativní viskozity* (dříve specifická viskozita)	$\eta_i = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{\text{rel}} - 1$ (7.2-3)	0
Redukovaná viskozita (viskozitní číslo)	$\eta_{\text{red}} = \frac{\eta_i}{w_2}$ (7.2-4)	$[\eta]$
Inherentní viskozita	$\eta_{\text{inh}} = \frac{\ln \eta_{\text{rel}}}{w_2}$ (7.2-5)	$[\eta]$
Limitní viskozitní číslo ** (vnitřní viskozita)	$[\eta] = \lim_{w_2 \rightarrow 0} \eta_{\text{red}} = \lim_{w_2 \rightarrow 0} \eta_{\text{inh}}$ (7.2-6)	–

Obrázek 4 Vyjádření viskozity disperzních systémů (Bartovská, 2010)

Viskozita η je viskozita studovaného disperzního systému, η_0 je viskozita čistého disperzního prostředí, w_2 je hmotnostní koncentrace (neboli objemový zlomek v mol/dm^3). Inkrement relativní viskozity představuje vzrůst viskozity související s viskozitou čistého disperzního prostředí (Bartovská, 2010).

1.4.1 Einsteinova rovnice pro viskozitu

A. Einstein odvodil na základě hydrodynamických vztahů rovnici pro koncentrační závislost viskozity zředěných disperzních systémů, jejichž částice jsou tuhé, nedeformabilní koule bez elektrického náboje. Jsou velké v porovnání s molekulami disperzního prostředí, ale malé v porovnání s prostorem ve kterém dochází k proudění (φ – objemový zlomek disperzního podílu):

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5\varphi) \quad (3)$$

Einsteinova rovnice může být upravena do následujících tvarů (Bartovská, 2010):

$$\eta_{rel} = (1 + 2,5\varphi) \quad (4)$$

$$\eta_i = (1 + 2,5\varphi) \quad (5)$$

Viskozita zředěných systémů, které mají tuhé kulovité částice, je podle Einsteinovy rovnice lineární funkcí objemového zlomku disperzního podílu a není závislá na stupni disperzity. Je-li tedy objemový zlomek vyjádřen pomocí hmotnostní koncentrace w_2 a hustoty disperzního podílu ρ_2 , dostaneme tuto rovnici (Bartovská, 2010):

$$\varphi = \frac{w_2}{\rho_2} \quad (6)$$

Z této rovnice vyplývá, že redukovaná viskozita systémů je konstanta závislá na koncentraci:

$$\eta_{red} = \frac{2,5}{\rho_2} = [\eta] \quad (7)$$

Experimentálně byla potvrzena platnost Einsteinovy rovnice do objemových zlomků cca 0,01 (Bartovská, 2010).

1.5 Metody měření viskozity

K měření viskozity kapalin se běžně používají různé typy viskozimetrů, mezi které patří přístroje jako průtokové, pádové a rotační viskozimetry. Zatímco pádové a průtokové viskozimetry jsou široce využívány pro měření viskozity newtonských kapalin, pouze rotační viskozimetry a speciální kapilární viskozimetry umožňují dostatečně přesně charakterizovat tokovou křivku nenewtonských kapalin, které vykazují nelineární závislost mezi napětím a rychlostí smyku. Tento typ měření je zásadní pro pochopení chování kapaliny při aplikacích, kde dochází k proměnlivým tokovým podmínkám (Wang, 2004).

Při měření viskozity je kladen důraz na zajištění laminárního proudění během celého měření, což je obzvláště důležité u nenewtonských kapalin, které mohou vykazovat složité reologické chování. Laminární proudění je podmínkou pro správné určení základních reologických veličin, jako jsou smyková napětí (τ) a smyková rychlost ($\dot{\gamma}$), což umožňuje správně interpretovat tokové křivky (Macosko, 1996).

Dále existuje celá řada přístrojů, které jsou určeny k hodnocení konzistence různých výrobků při standardizovaných podmínkách. Tyto přístroje mají kalibrační stupnice, které mohou být

bud' nastaveny pro newtonské kapaliny, nebo pro specifické materiály, pro které byly určeny. I když hodnoty naměřené na těchto přístrojích mohou poskytnout užitečné informace o změnách vlastností daného produktu, nelze je považovat za univerzálně aplikovatelné pro měření viskozity v široké škále kapalin, a to zejména u nenewtonských tekutin, které vykazují složitější reologické chování (Wang, 2004).

Pádové (tělískové) viskozimetry

Pádový viskozimetr je jednoduché a běžně používané zařízení pro stanovení dynamické viskozity kapalin na základě měření doby pádu kuličky definovaného rozměru a hustoty v měřeném médiu. Princip metody vychází ze Stokesova zákona, který popisuje rovnováhu sil působících na kuličku pohybující se konstantní rychlostí v kapalině v závislosti na tíhové síle, vzlaku a odporu prostředí (Barnes et al., 1989). Výsledná viskozita se vypočítá ze známé hustoty kuličky a kapaliny, geometrie kuličky a doby pádu, přičemž se předpokládá laminární proudění (Reynoldsovo číslo < 1). Pádové viskozimetry se vyznačují jednoduchostí obsluhy a nízkými nároky na údržbu, avšak jsou vhodné zejména pro newtonské nebo téměř newtonské kapaliny s nízkou až střední viskozitou (Ferry, 1980). Nevýhodou této metody je omezený rozsah měřených viskozit a citlivost na teplotu a přesnost měření času. Přes své limity však pádové viskozimetry nacházejí široké uplatnění v základních fyzikálně-chemických analýzách i v průmyslové praxi.

Průtokové viskozimetry

Průtokové viskozimetry, často označované jako kapilární viskozimetry, patří mezi základní nástroje pro měření viskozity kapalin, zejména těch, které vykazují newtonské chování. Jejich princip vychází z Hagen–Poiseuilleova zákona, který popisuje laminární proudění kapaliny v tenké trubici – výsledná viskozita je úměrná času, za který daný objem kapaliny proteče mezi dvěma značkami v přesně definované kapiláře, při kontrolované teplotě (Anton Paar, n.d.). Mezi nejčastěji používané typy patří Ostwaldův a Ubbelohdeho viskozimetr, přičemž druhý jmenovaný nabízí vyšší přesnost díky konstrukci nezávislé na objemu vzorku (NBCHAO, 2025).

Výhodou kapilárních viskozimetrů je jejich jednoduchá konstrukce, snadná obsluha a vysoká reprodukovatelnost, což je činí vhodnými pro rutinní měření například v chemickém nebo farmaceutickém průmyslu. Jejich použití je však omezené na Newtonovské kapaliny, neboť u nenewtonovských látek, jejichž viskozita se mění v závislosti na smykové rychlosti, může metoda poskytovat zavádějící výsledky (NBCHAO, 2025). Klíčové pro přesnost

měření je dodržení stabilní teploty a pravidelná kalibrace přístroje pomocí referenčních kapalin známé viskozity (Anton Paar, n.d.).

Rotační viskozimetry

Rotační viskozimetry jsou klíčovými nástroji pro měření viskozity kapalin, zejména těch, které vykazují nenewtonské chování. Jejich princip spočívá v měření točivého momentu potřebného k otáčení rotoru v kapalině, přičemž tento moment je úměrný viskozitě vzorku (Anton Paar, n.d.). Tato metoda umožňuje přesné stanovení viskozitních vlastností i u kapalin, jejichž viskozita se mění v závislosti na smykové rychlosti (RheoSense, n.d.).

Existuje několik konfigurací rotačních viskozimetrů, které se liší geometrií měření:

Kužel a deska: Tato konfigurace využívá kužel s malým úhlem, který se otáčí nad plochou deskou. Umožňuje přesné měření viskozity při známé smykové rychlosti a je vhodná pro analýzu malých objemů vzorků polotekutého charakteru (Anton Paar, n.d.).

Válcová soustava (Couetteova nebo Searleova konfigurace): Skládá se ze dvou soustředných válců, kde jeden je stacionární a druhý se otáčí. Tato konfigurace je vhodná pro měření viskozity kapalin s vyšší viskozitou (RheoSense, n.d.).

Deska a deska: Používá se pro měření viskozity kapalin se značnou viskozitou nebo pro analýzu gelů a past (Anton Paar, n.d.).

Rotační viskozimetry nacházejí široké uplatnění v různých průmyslových odvětvích, jako je potravinářský, farmaceutický, kosmetický a chemický průmysl. Umožňují kontrolu kvality produktů, jako jsou sirupy, omáčky, krémy, gely, nátěrové hmoty a lepidla (Anton Paar, n.d.).

Mezi výhody rotačních viskozimetrů patří schopnost měřit viskozitu nenewtonských kapalin, možnost analýzy reologických vlastností kapalin a vysoká přesnost a reprodukovatelnost měření. Nevýhody zahrnují vyšší pořizovací náklady ve srovnání s jinými typy viskozimetrů a náročnější obsluhu (Anton Paar, n.d.; RheoSense, n.d.).

Rotační viskozimetry jsou nezbytným nástrojem pro analýzu viskozitních a reologických vlastností kapalin, zejména těch s nenewtonským chováním. Jejich schopnost poskytovat detailní informace o chování kapalin pod různými podmínkami je činí nepostradatelnými v mnoha průmyslových aplikacích (Rodrigues, 2024).

2 POLYSACHARIDY A POTRAVINÁŘSKÁ ZAHUŠŤOVADLA

Polysacharidy jsou biologické makromolekuly složené z mnoha monosacharidových jednotek, které jsou propojeny glykosidickými vazbami. Tyto molekuly jsou klíčové pro různé biologické procesy a nacházejí široké uplatnění v potravinářském, farmaceutickém a biotechnologickém průmyslu. Mezi hlavní typy polysacharidů patří celulóza, škrob, glykogen, chitin, pektin a různé exopolysacharidy produkované mikroorganismy (Xu et al., 2025; Chen et al., 2024).

Složení a struktura

Polysacharidy se skládají z opakujících se monosacharidových jednotek, které mohou být spojeny různými typy glykosidických vazeb, jako jsou α -1,4, β -1,4 nebo α -1,6. Tyto vazby určují prostorovou strukturu polysacharidu, která může být lineární nebo větvená. Například celulóza je tvořena β -1,4-glykosidickými vazbami a vytváří dlouhé, lineární řetězce, zatímco škrob obsahuje jak α -1,4, tak α -1,6-vazby, což vede k větvené struktuře (Xu et al., 2025; Chen et al., 2024).

Funkce

Polysacharidy plní v organismech různé funkce. Celulóza je hlavní strukturální složkou rostlinných buněčných stěn, škrob slouží jako zásobní polysacharid v rostlinách a glykogen plní podobnou zásobní roli v živočišných buňkách a buňkách hub. Chitin je hlavní složkou exoskeletů členovců a buněčných stěn hub. Pektin se nachází v mezibuněčných prostorech rostlin a má významné využití v potravinářství jako zahušťovadlo a želírující činidlo (Xu et al., 2025; Chen et al., 2024).

Aplikace

V průmyslu se polysacharidy využívají v různých oblastech. V potravinářství se používají jako zahušťovadla, stabilizátory a želírující činidla. Ve farmaceutickém průmyslu slouží jako nosiče léčiv a v biotechnologii jsou využívány při výrobě bioplastů a v environmentálních aplikacích, jako je čištění odpadních vod (Xu et al., 2025; Chen et al., 2024).

Potravinářská zahušťovadla

Potravinářská zahušťovadla jsou látky, které se přidávají do potravin za účelem zvýšení jejich viskozity, zlepšení textury a stabilizace. Většina těchto zahušťovadel jsou polysacharidy, což jsou makromolekuly složené z opakujících se monosacharidových jednotek spojených glykosidickými vazbami. Tyto polysacharidy mohou být získávány z různých přírodních zdrojů, včetně rostlin, mořských řas a mikroorganismů (Imeson, 2009).

Zdroje a složení

Polysacharidová zahušťovadla mohou mít různé chemické struktury a vlastnosti v závislosti na jejich zdroji. Například guarová guma je mikrobiální polysacharid, který je složen z galaktomannanového polymeru a je znám svou vysokou schopností zvyšovat viskozitu i při nízkých koncentracích (Imeson, 2009). V případě derivátů celulosy jsou některé jejich hydroxylové skupiny glukopyranózových monomerů nahrazeny karboxymethylovými (CMC) nebo hydroxyethylovými skupinami (HEC), a právě tato substituce dodává těmto derivátům rozpustnost ve vodě a vhodnou chemickou reaktivitu (Klunklin et al., 2021). Jako zdroje pro přípravu těchto derivátů dosud spoléháme především na celulózu získanou z bavlny; tyto deriváty lze však syntetizovat z různých přírodních zdrojů, včetně odpadních zemědělských produktů jako jsou svazky prázdných plodů palmy olejné či rýžová sláma (Hastuti et al., 2024). Do budoucna lze tedy i v tomto směru najít vhodné ekonomické alternativy ke stávajícím zdrojům potravinářských zahušťovadel.

Funkce

Hlavní funkcí zahušťovadel je zvýšení viskozity potravinových produktů, což přispívá k jejich požadované textuře a stabilitě. Kromě toho mohou zahušťovadla působit jako stabilizátory emulzí, gely a pěny, čímž zlepšují vzhled a konzistenci potravin. Například xanthanová guma může stabilizovat emulze v dresincích a omáčkách, zatímco guarová guma se používá k zahuštění polévek a dezertů (Imeson, 2009).

Aplikace

Polysacharidová zahušťovadla se široce používají v potravinářském průmyslu. Guarová guma se často používá v pekárenských výrobcích, jogurtech a zmrzlínách, kde zlepšuje texturu a stabilitu. Xanthanová guma je oblíbená v dresincích, omáčkách a nápojích díky své schopnosti zvyšovat viskozitu a stabilizovat směsi. Další polysacharidová zahušťovadla

zahrnují například pektin, agar-agar a karagenan, která se používají v džemech, želé a mléčných výrobcích (Imeson, 2009).

2.1 Karboxymethylcelulosa CMC

Karboxymethylcelulosa (CMC) je přírodní derivát celulózy, vznikající její chemickou modifikací díky reakci s kyselinou chloroctovou nebo jejími sodnými solemi (případně reakcí s kyselinou monochloroctovou a hydroxidem sodným). Tato modifikace vede k připojení karboxymethylových skupin ($-\text{CH}_2\text{COOH}$) na hydroxylové skupiny glukopyranózových jednotek celulóзовého řetězce, což zvyšuje její rozpustnost ve vodě a činí ji reaktivní v různých aplikacích (Costa et al., 2023). CMC se nejčastěji syntetizuje karboxymethylační reakcí ve formě sodné soli, jež je optimální z hlediska její rozpustnosti (Klunklin et al., 2021).

CMC je bílý nebo mírně nažloutlý prášek bez zápachu a chuti. Je hygroskopická a dobře se rozpouští ve studené i teplé vodě, čímž vytváří viskózní roztoky. Je netoxická, hypoalergenní a není rozpustná v organických rozpouštědlech, jako je methanol, ethanol, aceton, chloroform a benzen (Ergun et al., 2015).

V potravinářském průmyslu se CMC využívá především jako zahušťovadlo, stabilizátor emulzí a texturovací činidlo. Její schopnost zvyšovat viskozitu a stabilizovat směsi ji činí cennou složkou v širokém spektru potravinových produktů. Například v zmrzlínách zabraňuje tvorbě ledových krystalů, čímž zajišťuje hladkou texturu. Zpomaluje také růst cukerných krystalů v polevách a sirupech. V pečivu zvyšuje objem, zlepšuje texturu a prodlužuje trvanlivost tím, že zadržuje vlhkost. V dresincích a omáčkách stabilizuje emulze a zabraňuje oddělování složek (Costa et al., 2023). V nápojích, jako jsou ovocné šťávy a proteinové nápoje, zabraňuje sedimentaci a stabilizuje jejich emulzní strukturu. V bezlepkových produktech nahrazuje funkci lepku, čímž zlepšuje texturu a strukturu produktů (Ergun et al., 2015).

Karboxymethylcelulosa je obecně považována za bezpečnou složku potravin. Byla schválena jako přídatná látka v potravinách v mnoha zemích, včetně Evropské unie a Spojených států. Nicméně, u některých jedinců může nadměrná konzumace CMC způsobit trávicí potíže, jako je nadýmání nebo průjem. Dlouhodobé vysoké dávky mohou ovlivnit střevní mikrobiotu a vstřebávání některých minerálů (Ergun et al., 2015).

2.2 Hydroxyethylcelulosa HEC

Hydroxyethylcelulosa (HEC) je vodou rozpustný polymer získaný reakcí celulózy s oxidem etylenovým za přítomnosti hydroxidu sodného. Tato modifikace vede k připojení hydroxyethylových skupin ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) na hydroxylové skupiny glukopyranózových jednotek celulóзовého řetězce, což zvyšuje její rozpustnost ve vodě a umožňuje její aplikaci v různých produktech (Ergun et al., 2015).

Hydroxyethylcelulosa (HEC) se vyskytuje jako prášek bílé až světle žluté barvy, který je bez zápachu a chuti. Má schopnost absorbovat vlhkost z okolního prostředí a je dobře rozpustná ve vodě, ať už studené nebo teplé, přičemž vytváří roztoky s vysokou viskozitou. HEC je netoxická, hypoalergenní a není rozpustná v organických rozpouštědlech (Ergun et al., 2015).

V potravinářském průmyslu se HEC uplatňuje především jako polymerní materiál pro tvorbu filmů v různých aplikacích, zvláště jako obalová fólie na biologické bázi. Může být také využita k přípravě jedlých filmů s antimikrobiálními vlastnostmi (Tohamy et al., 2022). Díky svým schopnostem poutat vodu a modifikovat viskozitu může být HEC použita i k tvorbě biokompatibilních hydrogelů aplikovatelných v doplňcích stravy a medicínských přípravcích (Zou et al., 2022). HEC může sloužit také jako modifikátor viskozity a stabilizátor v sirupech a tekutých médiích (kapkách), které jsou podávány pacientům, jež mají problém s polykáním pevných tablet. Jako příklad můžeme uvést aplikaci HEC v bezcukerných přípravcích pro orální podání, jež vykazují dilatantní chování a kde HEC jako zahušťovací činidlo redukuje usazování částic (Kumar et al., 2023).

2.3 Legislativa pro používání CMC a HEC

Používání hydroxyethylcelulosity (HEC) a karboxymethylcelulosity (CMC) v potravinářských výrobcích v Evropské unii podléhá přísné regulaci, která zajišťuje bezpečnost spotřebitelů a transparentnost trhu. Hlavním právním předpisem je nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1333/2008 o potravinářských přídatných látkách, které stanoví podmínky pro jejich používání, včetně schvalovacího postupu, označování a specifikací čistoty (EUR-Lex, 2024).

V souladu s tímto nařízením jsou HEC a CMC uvedeny v Unijním seznamu schválených potravinářských přídatných látek, který je pravidelně aktualizován prostřednictvím prováděcích předpisů Komise. Například nařízení Komise (EU) č. 231/2012 stanoví specifikace pro potravinářské přídatné látky, včetně HEC a CMC, a nařízení Komise (EU) č. 1130/2011 upravuje podmínky jejich použití v potravinách (EUR-Lex, 2012; EUR-Lex, 2011).

Dále je třeba zmínit nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 178/2002, které stanoví obecné zásady a požadavky potravinového práva, včetně požadavků na bezpečnost potravin a sledovatelnost složek (EUR-Lex, 2002). Tato legislativa zajišťuje, že všechny složky, včetně HEC a CMC, jsou bezpečné pro lidskou spotřebu a jsou správně označeny.

Pro výrobce a distributory potravinářských produktů obsahujících HEC nebo CMC je kladen důraz na dodržování těchto právních předpisů, včetně správného označování a uvádění přídatných látek na obalech produktů, aby byla zajištěna transparentnost a informovanost spotřebitelů.

II PRAKTICKÁ ČÁST

3 CÍLE PRÁCE

Cílem této diplomové práce je experimentálně popsat tokové chování polymerních roztoků karboxymethylcelulosy (CMC) a hydroxyethylcelulosy (HEC) s využitím rotační reometrie. Na základě naměřených dat budou určeny tokové parametry roztoků pomocí Ostwald-de Waeleho modelu a budou charakterizovány tokové profily vzorků z hlediska jejich newtonského či ne-newtonského chování.

Tato práce si klade za cíl nejen experimentální popis tokového chování testovaných polymerů, ale také navrhnout doporučení pro jejich potenciální využití na základě stanovených reologických vlastností. Dílčím cílem práce je proto porozumět vztahům mezi molekulární strukturou vzorků, jejich molekulovou hmotností a tokovým chováním. Získané výsledky by měly umožnit vzájemné porovnání reologických profilů testovaných vzorků.

4 MĚŘENÍ TOKOVÝCH KŘIVEK VYBRANÝCH POLYSACHARIDŮ

V praktické části jsou zpracovány výsledky reologických měření polysacharidů CMC (karboxymethylcelulosa) a HEC (hydroxyethylcelulosa). Pro stanovení tokových křivek byly vybrány tyto dva průmyslově aplikovatelné polymery, jejichž vodné roztoky byly měřeny ve zvolené koncentrační řadě. Vzorky CMC a HEC byly charakterizovány různou molekulovou hmotností, jak je specifikováno v Tabulce 1.

4.1 Měření vzorky

Vodné roztoky polysacharidů byly připraveny v laboratoři a následně měřeny na viskozimetru. Níže je prezentována tabulka se seznamem vzorků, číslování vzorků je použito i při zpracování grafů a vyhodnocování výsledků. Vzorky byly připraveny v pěti hmotnostních koncentracích, v koncentračním režimu zředěnému o polovinu vzhledem k vzorku předcházejícímu, a to 0,50%, 0,25%, 0,125%, 0,0625% a 0,03125%. Vzorky byly připravovány vážkově, pro lepší rozpustnost vzorků bylo přidáno menší množství etanolu a následně bylo smícháno s vodou a vzorky byly důkladně promíchány za použití magnetického míchadla. Připravené vzorky byly uloženy do ledničky, kde bylo 5°C, aby se zajistila homogenní konzistence vzorků. Připravené vzorky o všech koncentracích byly měřeny na reometru při konstantní teplotě ($25 \pm 0,1$) °C.

Tabulka 1 Měřené vzorky

Vzorek	Molekulová hmotnost	Výrobce
1 HEC	720 000 g/mol	Sigma Aldrich
2 CMC	70 000 g/mol	Thermo Scientific
3 CMC	90 000 g/mol	Thermo Scientific
4 HEC	250 000 g/mol	Sigma Aldrich
5 HEC	90 000 g/mol	Sigma Aldrich
6 CMC	250 000 g/mol	Sigma Aldrich

4.2 Reometr Haake Rheostress

Připravené vzorky byly měřeny na viskozimetru Haake Rheostress 1 od výrobce Thermo Scientific (USA). Tento univerzální laboratorní reometr je vhodný jak pro vývoj, tak pro kontrolní zkoušky kvality v laboratořích. Nabízí měření viskozity při definované smykové rychlosti nebo smykovém napětí, lze na něm stanovit tokové chování, elasticitu a průtažnost materiálů aj. s využitím adaptivních měřicích režimů CS (konstantní smykové rychlosti, constant shear rate), CR (konstantního smykového napětí, constant shear stress) a CD (konstantní deformace, constant deformation) v rotaci či oscilaci. Pro účely našeho měření byl vybrán oscilační režim CS.

Reometr je složen z několika částí:

- Automatický výtah – správná geometrie vzorku, který má být měřen, je důležitá pro provedení spolehlivého reologického měření a proto je tento přístroj vybaven automatickým výtahem, který zajišťuje reprodukovatelné a přesné umístění měřicích geometrií.
- Motorová technologie – různé motorové technologie, které jsou používány v zařízeních HAAKE Series 1 jsou speciálně přizpůsobeny konkrétním aplikačním oblastem, HAAKE RheoStress 1 využívá špičkový motor drag-cup, který splňuje požadavky výzkumných aplikací.
- Regulace teploty – přístroj umožňuje regulaci teploty pomocí relevantních systémů (systémy pro regulaci teploty kapaliny, Peltierovy systémy pro regulaci teploty válců, paralelní, kuželové nebo deskové systémy).

Tokové chování našich vzorků bylo měřeno v rozsahu smykových rychlostí 20-200 s⁻¹ pro rostoucí smykovou rychlost (UP) a posléze v rozsahu 200-20 s⁻¹ pro klesající smykovou rychlost (DOWN). Jako geometrie vhodná ke měření tekutých roztoků byla zvolena rotační geometrie válec-válec s objemem vzorku 40,1 ml.

K vyhodnocení získaných dat smykového napětí a dynamické viskozity byl využit software HAAKE RheoWin, verze 2.91 (Thermo Scientific, USA), což je kompletní systém pro měření a zpracování výsledků.

4.3 SigmaPlot

Pro vyhodnocení tokových křivek smykového napětí v závislosti na smykové rychlosti byl využit software SigmaPlot, verze 12.5 (Systat Software, Inc., USA). SigmaPlot se aplikuje jako vědecký nástroj pro analýzu a vizualizaci dat. Tento software nám umožnil fitování dat tokových křivek pro rostoucí (UP) i klesající (DOWN) smykovou rychlost s využitím Ostwald-de Waeleho modelu.

4.3.1 Ostwald-de Waeleho model

Ostwald-de Waeleho model je empirický matematický model, který popisuje tok (reologické chování) neneutonských kapalin, tedy těch, jejichž viskozita není konstantní, ale závisí na smykové rychlosti (Barnes, 1989).

Rovnice Ostwald-de Waeleho modelu:

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

kde

τ je smykové napětí (Pa)

$\dot{\gamma}$ je smyková rychlost (s^{-1})

K je koeficient konzistence neboli koeficient úměrnosti ($Pa \cdot s^n$)

n je index tokového chování neboli index toku (bezrozměrný)

Koeficient konzistence K charakterizuje konzistenci kapaliny, přičemž úzce souvisí s její viskozitou a hustotou. Hodnota K vypovídá o míře, s jakou se viskozita mění při změně rychlosti smykové deformace. Vyšší hodnota K tedy znamená, že měřená kapalina je viskóznější, zatímco nižší hodnota K naznačuje, že má méně viskózní charakter (Barnes 1989, Steffe 1996).

Tokový index n určuje, jak moc se viskozita mění při změně smykové rychlosti:

$n = 1 \rightarrow$ Newtonská kapalina (např. voda, vzduch).

$n < 1 \rightarrow$ Pseudoplastická (zředňující se) kapalina – např. kečup, jogurt.

$n > 1 \rightarrow$ Dilatanční (zahušťující se) kapalina – např. kukuřičná kaše ve vodě (Barnes 1989, Steffe 1996).

Tento model je široce využíván v potravinářství, farmacii, kosmetice a chemickém průmyslu, kde je potřeba znát tokové vlastnosti u některých látek.

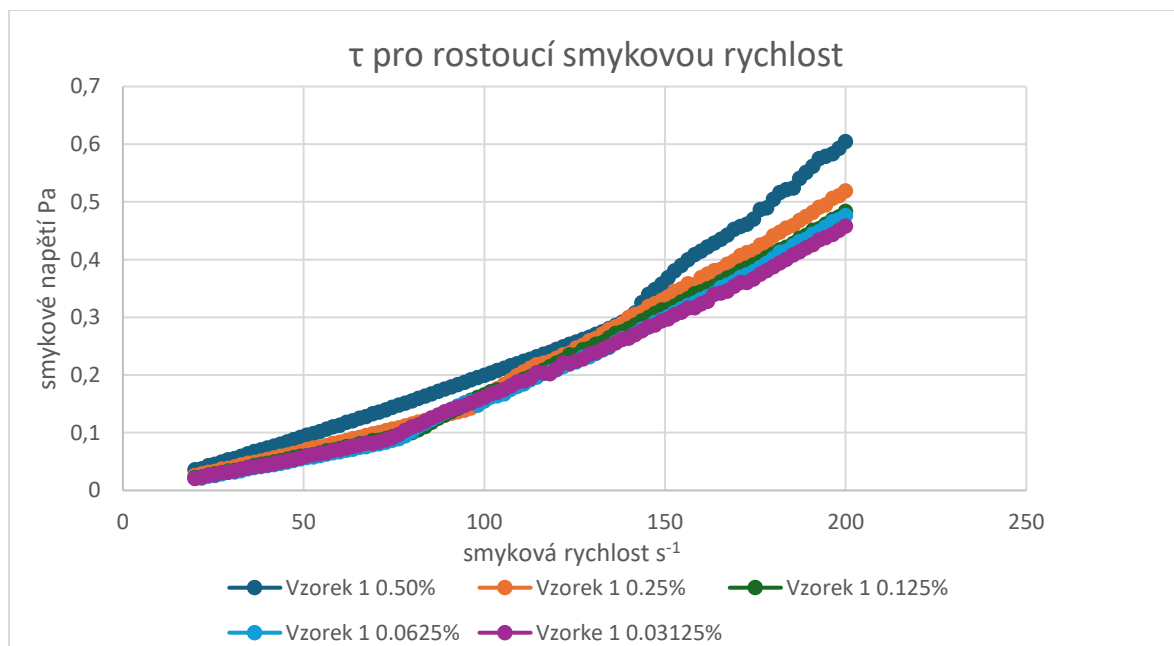
V potravinářství se využívá pro vývoj a optimalizaci produktů jako jsou jogurty, omáčky, majonézy a džemy, kde je nutné zajistit správnou konzistenci a texturu produktu. Dále se využívá pro navrhování procesů jako je například čerpání, míchání nebo plnění, hlavně u produktů, které mají ne-newtonské chování.

V kosmetice se používání při modelování krémů a šamponů, ve farmacii při výrobě mastí. V průmyslu se využívá při simulaci proudění polymerů, suspenzí nebo barviv, kde dochází ke změně viskozity vlivem smykového namáhání (Barnes 1989, Steffe 1996).

5 VÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUZE

5.1 Závislost smykového napětí na smykové rychlosti

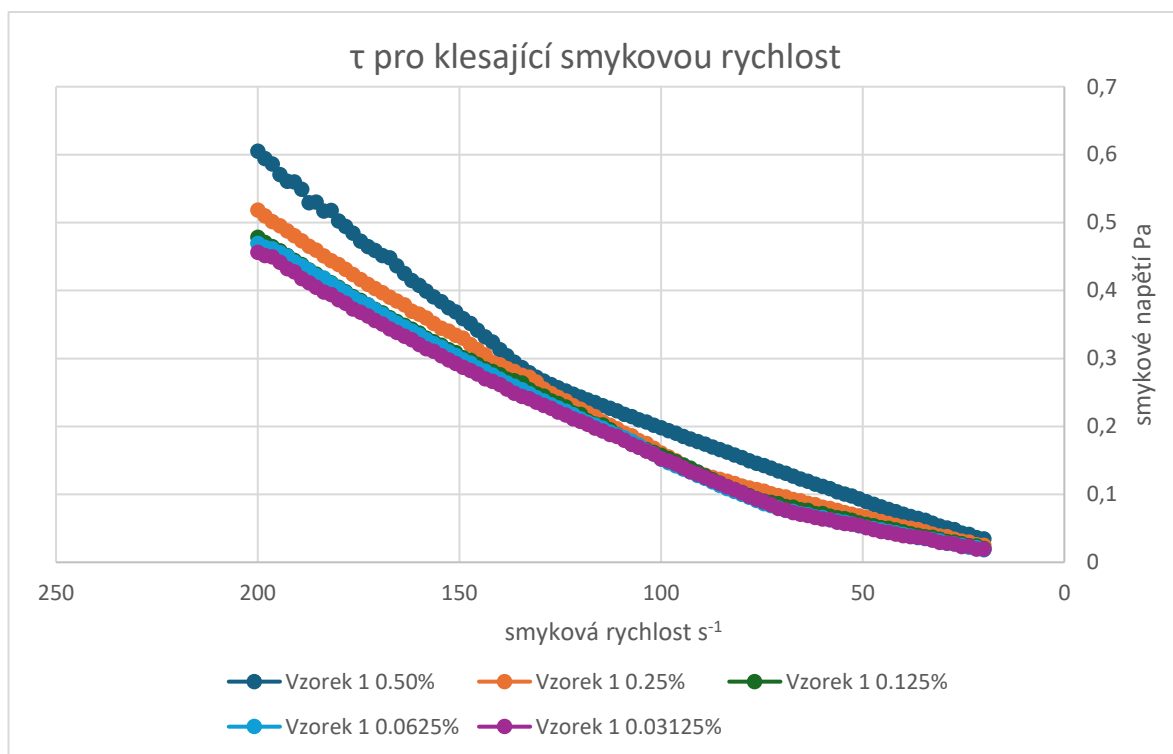
5.1.1 Vzorek 1 HEC 720 000 g/mol



Obrázek 5 τ pro rostoucí smykovou rychlost pro vzorek 1 všech koncentrací

Všechny křivky vykazují rostoucí trend – se zvyšující se smykovou rychlostí roste i smykové napětí. Tento jev je typický pro ne-newtonské kapaliny, které neudržují konstantní viskozitu. V tomto případě se jedná o dilatantní chování (shear-thickening), kdy viskozita s rostoucí smykovou rychlostí narůstá.

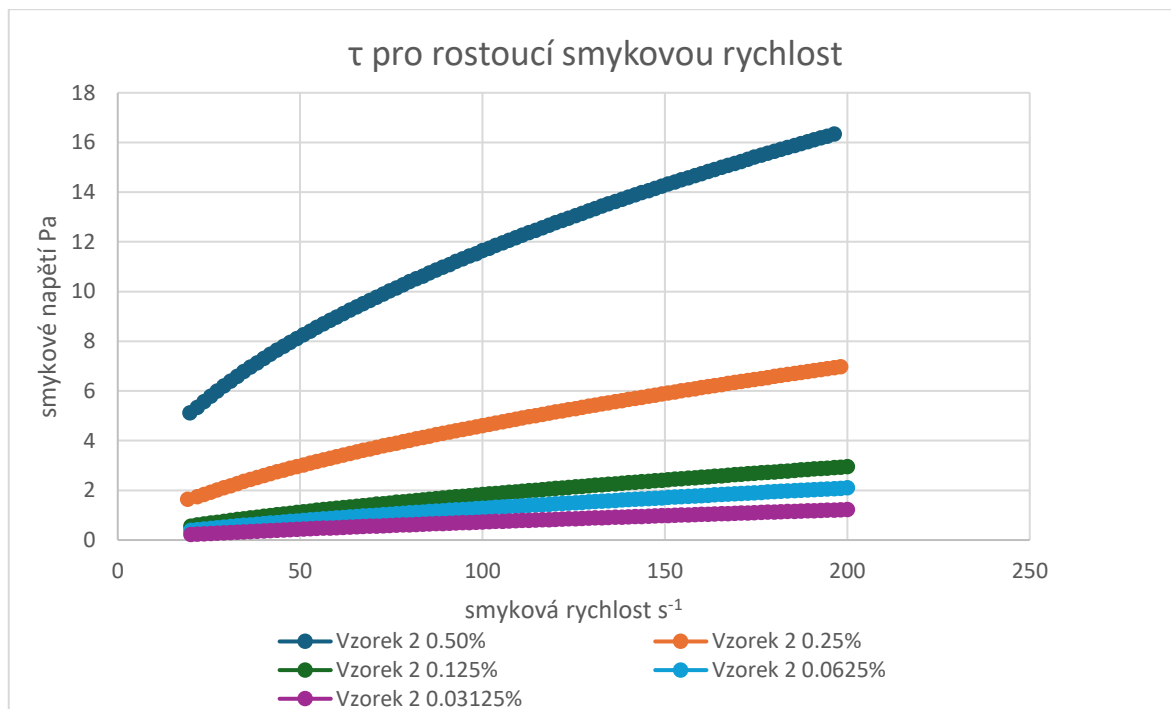
Křivky jsou rozlišeny podle koncentrace vzorku. Je patrné, že vyšší koncentrace (např. 0,50%) vykazuje vyšší hodnoty smykového napětí při stejné smykové rychlosti. Nižší koncentrace mají „plošší průběh“, což značí nižší viskozitu a nižší odpor vůči smykovému proudění. To koresponduje se skutečností, že shear-thickening chování může být interpretováno jako tokem indukovaná tvorba asociací polymerních klubek. S rostoucím smykovým namáháním vzrůstají mezimolekulární interakce dotýčných makromolekul (Benchabane and Bekkour, 2008), jež se při vyšší koncentraci polymeru projevují nárůstem dilatantního charakteru roztoku.



Obrázek 6 τ pro klesající smykovou rychlost pro vzorek 1 všech koncentrací

Na rozdíl od předchozího grafu je zde smyková rychlost klesající z $200\ s^{-1}$ k nižším hodnotám. Tento typ měření se obvykle porovnává s měřením při rostoucí rychlosti, aby bylo možné vyhodnotit hysterezi mezi smykovým namáháním a uvolněním. Porovnáním s předchozím grafem lze pozorovat, že hystereze vzorku je jen mírná a projevuje se spíše při nižších koncentracích. Lze tedy konstatovat, že strukturní uspořádání řetězců daného polymeru není výrazně narušeno předchozím smykovým namáháním a tokové chování roztoků je omezeně časově závislé (da Fonsêca and d'Ávila, 2021).

5.1.2 Vzorek 2 CMC 700 000 g/mol

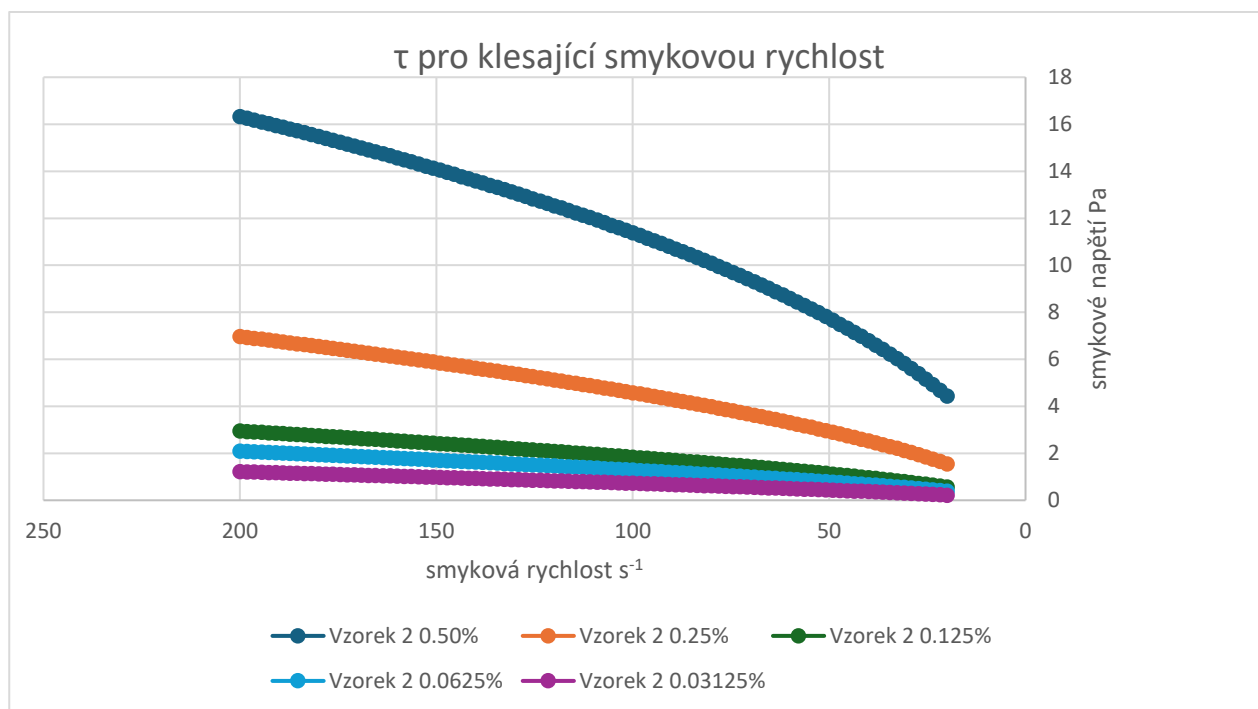


Obrázek 7 τ pro rostoucí smykovou rychlost pro vzorek 2 všech koncentrací

Všechny křivky mají výrazně nelineární průběh, přičemž nárůst smykového napětí se snižuje se smykovou rychlostí. Toto chování je typické pro pseudoplastické (shear-thinning) polymery, u nichž viskozita klesá s rostoucím smykovým namáháním, neboť rychlost rozpletení makromolekulárních vláken polymeru je vyšší než rychlost jejich zpětného propletení (entanglement) při poklesu smykového namáhání (Benchabane and Bekkour, 2008).

Pro křivku o koncentraci 0,50% je růst výrazně zakřivený, což naznačuje silné pseudoplastické chování, pravděpodobně způsobené orientací nebo rozpadem polymerních struktur v toku. Při přechodu ze zředěného do polozředěného režimu (0,03125% $\rightarrow$ 0,50%) výrazně roste smykové napětí. To potvrzuje silnou závislost reologických vlastností na koncentraci polymeru. Vyšší koncentrace vedou ke zvýšené interakci polymerních řetězců, což zvyšuje odpor roztoku polymeru vůči toku (Benchabane and Bekkour, 2008).

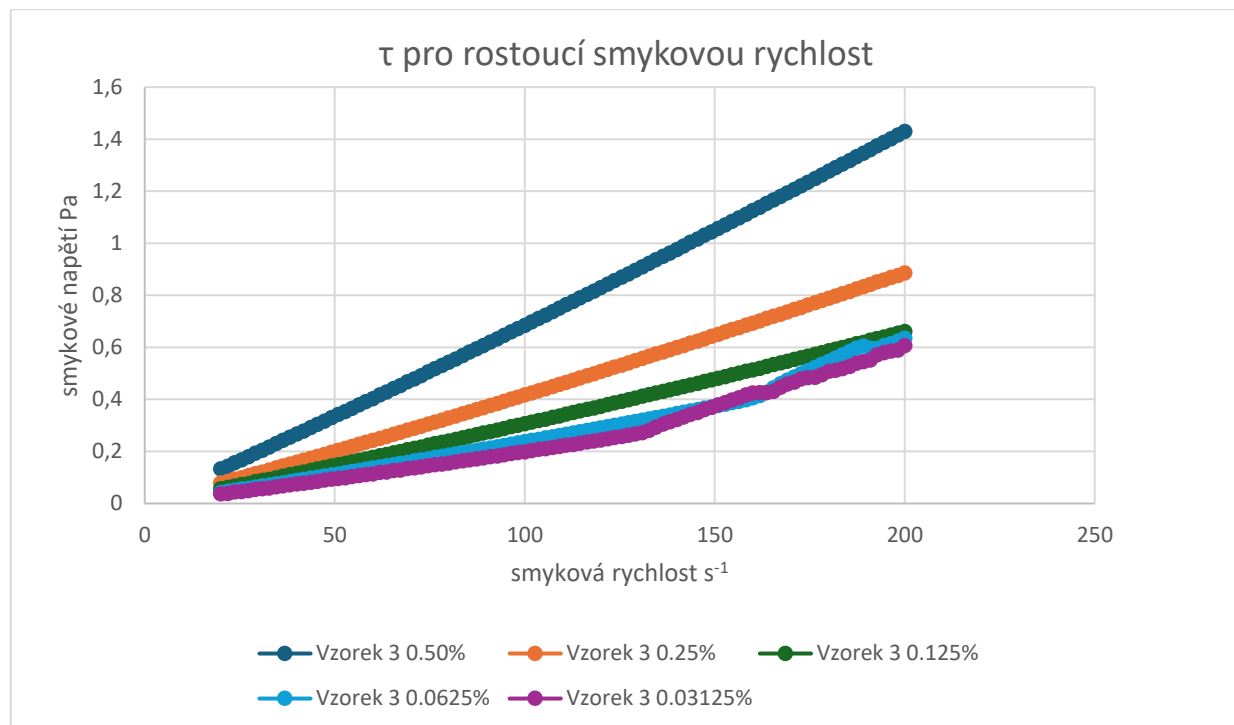
Graf jasně ukazuje, že vzorek 2 (vysokomolekulární CMC) má výrazně vyšší viskozitu a shear-thinning charakter než vzorek 1 (vysokomolekulární HEC). Systém je typickým příkladem viskózní polymerní kapaliny, jejíž reologické vlastnosti jsou silně závislé na koncentraci a struktuře polymeru.



Obrázek 8 τ pro klesající smykovou rychlost pro vzorek 2 všech koncentrací

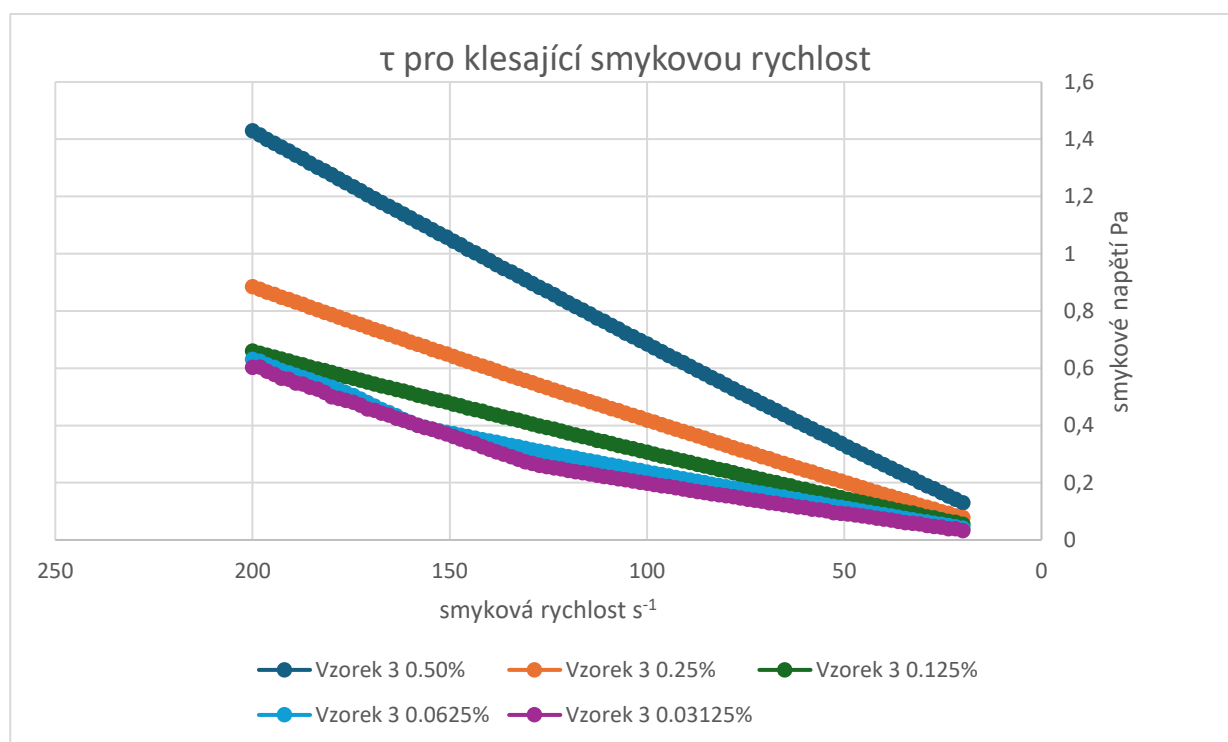
Jak dokládá obr. 8 pro klesající smykovou rychlost, polymerní struktura CMC vzorků není nijak výrazně narušena aplikovaným smykovým namáháním, neboť průběh křivek je velmi podobný tokové závislosti pro rostoucí smykovou rychlost. Hystereze vzorků je tedy nepatrná.

5.1.3 Vzorek 3 CMC 90 000 g/mol



Obrázek 9 τ pro rostoucí smykovou rychlost pro vzorek 3 všech koncentrací

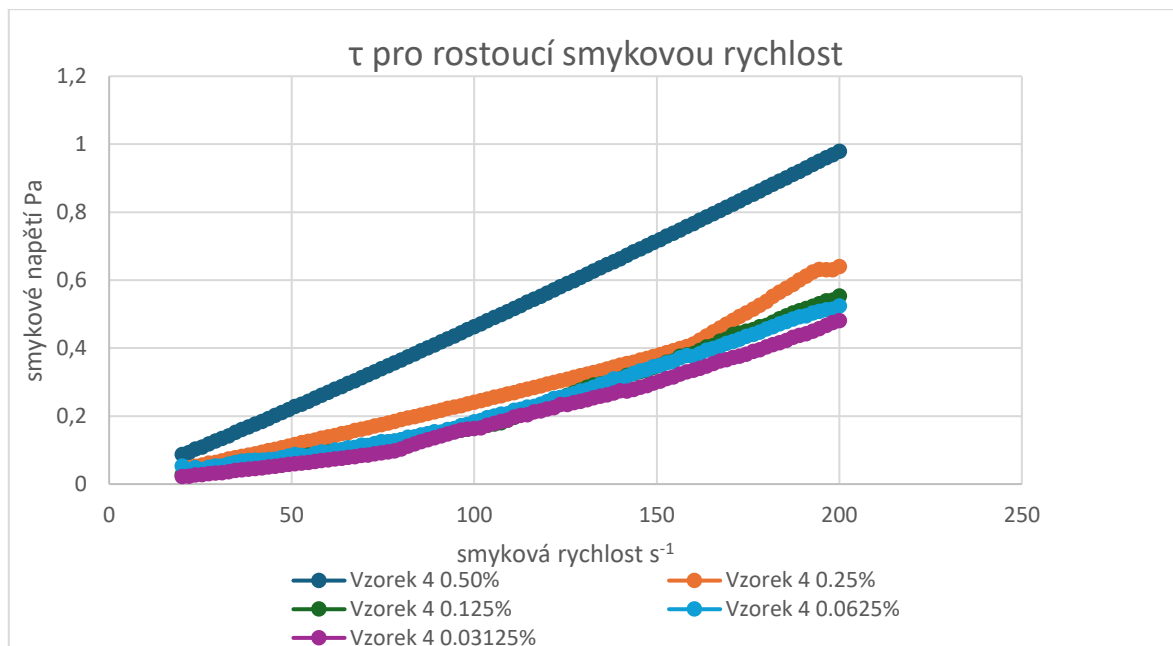
Vzorek 3 (CMC 90 000 g/mol) vykazuje téměř newtonské chování s velmi slabým shear-thinning efektem. To je v souladu s nízkou molární hmotností, která omezuje schopnost polymeru vytvářet komplexní reologické struktury. Viskozita systému je zde tedy převážně ovlivněna koncentrací.



Obrázek 10 τ pro klesající smykovou rychlost pro vzorek 3 všech koncentrací

Klesající smyková rychlost potvrzuje, že tento polymer se chová téměř newtonsky i při snižování smykové rychlosti. Při žádné z koncentrací nejsou patrné známky významnější hystereze.

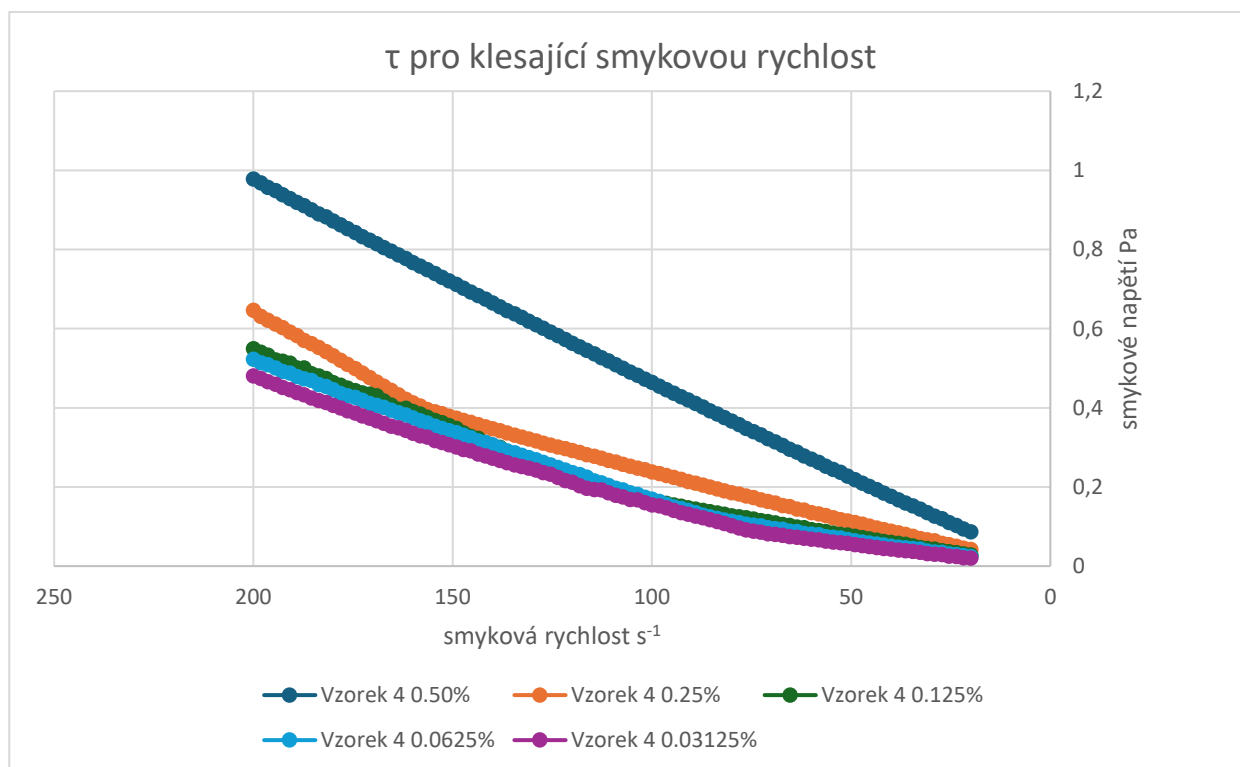
5.1.4 Vzorek 4 HEC 250 000 g/mol



Obrázek 11 τ pro rostoucí smykovou rychlost pro vzorek 4 všech koncentrací

Z výsledků je zřejmé typické dilatantní chování vzorku 4, kdy s rostoucí smykovou rychlostí dochází k nárůstu smykového napětí, přičemž sklon křivky je nelineární. Toto chování je zvláště výrazné u vyšších koncentrací polymeru.

Vzorek 4 o koncentraci 0.50% vykazuje nejvyšší hodnoty smykového napětí, s výraznou nelinearitou – potvrzuje silnou strukturaci systému při vyšší koncentraci polymeru a jeho následný rozpad při vyšším $\dot{\gamma}$. Koncentrace 0.25% a 0.125% vykazují střední hodnoty τ , přičemž jejich reologické chování stále odpovídá dilatantní kapalině.

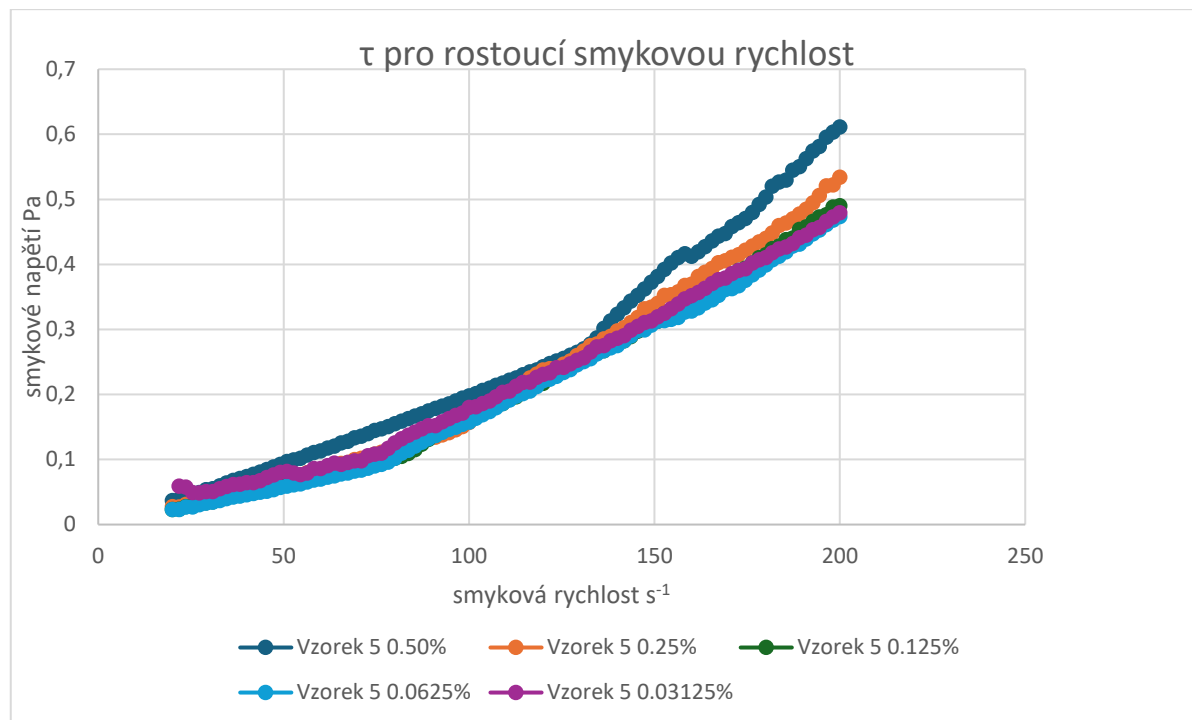


Obrázek 12 τ pro klesající smykovou rychlost pro vzorek 4 všech koncentrací

U nižších koncentrací byla pozorována mírná toková hystereze, kdy napětí při klesající rychlosti bylo nižší než při rostoucí.

Nižší koncentrace mají téměř překrývající se tokové křivky, přičemž průběh křivek naznačuje, že při odlehčování (klesající smykové rychlosti) se systém nedokáže okamžitě rekonstituovat do původní, zdánlivě stabilní nadmolekulární struktury. Tento efekt je typický pro strukturně degradující systémy (polymerní roztoky), kde smykové zatížení ovlivňuje vnitřní uspořádání jejich polymerní sítě (da Fonsêca and d'Ávila, 2021).

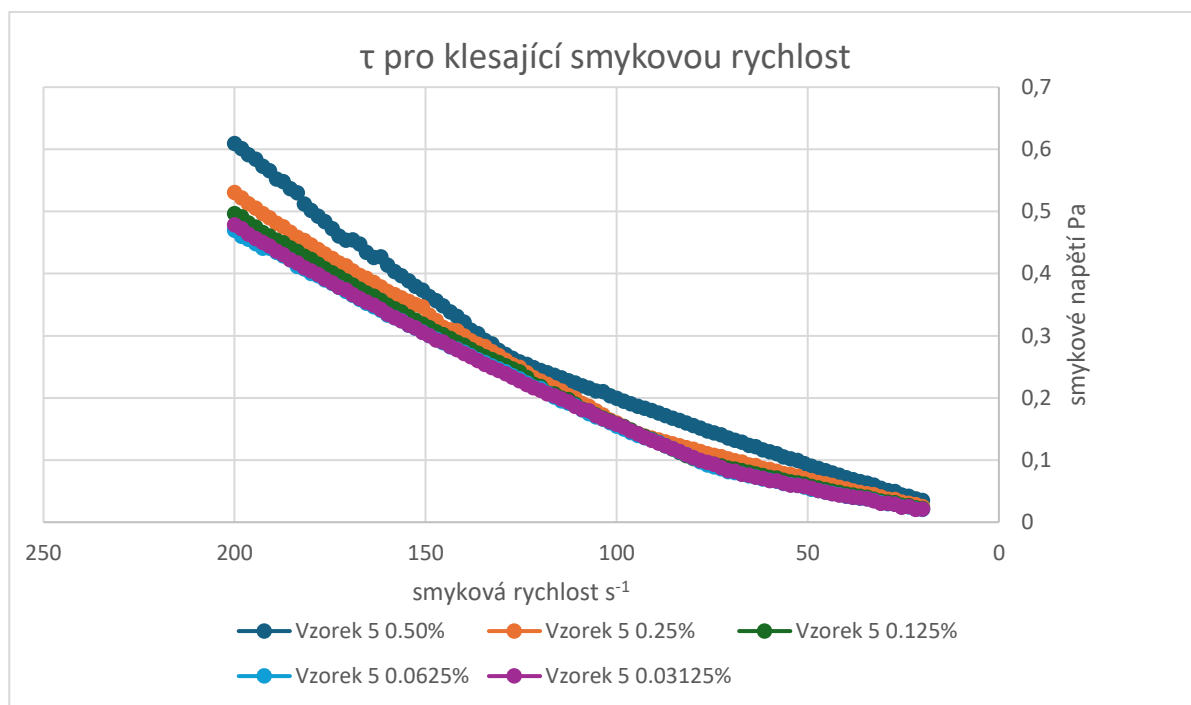
5.1.5 Vzorek 5 HEC 90 000 g/mol



Obrázek 13 τ pro rostoucí smykovou rychlost pro vzorek 5 všech koncentrací

Všechny křivky vykazují nelineární vzrůst smykového napětí s rostoucí smykovou rychlostí, což svědčí o dilatantním chování.

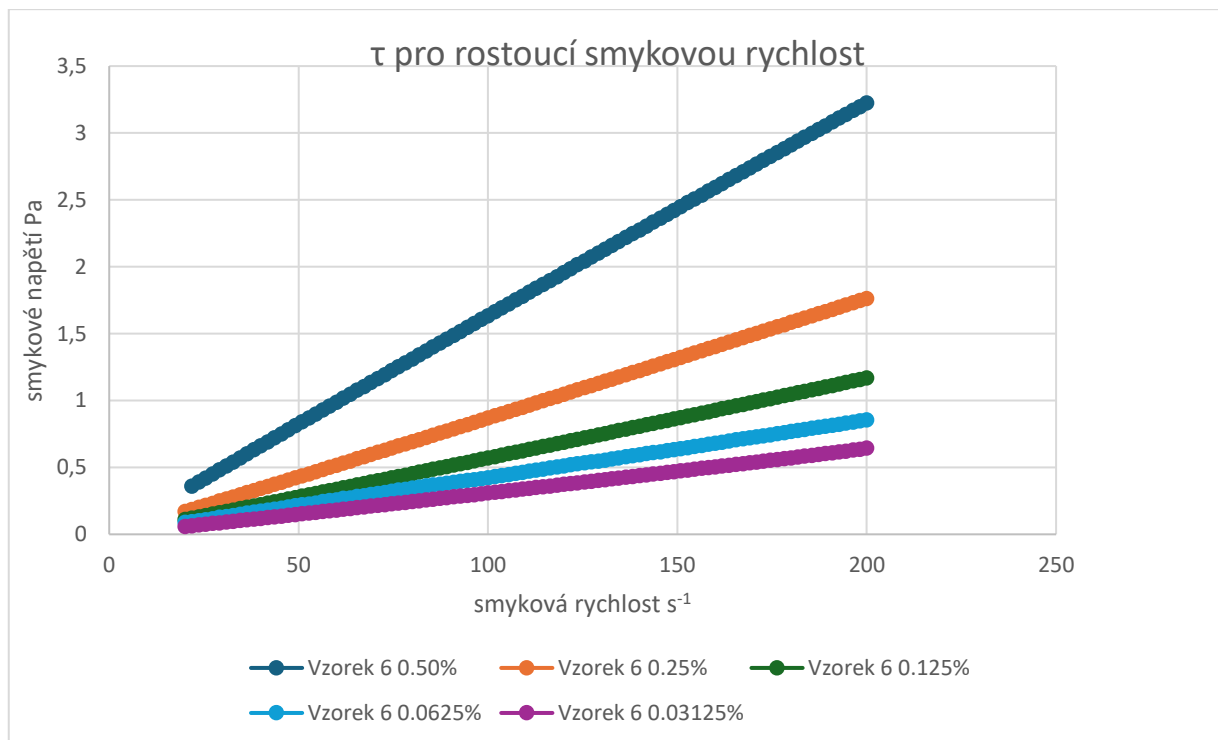
Pro nižší koncentrace se tokové křivky téměř překrývají až do smykové rychlosti cca 150 s⁻¹, což naznačuje omezený vliv koncentrace na tokové chování pro nízkomolekulární HEC. To potvrzuje skutečnost, že vzorek č. 5 má ve srovnání s předchozími vzorky (CMC a HEC o vyšší molární hmotnosti) nižší viskozitu a slabší smykovou závislost, což je typické pro kratší polymerní řetězce.



Obrázek 14 τ pro klesající smykovou rychlost pro vzorek 5 všech koncentrací

Průběh křivek pro klesající smykovou rychlost svědčí o mírné thixotropii, tj. poklesu viskozity roztoku v čase (da Fonsêca and d'Ávila, 2021). Smykové napětí rovnoměrně klesá se snižující se smykovou rychlostí. Rozdíly mezi koncentracemi jsou malé, což je typické pro nízkomolekulární HEC s omezenou schopností vytvářet prostorovou síť. Toková křivka pro koncentraci 0.50% opět mírně vyčnívá v oblasti vysokých rychlostí, což potvrzuje její vyšší viskozitu při smykovém zatížení.

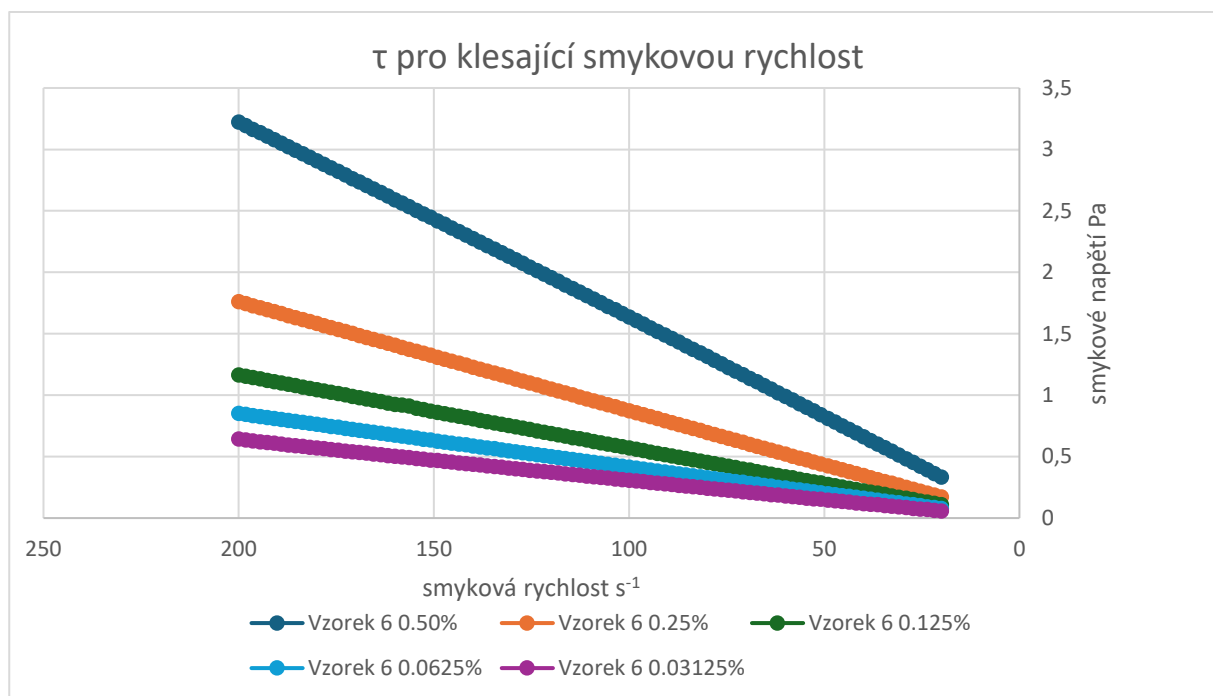
5.1.6 Vzorek 6 CMC 250 000 g/mol



Obrázek 15 τ pro rostoucí smykovou rychlost pro vzorek 6 všech koncentrací

Smykové napětí roste lineárně s rostoucí smykovou rychlostí u všech koncentrací, což ukazuje na newtonovské chování.

Značný rozdíl mezi koncentracemi, kdy především 0.50% má až násobně vyšší smykové napětí než 0.25 %, svědčí o silné závislosti viskozity na koncentraci. Vzorek 6 (CMC) se při rostoucí smykové rychlosti chová výrazně jinak než HEC – vykazuje výrazně vyšší viskozitu při stejných koncentracích a téměř lineární průběh $\tau(\dot{\gamma})$, což může znamenat, že vlákna dotyčné CMC nejsou smykově řiditelná a jejich síť je stabilní v aplikovaném rozsahu smykových rychlostí.



Obrázek 16 τ pro klesající smykovou rychlost pro vzorek 6 všech koncentrací

Smykové napětí opět lineárně klesá s klesající smykovou rychlostí. Tvar křivek je téměř identický jako při rostoucí rychlosti, což ukazuje na minimální hysterezi a tedy nízké strukturální poškození během smyku.

Rozdíly mezi koncentracemi zůstávají konzistentní – čím vyšší koncentrace, tím vyšší smykové napětí.

Chování vzorku 6 při klesající rychlosti potvrzuje jeho reologickou stabilitu. Nevyskytují se žádné výrazné odchylky mezi rostoucími a klesajícími křivkami, což naznačuje, že polymerní síť není významně narušována během smykového zatížení. Jedná se tedy o strukturně odolný systém vhodný pro aplikace, kde dochází ke změnám smykových podmínek (např. ve zpracování nebo dopravě polymerních roztoků).

5.1.7 Shrnutí reologického chování vzorků 1 až 6

Reologické chování všech vzorků potvrzuje převládající ne-newtonský charakter, přičemž jednotlivé vzorky se liší jak typem polymeru, tak molární hmotností. Smykové napětí vzorků rostlo s koncentrací a lišilo se podle uspořádání a strukturní stability polymerních roztoků při jejich namáhání. U vzorků HEC byly zejména při nižších koncentracích pozorovány mírné rozdíly mezi křivkami pro rostoucí a klesající smykové rychlosti – tzv. hystereze.

Vzorky 1, 4, 5: HEC

Vzorek 1 (HEC 720 000 g/mol)

- Vyšší viskozita a výrazné dilatantní chování, mírná hystereze.

Vzorek 4 (HEC 250 000 g/mol)

- Střední viskozita a mírná hystereze.
- Rovnováha mezi zahušťovací schopností a strukturální stabilitou.

Vzorek 5 (HEC 90 000 g/mol)

- Nejnižší viskozita z HEC vzorků a mírná hystereze.
- Vhodný pro aplikace s *nízkým* mechanickým zatížením.

Vzorky 2, 3, 6: CMC

Vzorek 2 (CMC 700 000 g/mol)

- Vysoká viskozita i při nižších koncentracích, pseudoplastické chování.
- Dobrá odolnost vůči smykovému zatížení, ve srovnání s HEC je CMC strukturálně stabilnější.

Vzorek 3 (CMC 90 000 g/mol)

- Nižší viskozita, ale stále stabilní chování.
- Mírné ne-newtonské chování (při nižších koncentracích více dilatantní), vhodný pro jemnější aplikace.

Vzorek 6 (CMC 250 000 g/mol)

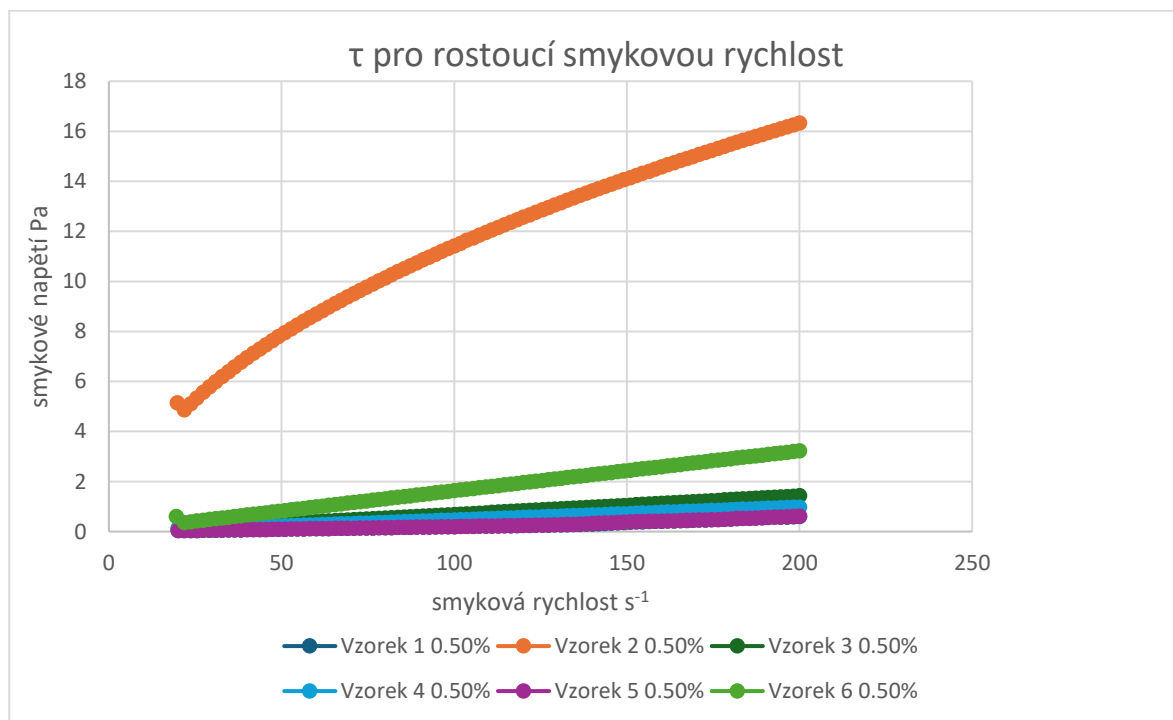
- Téměř lineární závislost τ – $\dot{\gamma}$, tj. téměř newtonské chování, prakticky bez hystereze.
- Nejvyšší strukturální stabilita při smyku ze všech testovaných vzorků.

- Ideální pro *cyklické* mechanické zatížení.

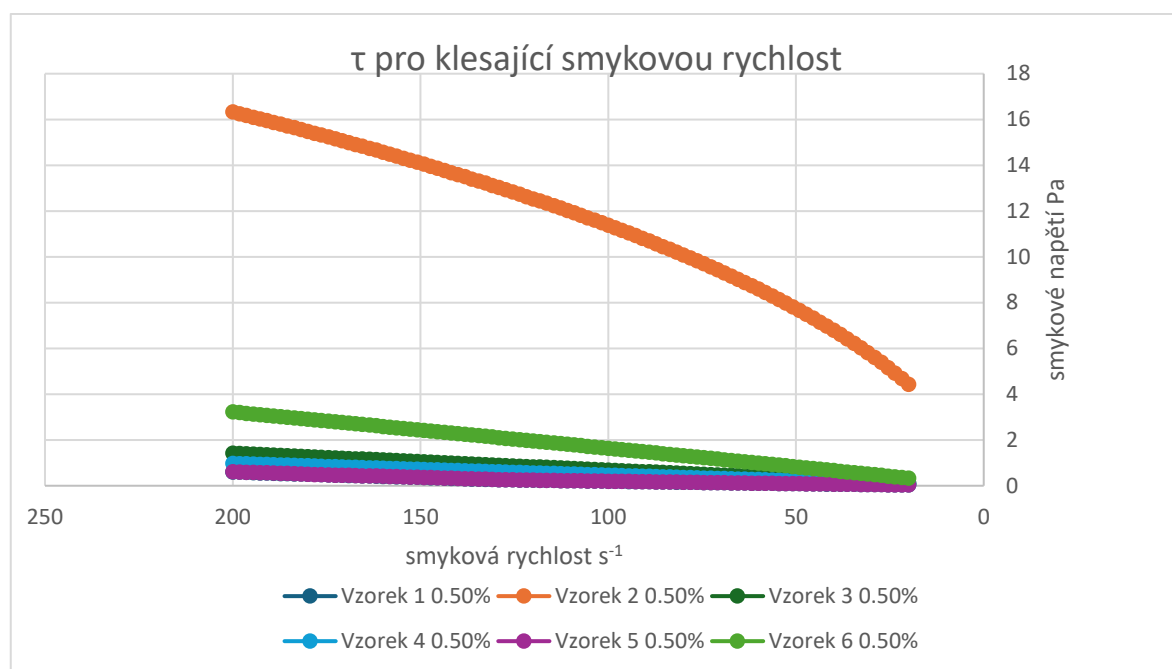
5.2 Porovnání tokových křivek polymerů o stejné koncentraci

Z grafů závislosti smykového napětí na smykové rychlosti pro různé vzorky polymerů lze na základě vzájemného porovnání pozorovat, že vzorek č. 2 (vysokomolekulární CMC) se při všech testovaných koncentracích zřetelně odlišoval od ostatních polymerů. Vyšší hodnoty smykového napětí u tohoto vzorku je možné dát do souvislosti s tvorbou silně propletené polymerní struktury (da Fonsêca and d'Ávila, 2021) tvořené dlouhými řetězci CMC. Také ostatní vzorky CMC (č. 3 a 6) měly vyšší hodnoty tokového napětí ve srovnání s HEC roztoky, a to i v případě nižší molekulové hmotnosti CMC.

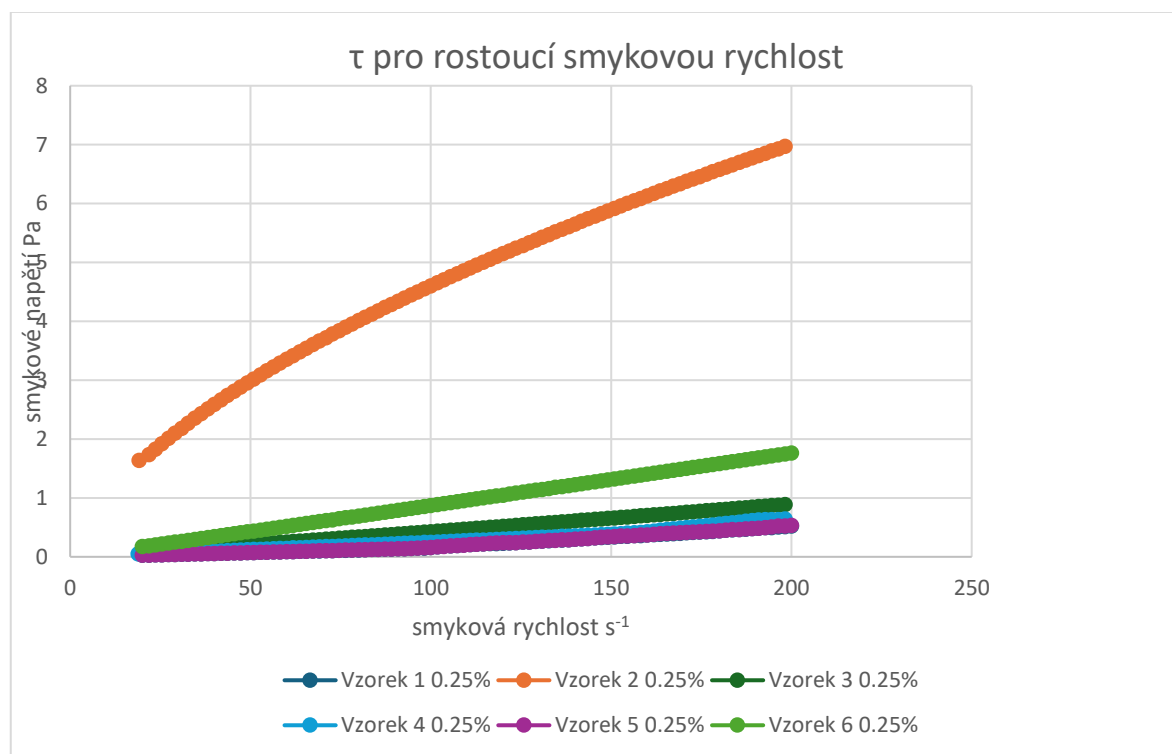
5.2.1 Pro koncentraci 0,50%

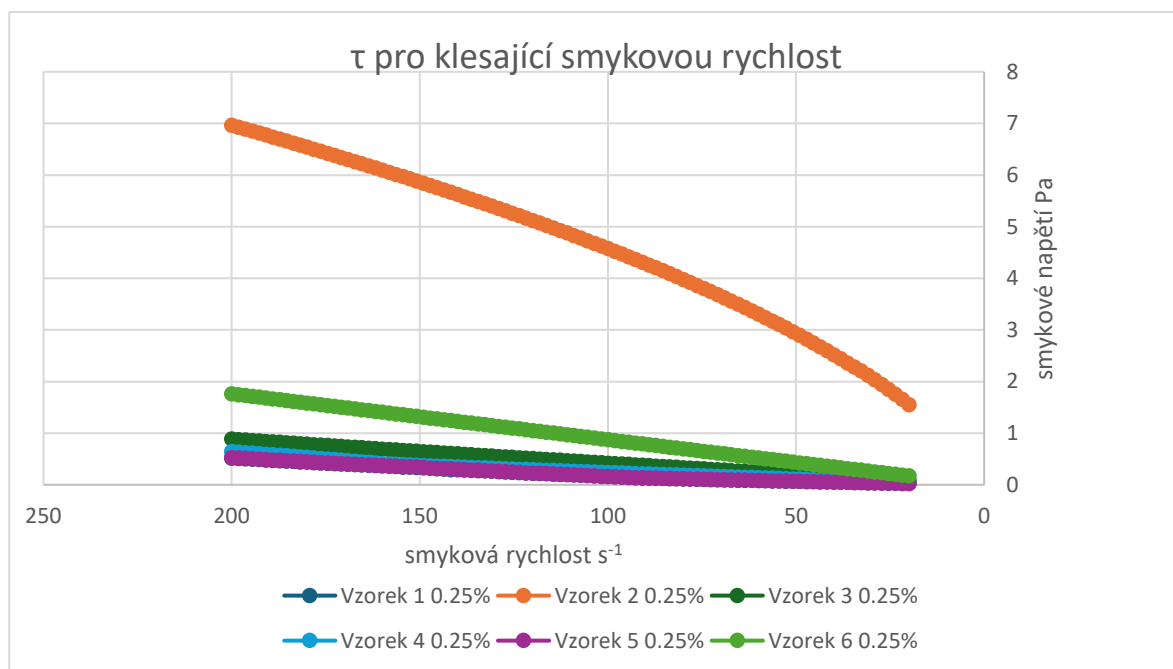


Obrázek 17 τ pro rostoucí smykovou rychlost, všechny vzorky koncentrace 0,50%

Obrázek 18 τ pro klesající smykovou rychlost, všechny vzorky koncentrace 0,50%

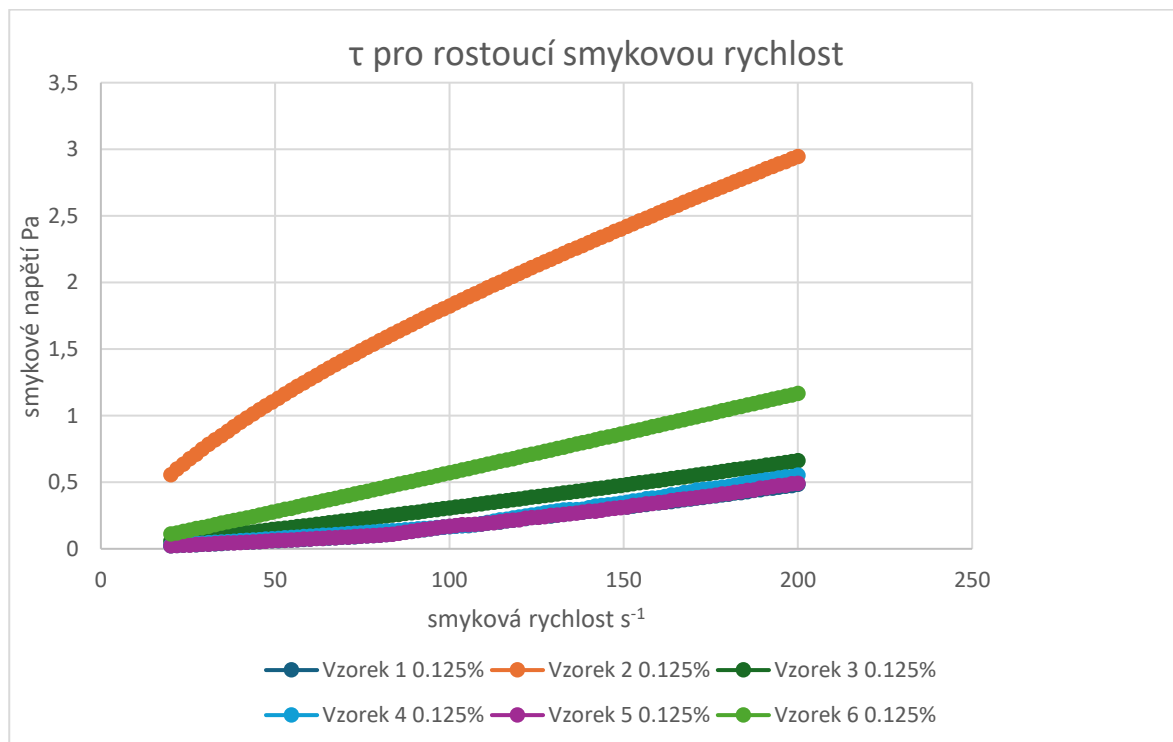
5.2.2 Pro koncentraci 0,25%

Obrázek 19 τ pro rostoucí smykovou rychlost, všechny vzorky koncentrace 0,25%

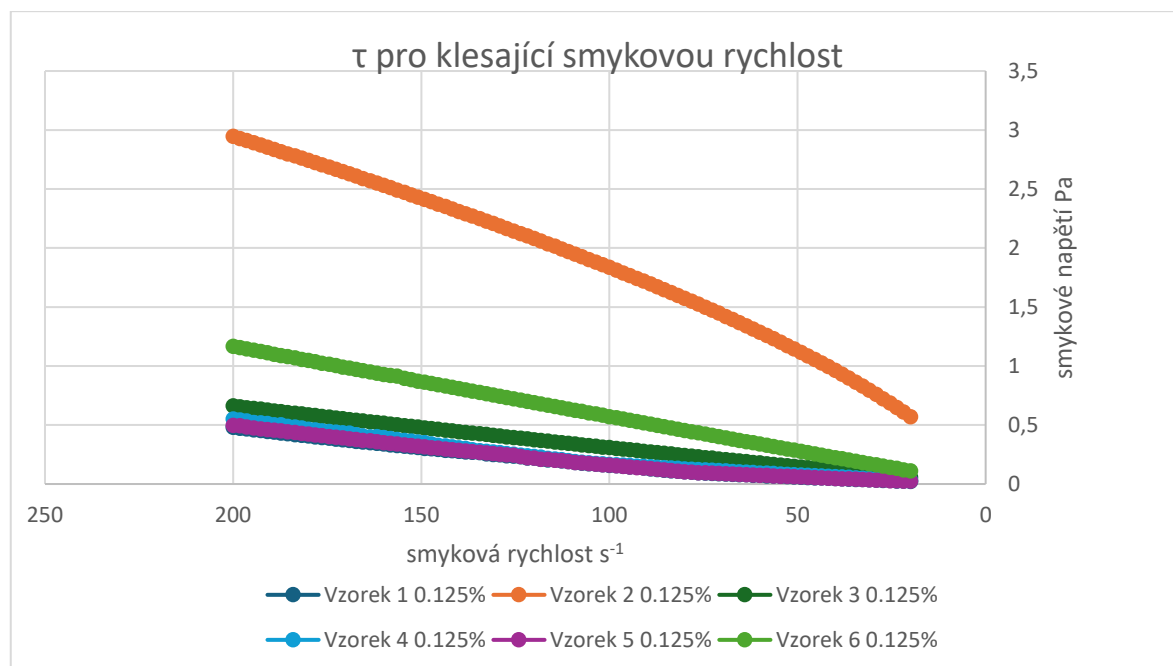


Obrázek 20 τ pro klesající smykovou rychlost, všechny vzorky koncentrace 0,25%

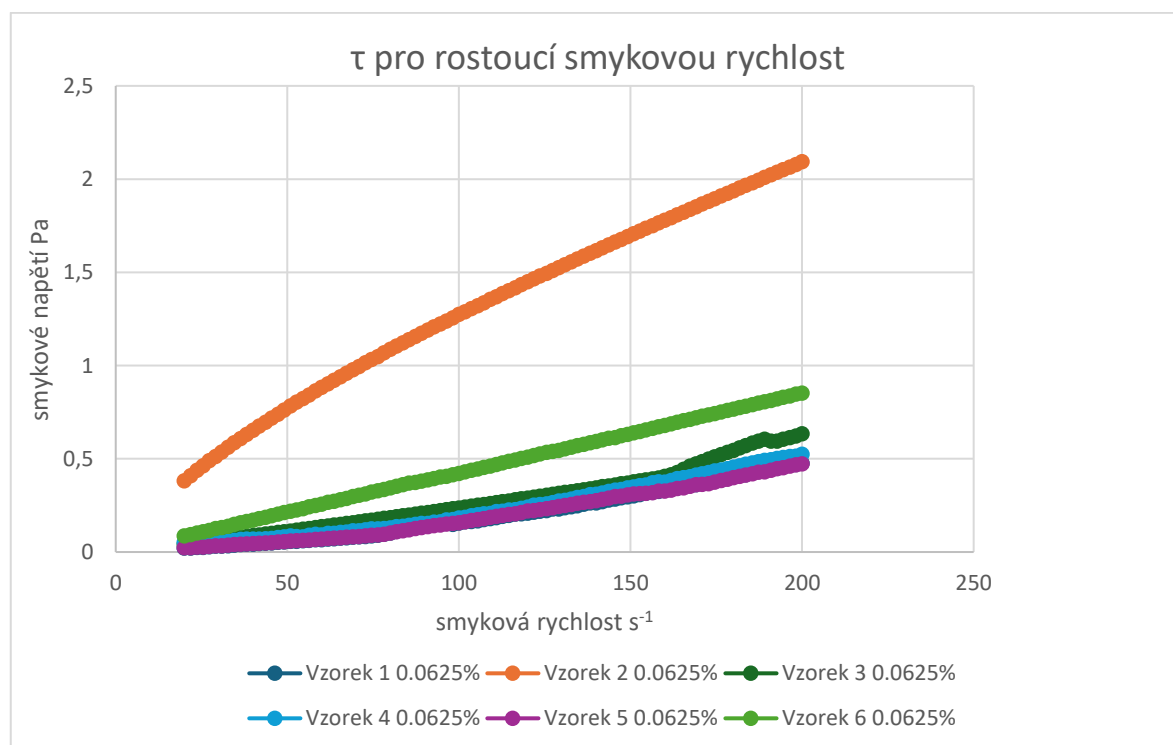
5.2.3 Pro koncentraci 0,125%

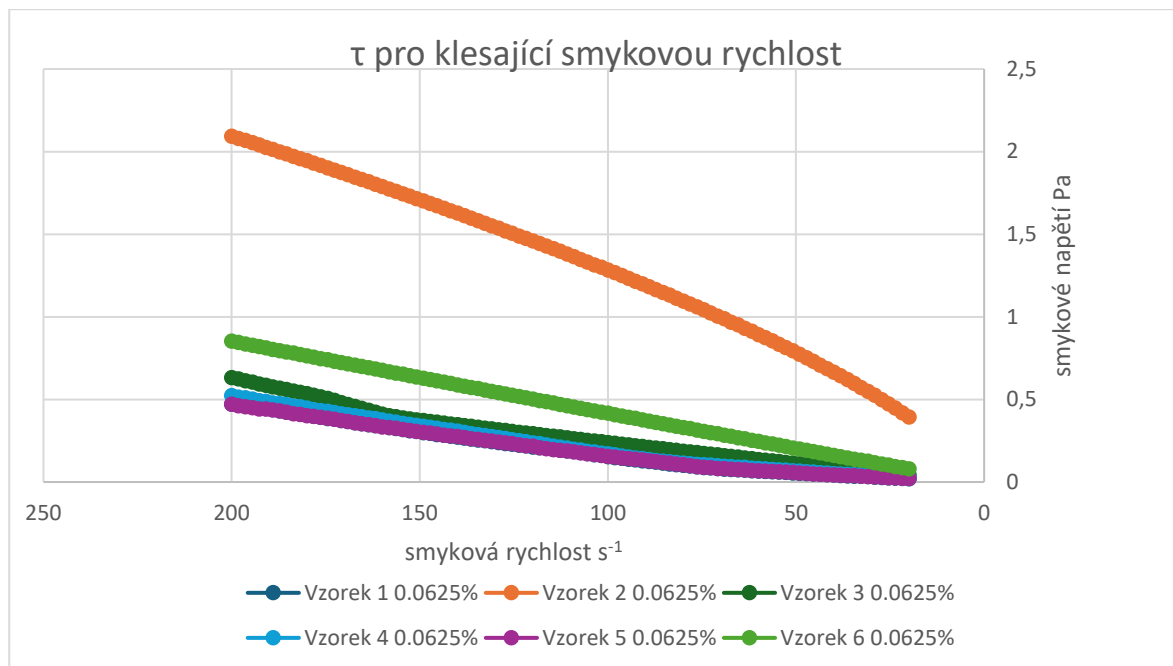


Obrázek 21 τ pro rostoucí smykovou rychlost, všechny vzorky koncentrace 0,125%

Obrázek 22 τ pro klesající smykovou rychlost, všechny vzorky koncentrace 0,125%

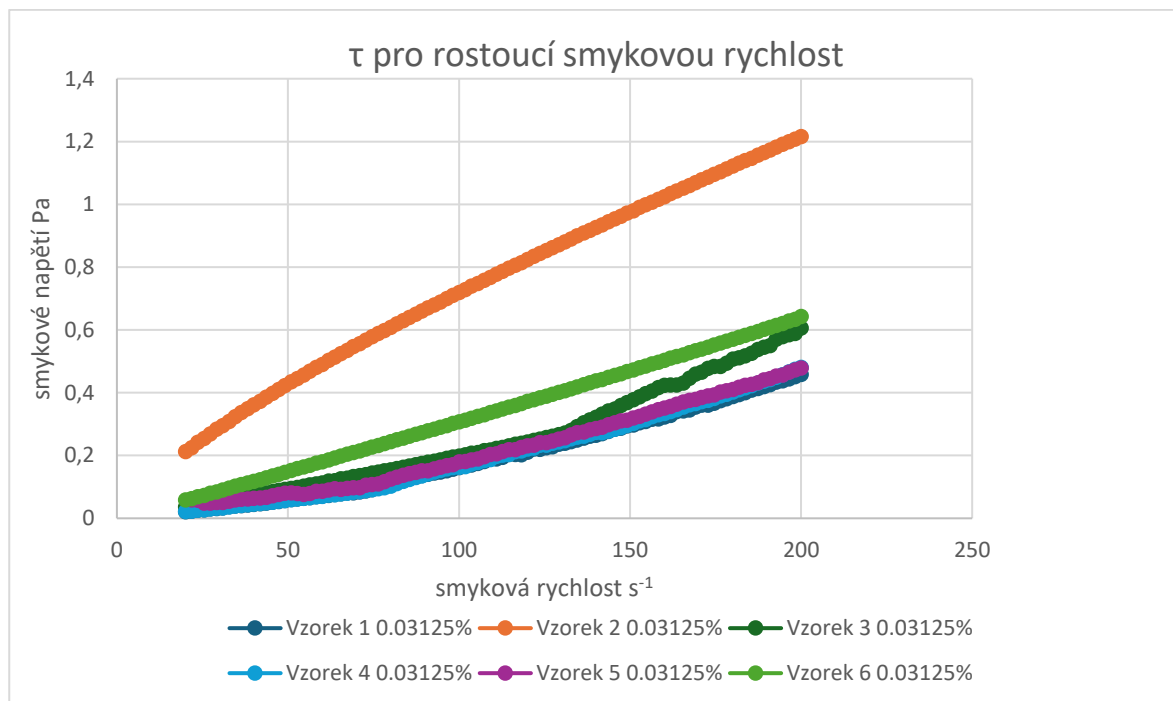
5.2.4 Pro koncentraci 0,0625%

Obrázek 23 τ pro rostoucí smykovou rychlost, všechny vzorky koncentrace 0,0625%

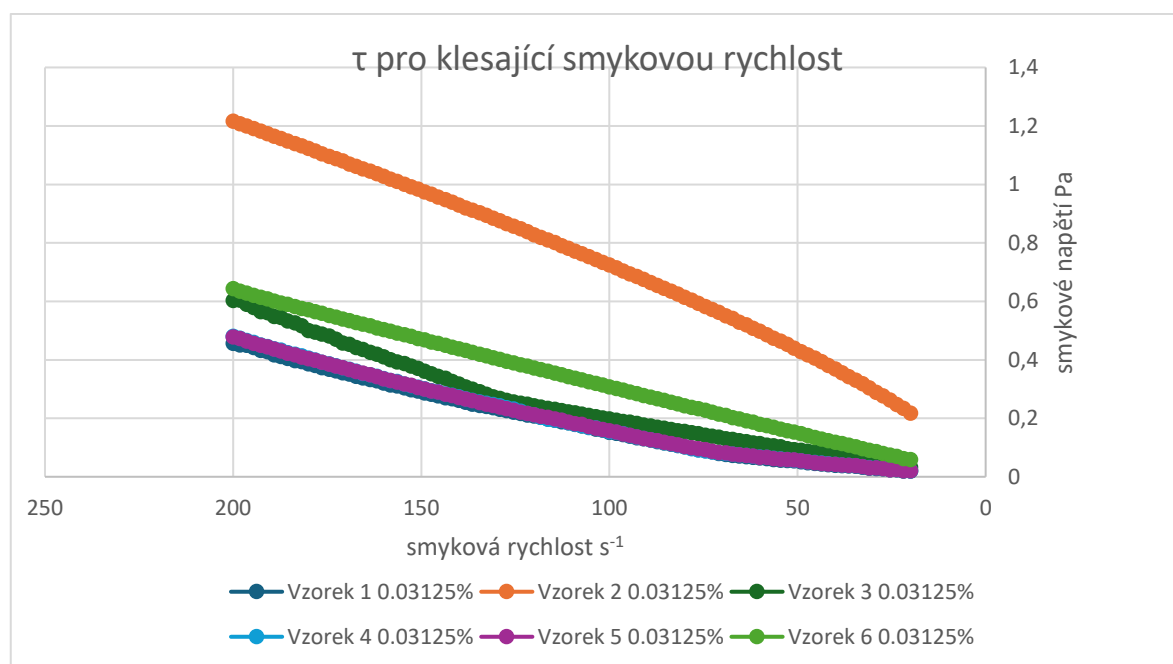


Obrázek 24 τ pro klesající smykovou rychlost, všechny vzorky koncentrace 0,0625%

5.2.5 Pro koncentraci 0,03125%



Obrázek 25 τ pro rostoucí smykovou rychlost, všechny vzorky koncentrace 0,03125%

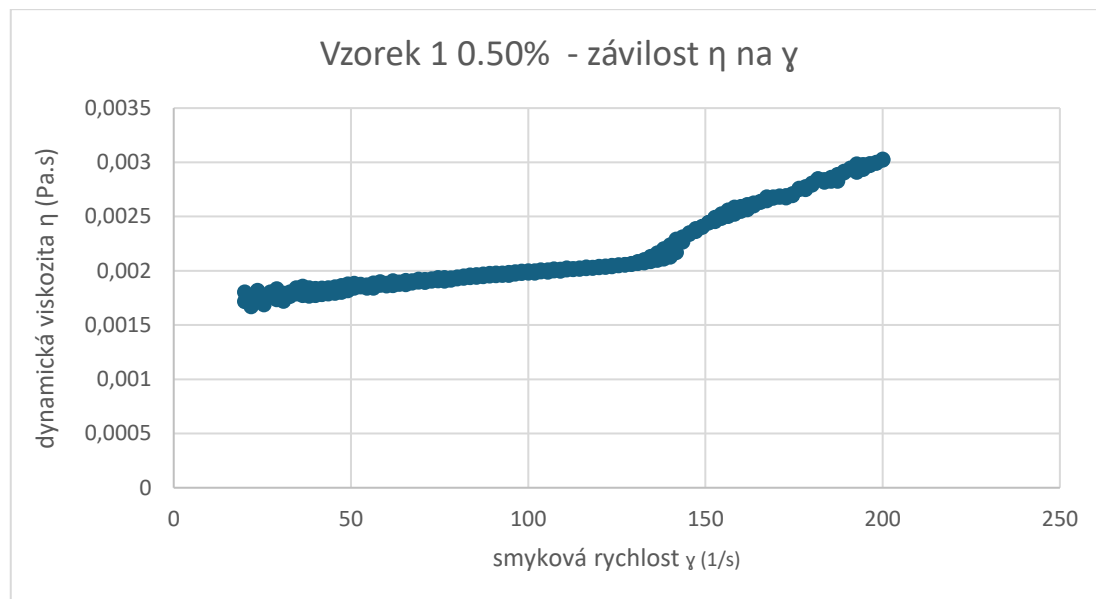


Obrázek 26 τ pro klesající smykovou rychlost, všechny vzorky koncentrace 0,03125%

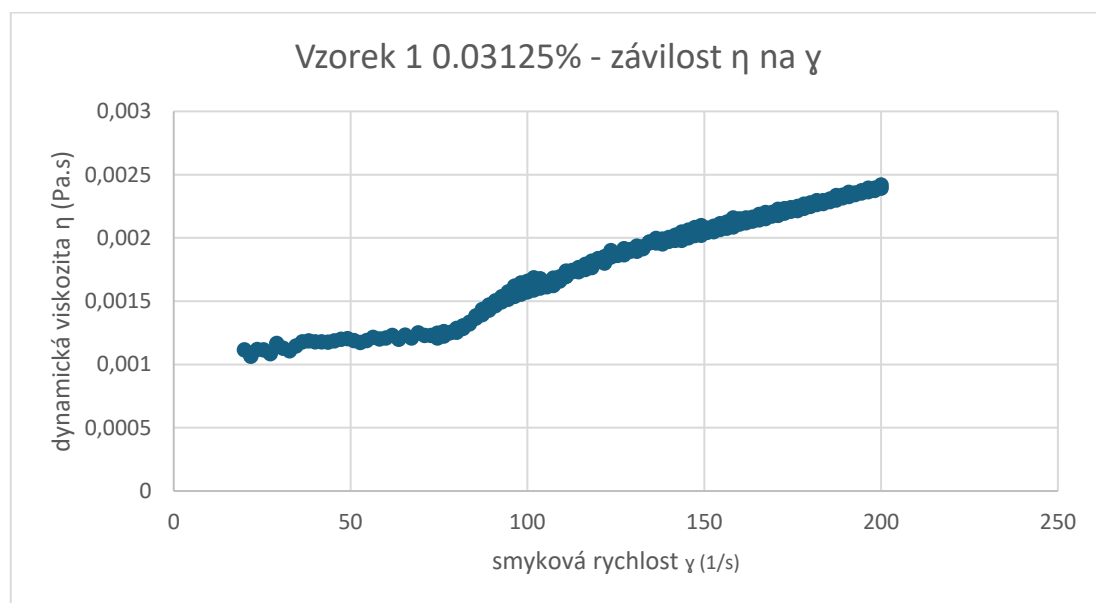
5.3 Závislost dynamické viskozity na smykovém napětí

Na obrázcích níže jsou znázorněny vzorové grafy závislosti dynamické viskozity na smykové rychlosti pro jednotlivé polymerní roztoky. Pro ilustrativní porovnání jsou prezentovány vzorky s nejvyšší (0.5 hm.%) a nejnižší (0.03125 hm.%) testovanou koncentrací polymeru. Je zjevné, že při stejné či porovnatelné molekulové hmotnosti měly roztoky CMC podstatně vyšší viskozitu než roztoky HEC. V případě vysokomolekulárního CMC (vzorku č. 2) byla jeho viskozita o dva řády vyšší než viskozita vysokomolekulárního HEC (vzorku č. 1).

5.3.1 Vzorek 1 HEC 720 000 g/mol

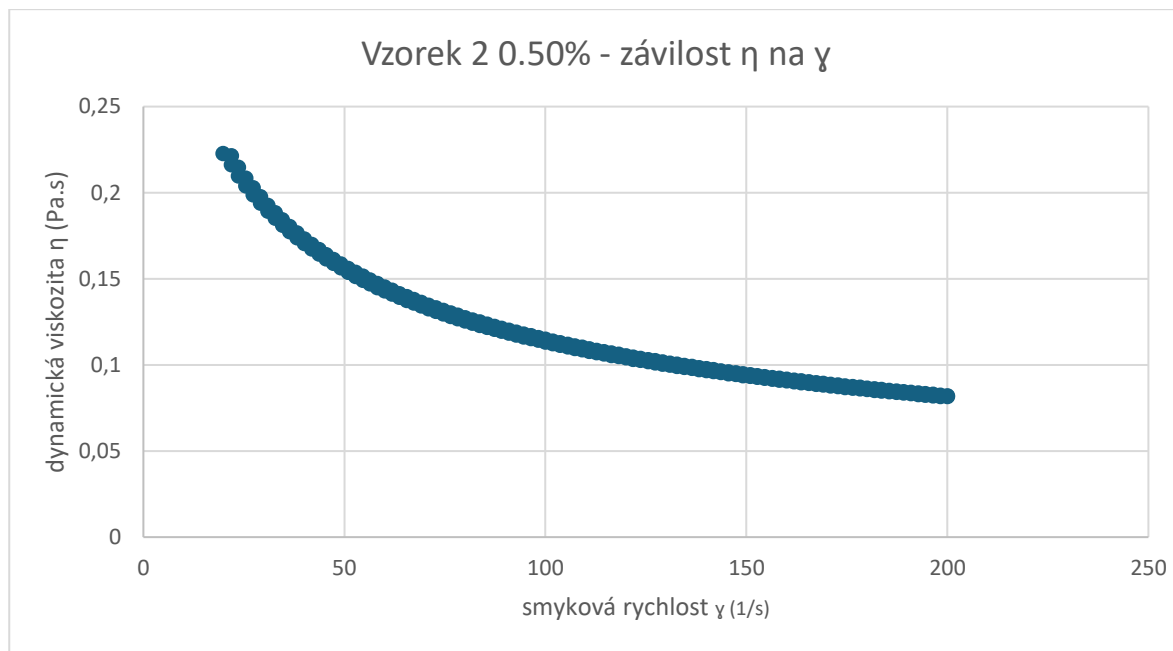


Obrázek 27 Vzorek 1 0.50% - závislost η na $\dot{\gamma}$

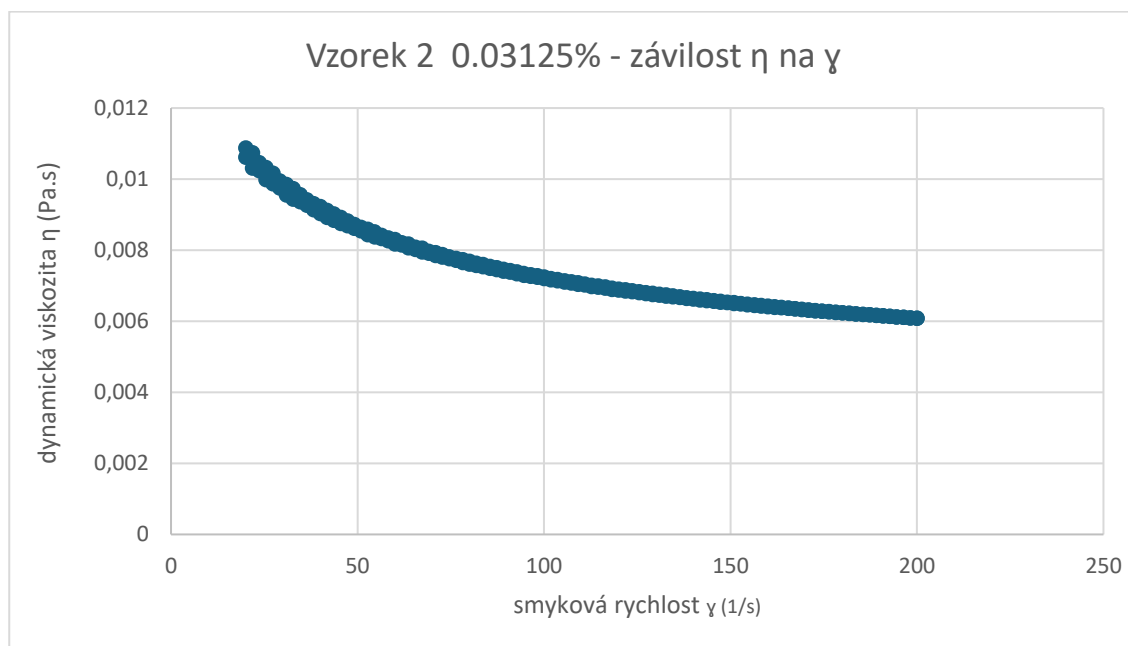


Obrázek 17 Vzorek 1 0.03125% - závislost η na $\dot{\gamma}$

5.3.2 Vzorek 2 CMC 700 000 g/mol

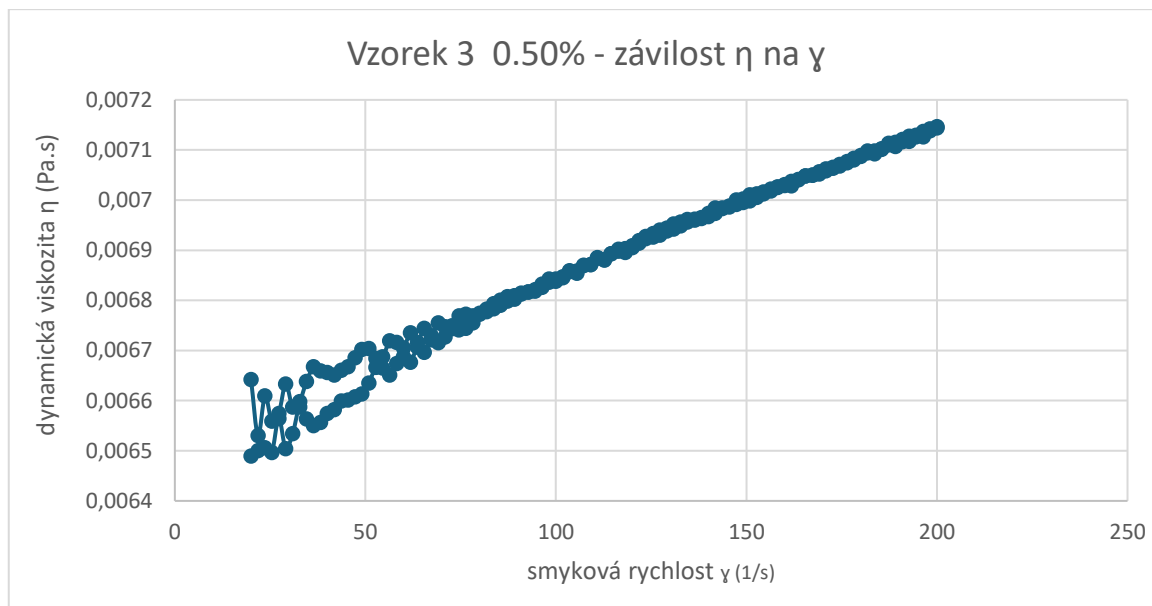


Obrázek 29 Vzorek 2 0.50% - závislost η na $\dot{\gamma}$

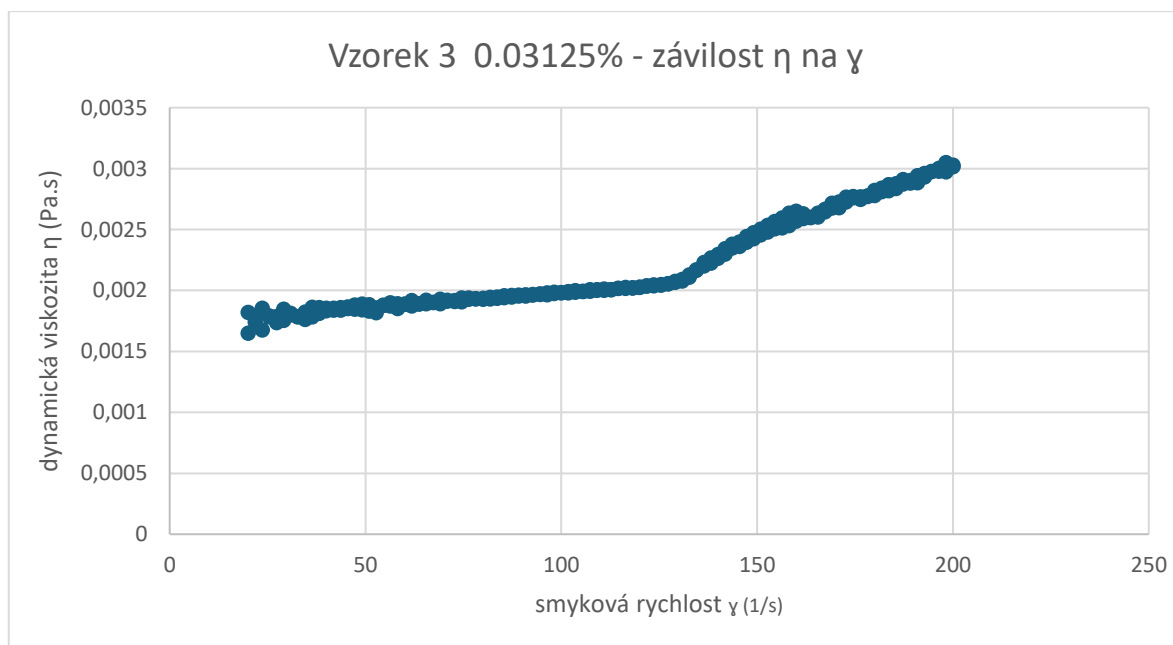


Obrázek 18 Vzorek 2 0.03125% - závislost η na $\dot{\gamma}$

5.3.3 Vzorek 3 CMC 90 000 g/mol

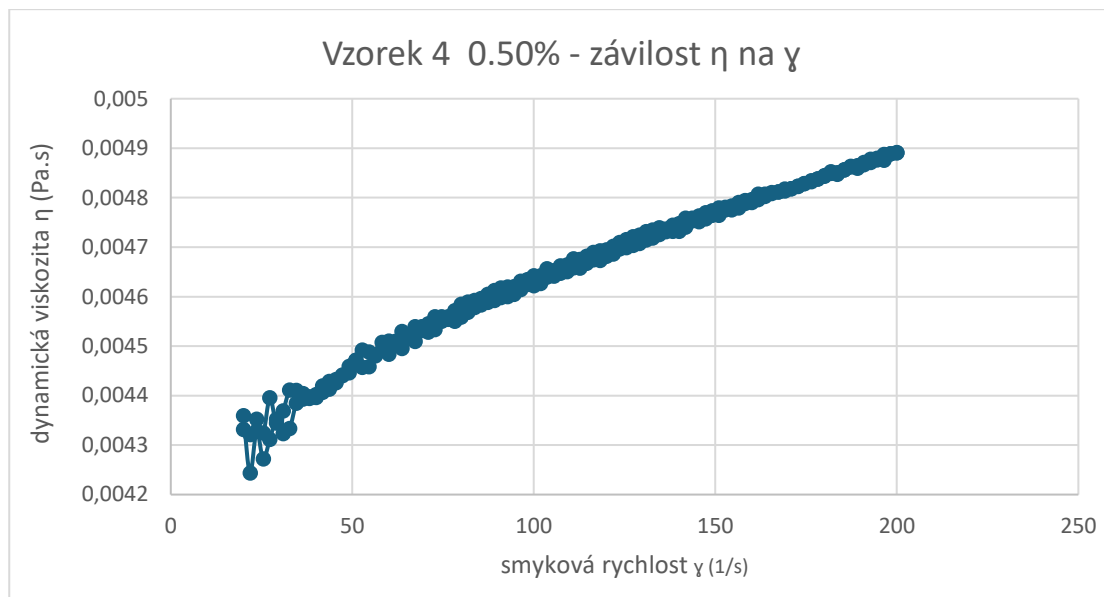


Obrázek 19 Vzorek 3 0.50% - závislost η na $\dot{\gamma}$

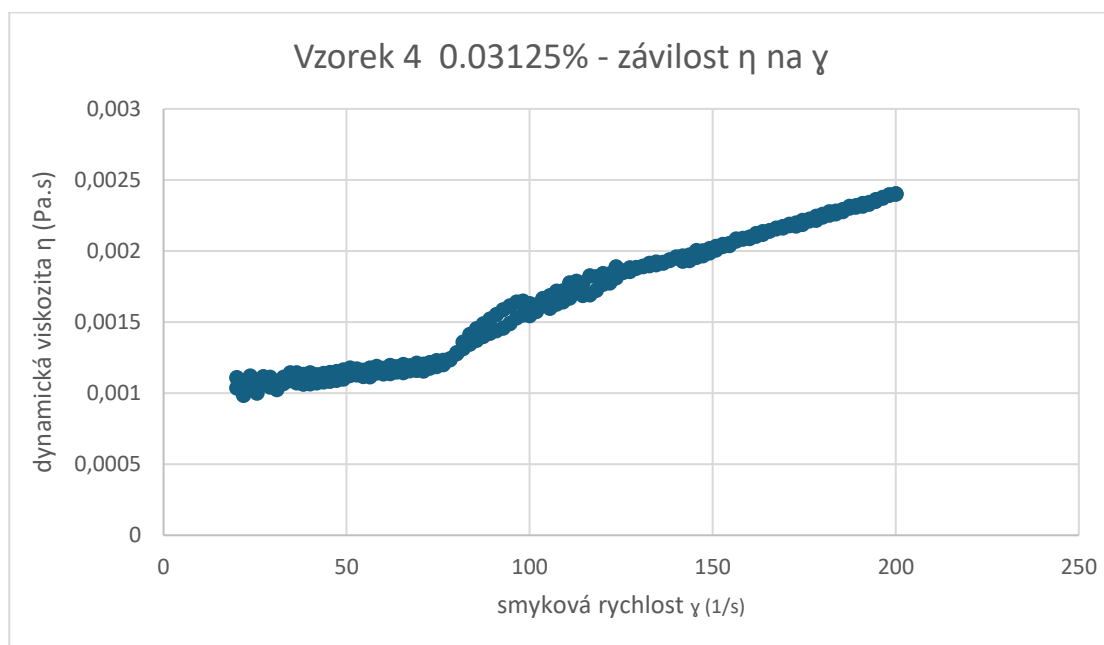


Obrázek 20 Vzorek 1 0.03125% - závislost η na $\dot{\gamma}$

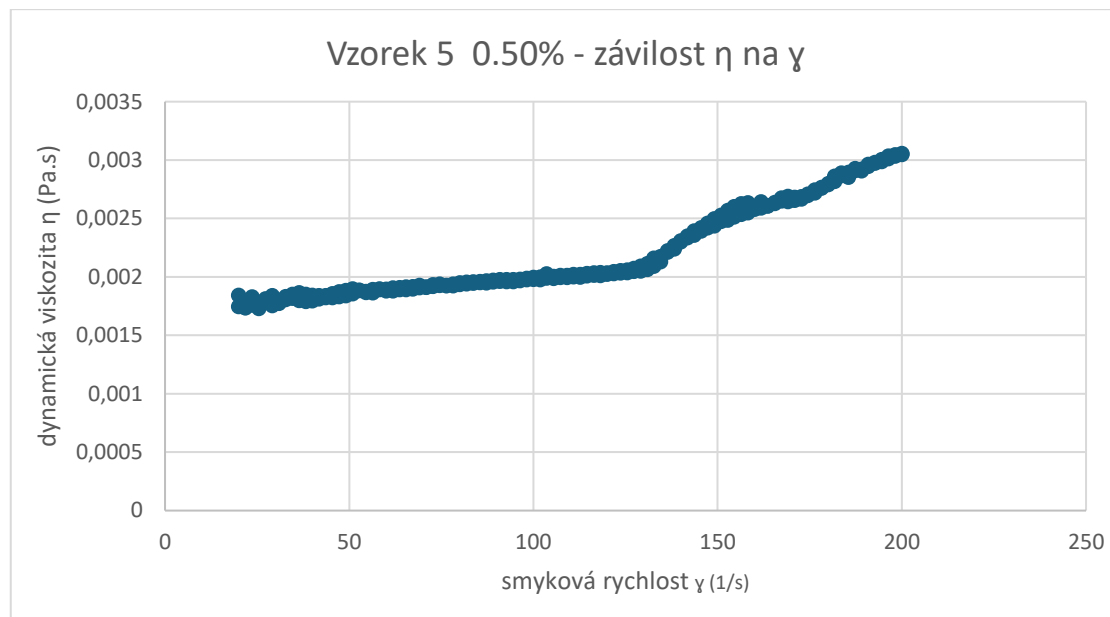
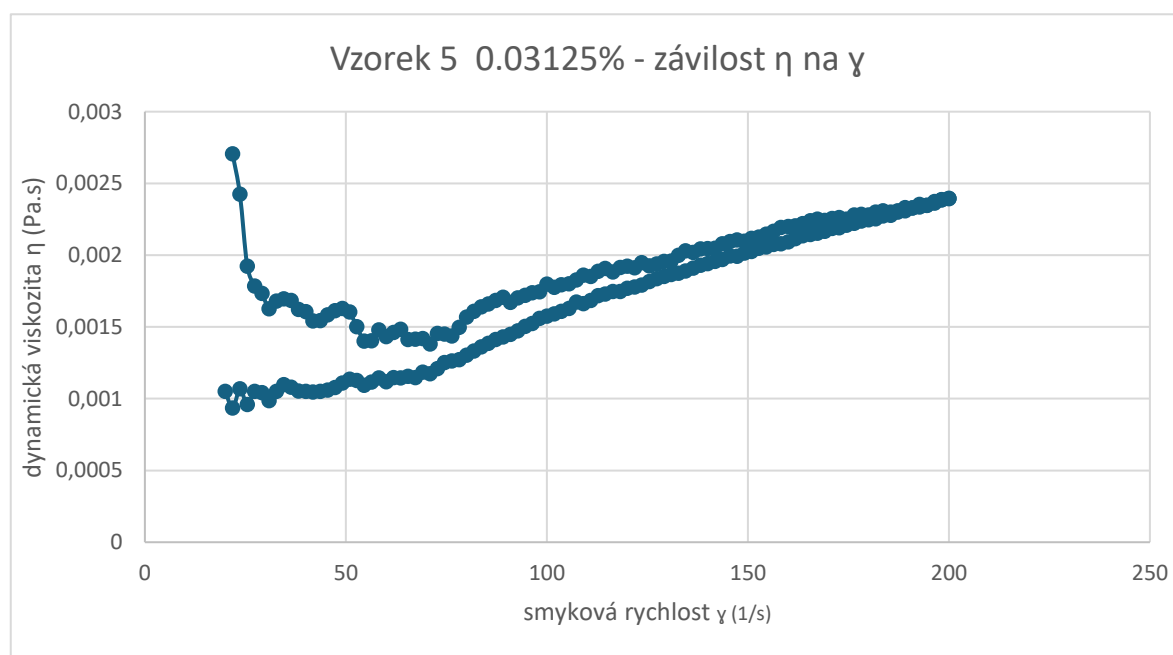
5.3.4 Vzorek 4 HEC 250 000 g/mol



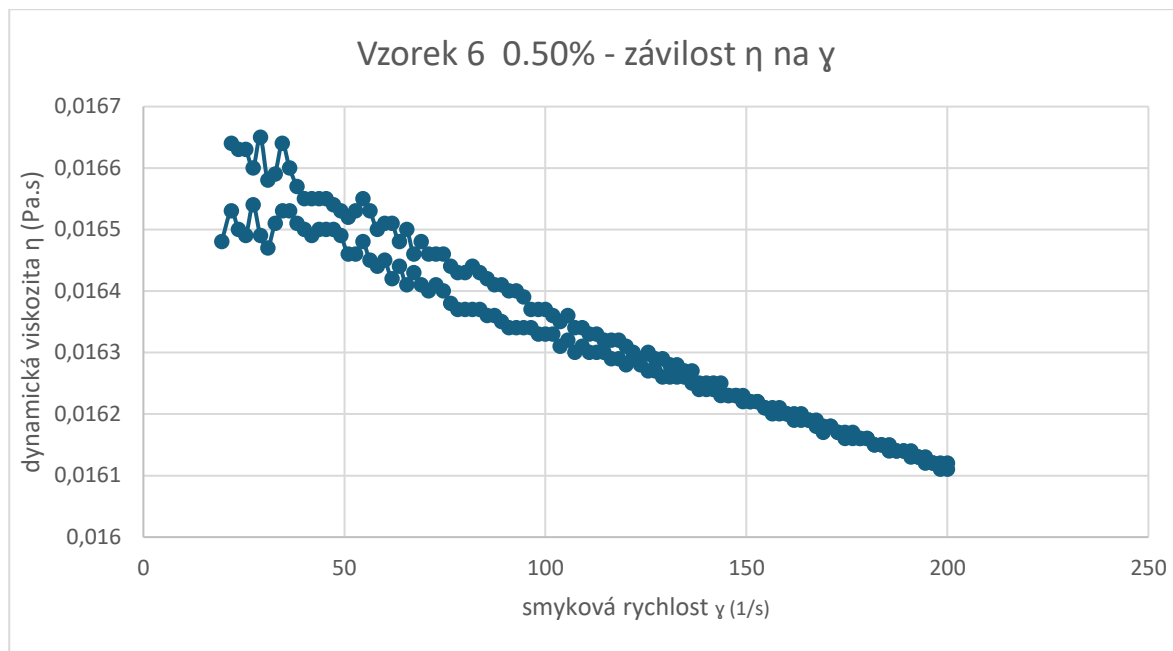
Obrázek 21 Vzorek 4 0.50% - závislost η na γ



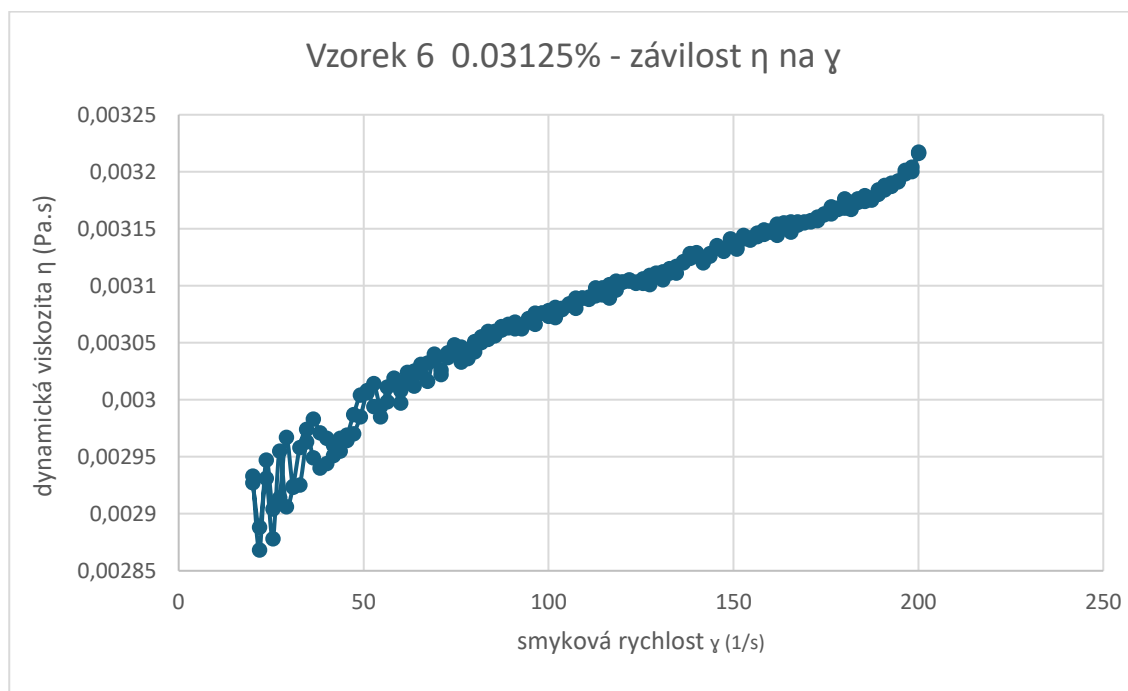
Obrázek 22 Vzorek 4 0.03125% - závislost η na γ

5.3.5 Vzorek 5 HEC 90 000 g/molObrázek 23 Vzorek 5 0.50% - závislost η na γ Obrázek 24 Vzorek 1 0.03125% - závislost η na γ

5.3.6 Vzorek 6 CMC 250 000 g/mol



Obrázek 25 Vzorek 6 0.50% - závislost η na γ



Obrázek 26 Vzorek 1 0.03125% - závislost η na γ

5.4 Tokové parametry polymerních roztoků

V následujících tabulkách jsou prezentovány hodnoty tokových parametrů (indexu toku (n) a koeficientu konzistence (K)) pro vzorky karboxymethylcelulosy (CMC) a hydroxyethylcelulosy (HEC). Tyto tokové parametry byly vyhodnoceny Ostwald-de Waeleho modelem na základě tokových křivek pro rostoucí smykovou rychlost, kdy struktura polymerů ještě nebyla ovlivněna předchozím smykovým namáháním. Na základě hodnot determinačního koeficientu (R^2) je zjevné, že Ostwald-de Waeleho model vhodně popisoval tokové chování daných polymerů při všech měřených koncentracích. Hodnoty R^2 se pohybovaly v rozmezí 0,993-0,998, což indikuje značnou shodu fitovaných tokových dat měřených roztoků s průběhem Ostwald-de Waeleho modelu.

Je zjevné, že s výjimkou vzorku č. 6, jenž se choval téměř newtonsky ($n \approx 1$), vykazovaly všechny ostatní roztoky nenewtonské chování. Vzorek č. 2 (vysokomolekulární CMC) měl pseudoplastický charakter ($n < 1$), zatímco vzorek č. 3 (nizkomolekulární CMC) a všechny vzorky HEC vykazovaly dilatantní chování ($n > 1$). Hodnoty koeficientu konzistence byly poměrně nízké, zvláště u roztoků HEC, u nichž se pohybovaly v řádu 10^{-4} . To indikuje vhodnost těchto vzorků pro aplikace, kde je vyžadována méně viskózní tekutina, např. při vstříknutí roztoků do pevné matrice (Rheology Tools, 2020). Vyšší koeficient konzistence měly vzorky CMC, zvláště vysokomolekulární vzorek č. 2, jehož hodnota K byla při vyšších koncentracích stanovena v řádu 10^{-1} .

Tabulka 2 Tokové parametry roztoků CMC pro rostoucí smykovou rychlost (fitované Ostwald-de Waeleho modelem)

Tokové parametry	Koncentrace (hm. %)				
	0,50	0,25	0,125	0,0625	0,03125
	Vzorek 2 CMC				
n (-)	0,53	0,63	0,70	0,72	0,75
K (Pa·sⁿ)	$9,94 \times 10^{-1}$	$2,53 \times 10^{-1}$	$7,22 \times 10^{-2}$	$4,61 \times 10^{-2}$	$2,23 \times 10^{-2}$
R²	0,991867	0,99292	0,9963618	0,99379	0,994074
	Vzorek 3 CMC				
n (-)	1,05	1,08	1,10	1,36	1,52
K (Pa·sⁿ)	$5,41 \times 10^{-3}$	$2,91 \times 10^{-3}$	$1,97 \times 10^{-3}$	$4,56 \times 10^{-4}$	$1,90 \times 10^{-4}$
R²	0,995984	0,996114	0,996197	0,99718	0,997614
	Vzorek 6 CMC				
n (-)	0,98	1,02	1,03	1,00	1,05
K (Pa·sⁿ)	$1,76 \times 10^{-2}$	$7,89 \times 10^{-3}$	$4,89 \times 10^{-3}$	$4,31 \times 10^{-3}$	$2,45 \times 10^{-3}$
R²	0,995672	0,995826	0,99589	0,995703	0,995975

Tabulka 3 Tokové parametry roztoků HEC pro rostoucí smykovou rychlost (fitované Ostwald-de Waeleho modelem)

Tokové parametry	Koncentrace (hm. %)				
	0,50	0,25	0,125	0,0625	0,03125
	Vzorek 1 HEC				
n (-)	1,53	1,59	1,58	1,61	1,51
K (Pa·sⁿ)	$1,78 \times 10^{-4}$	$1,17 \times 10^{-4}$	$1,20 \times 10^{-4}$	$9,60 \times 10^{-5}$	$1,50 \times 10^{-4}$
R²	0,9976399	0,997774	0,997734	0,997818	0,99761
	Vzorek 4 HEC				
n (-)	1,07	1,34	1,60	1,46	1,55
K (Pa·sⁿ)	$3,33 \times 10^{-3}$	$4,97 \times 10^{-4}$	$1,16 \times 10^{-4}$	$2,30 \times 10^{-4}$	$1,26 \times 10^{-4}$
R²	0,996083	0,997144	0,9978	0,997475	0,997704
	Vzorek 5 HEC				
n (-)	1,53	1,60	1,59	1,55	1,40
K (Pa·sⁿ)	$1,78 \times 10^{-4}$	$1,11 \times 10^{-4}$	$1,08 \times 10^{-4}$	$1,25 \times 10^{-4}$	$2,87 \times 10^{-4}$
R²	0,997645	0,997799	0,997786	0,997705	0,997316

5.4.1 Hodnocení tokové závislosti viskozity testovaných roztoků

Jak je zjevné ze závislosti dynamické viskozity na smykové rychlosti, roztoky polymerů vykazovaly velmi rozmanité reologické chování.

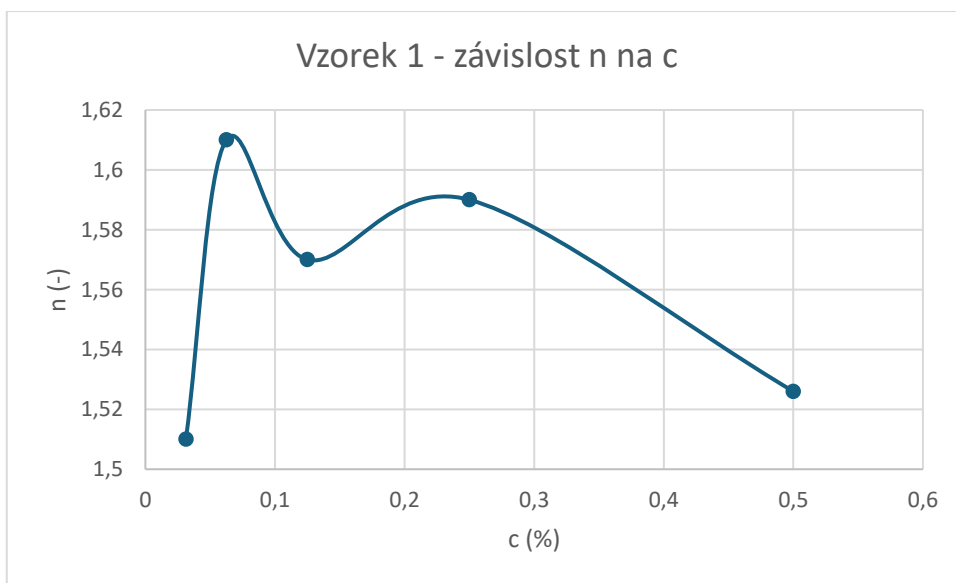
Vzorek 2 CMC byl charakterizován pseudoplastickým chováním, tj. poklesem viskozity s rostoucí smykovou rychlostí v důsledku uspořádání vláken polymeru ve směru proudění. To potvrzují také hodnoty indexu tokového chování ($n < 1$, jak je prezentováno níže), přičemž nejvíce pseudoplastickým byl vzorek 2 o nejvyšší koncentraci CMC (0,5 hm.%). Zde se projevila zřetelná souvislost mezi molekulovou hmotností CMC roztoků a jejich tokovým chováním. Vzorky 3 a 6 o podstatně nižší molekulové hmotnosti než vzorek 2 (viz Tabulka 1) vykazovaly odlišnou závislost η na $\dot{\gamma}$. Vzorek 6 (o mol. hmotnosti 250 000 g/mol) měl při všech testovaných koncentracích přibližně newtonské chování, charakterizované relativně stabilními hodnotami viskozity při smykovém namáhání. Vzorek 3 o nejnižší molekulové hmotnosti (90 000 g/mol) se při vyšších koncentracích (0,50-0,25 hm.%) choval jako téměř newtonská látka, avšak při nižších koncentracích vykazoval dilatantní chování, tedy vzrůst odporu vůči toku (Chandler, 2014). Je tedy zjevné, že pokles molekulové hmotnosti CMC vedl k nárůstu neuspořádanosti struktury, jež se při dostatečném zředění polymeru (při koncentraci 0,125 hm. % a méně) projevovала ne-newtonským chováním roztoku.

Pro vzorky HEC (1, 4 a 5) bylo typické dilatantní chování, kdy s rostoucí smykovou rychlostí vzrůstala viskozita roztoků. U více koncentrovaných roztoků HEC (0,5 hm.%, 0,25 hm.%) se vyšší nárůst viskozity projevil při rychlostech nad 100 s^{-1} , u zředěných roztoků HEC (koncentrace 0,125 hm.% a nižší) již při rychlostech pod 100 s^{-1} . S klesající koncentrací HEC byl přitom vyšší nárůst viskozity pozorován při stále nižších smykových rychlostech. Zvláštní případ představoval vzorek 4 HEC, který při nejvyšší koncentraci (0,5 hm.%) vykazoval téměř newtonské chování, tj. nepatrnou změnu viskozity v závislosti na aplikované smykové rychlosti (jak dokazují i hodnoty tokových parametrů). Tato skutečnost by mohla být vysvětlena polyelektrolytickým jevem, kdy při vyšší koncentraci polymeru systém vodíkových můstků a intramolekulárních odpudivých sil (Kupská a kol., 2014) umožnil strukturní uspořádání vedoucí k relativně laminárnímu toku roztoku. Důležitou roli zde patrně hrála také molekulová hmotnost daného polymeru a stupeň substituce, tj. počet substitučních jednotek o specifickém náboji navázaných na jednotku polymeru. Při narůstajícím zředění roztoku (vzorek 4 o koncentraci 0,25 hm.% a nižší) se již zřetelně

projevovalo dilatantní chování (redukce polyelektrolytického efektu), struktura roztoků tedy byla méně usměrněná vůči toku a hodnota viskozity se smykovou rychlostí více narůstala.

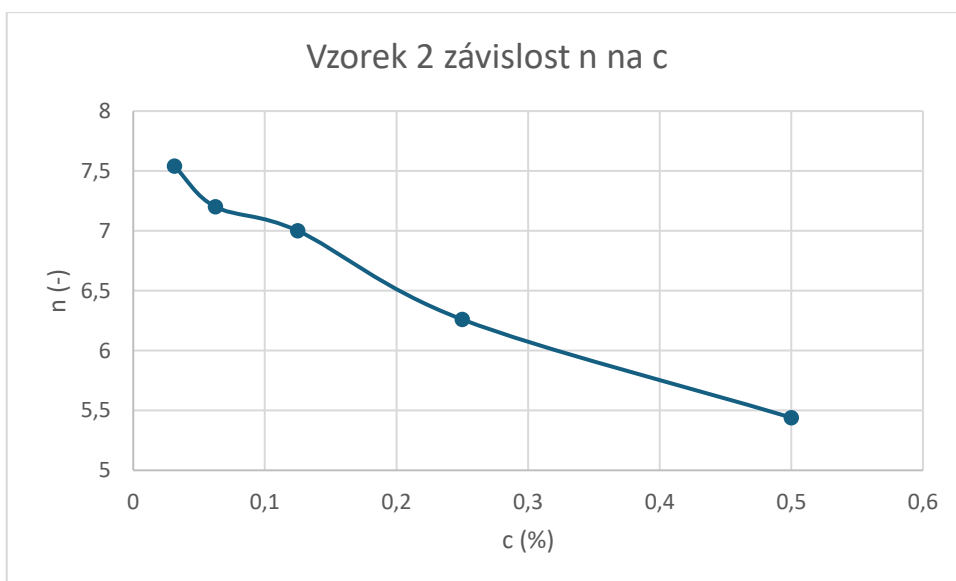
5.5 Závislost indexu tokového chování na koncentraci

5.5.1 Vzorek 1



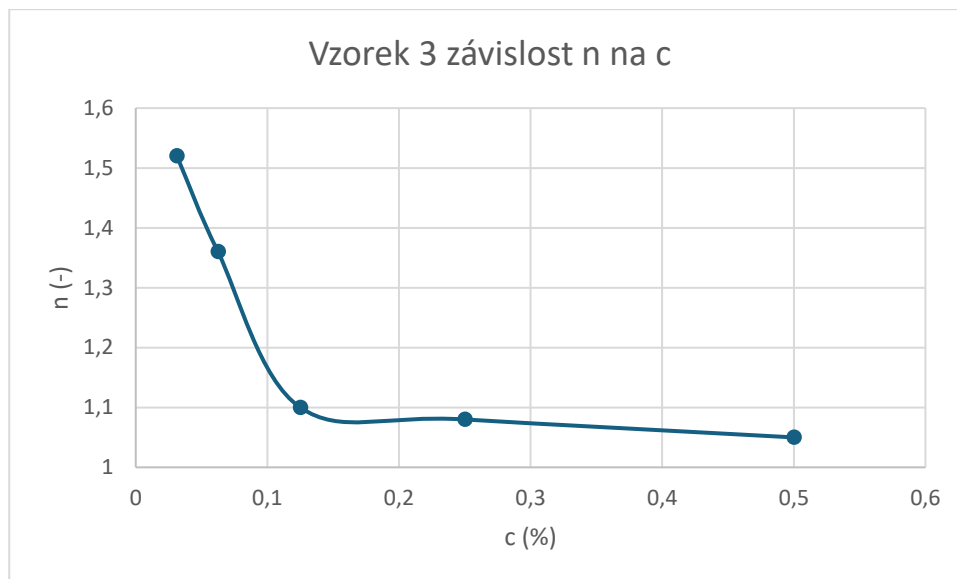
Obrázek 27 Vzorek 1 závislost na koncentraci

5.5.2 Vzorek 2



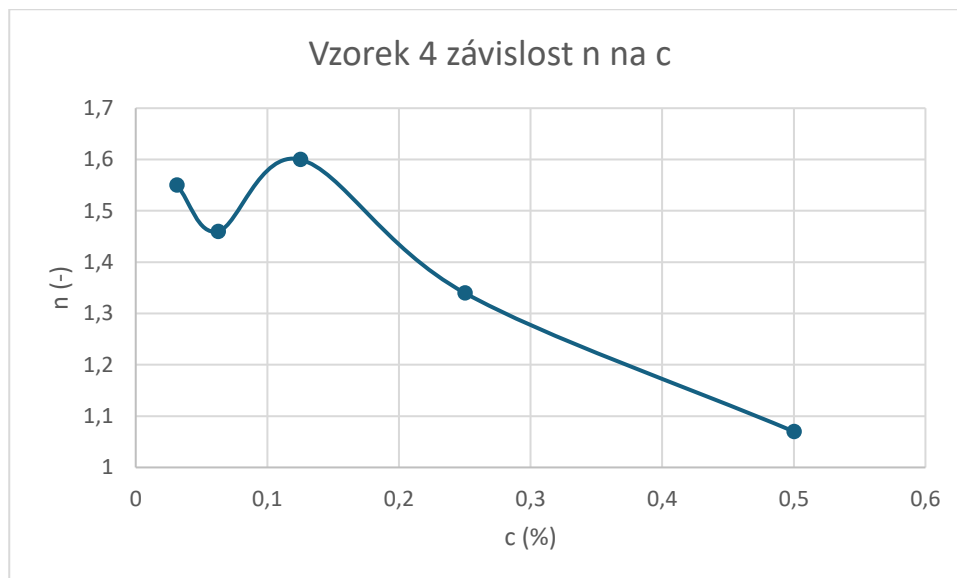
Obrázek 28 Vzorek 2 závislost n na koncentraci

5.5.3 Vzorek 3



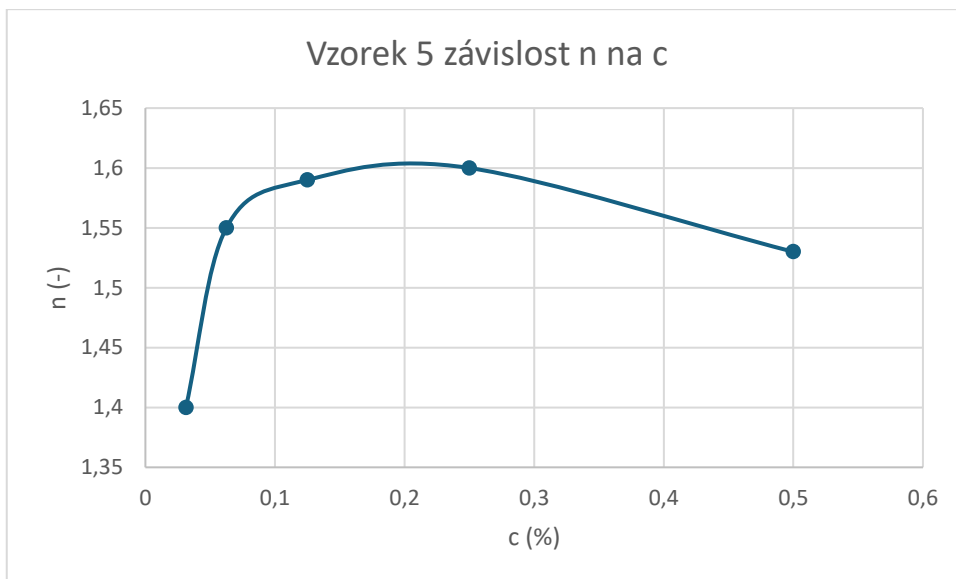
Obrázek 29 Vzorek 3 závislost n na koncentraci

5.5.4 Vzorek 4



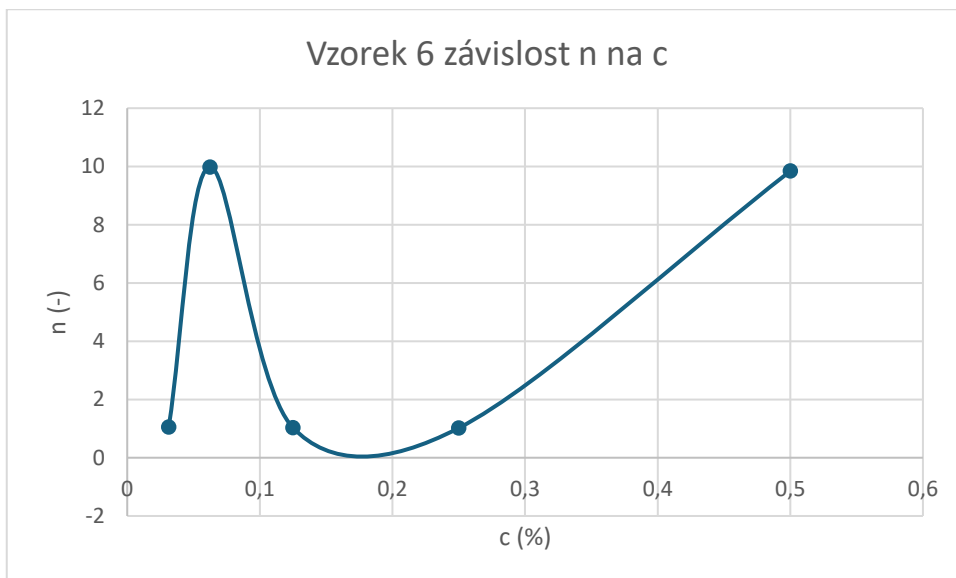
Obrázek 30 Vzorek 4 závislost na koncentraci

5.5.5 Vzorek 5



Obrázek 31 Vzorek 5 závislost n na koncentraci

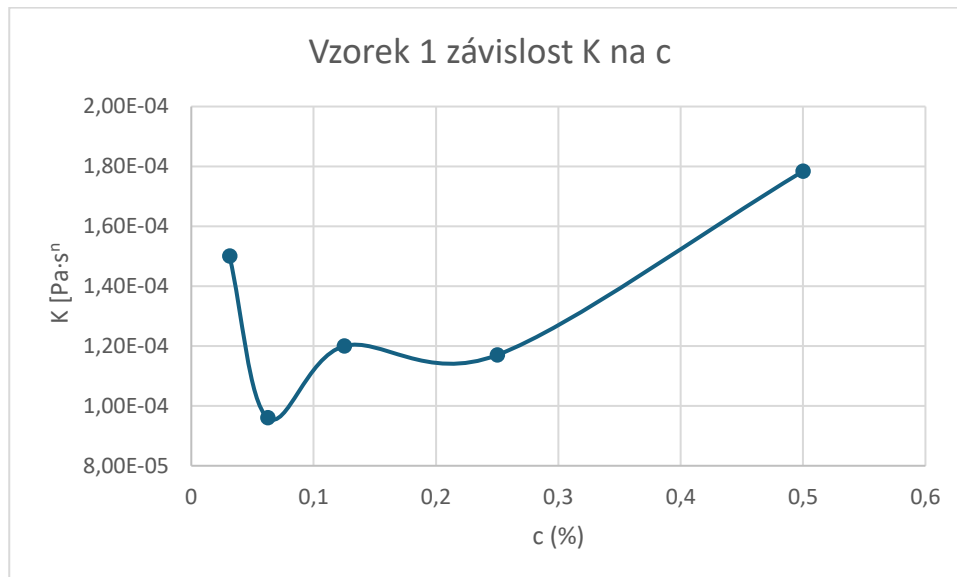
5.5.6 Vzorek 6



Obrázek 32 Vzorek 6 závislost n na koncentraci

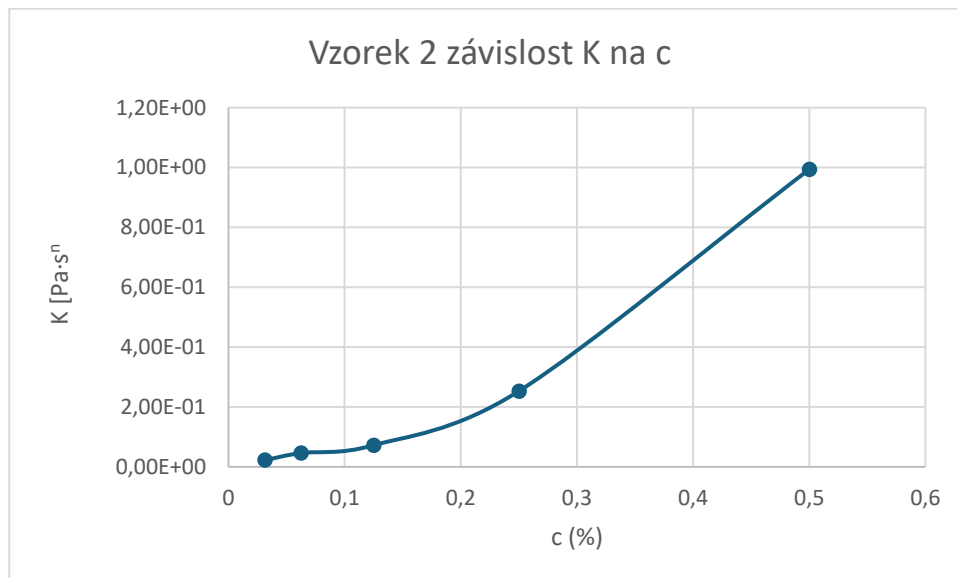
5.6 Závislost koeficientu konzistence na koncentraci

5.6.1 Vzorek 1



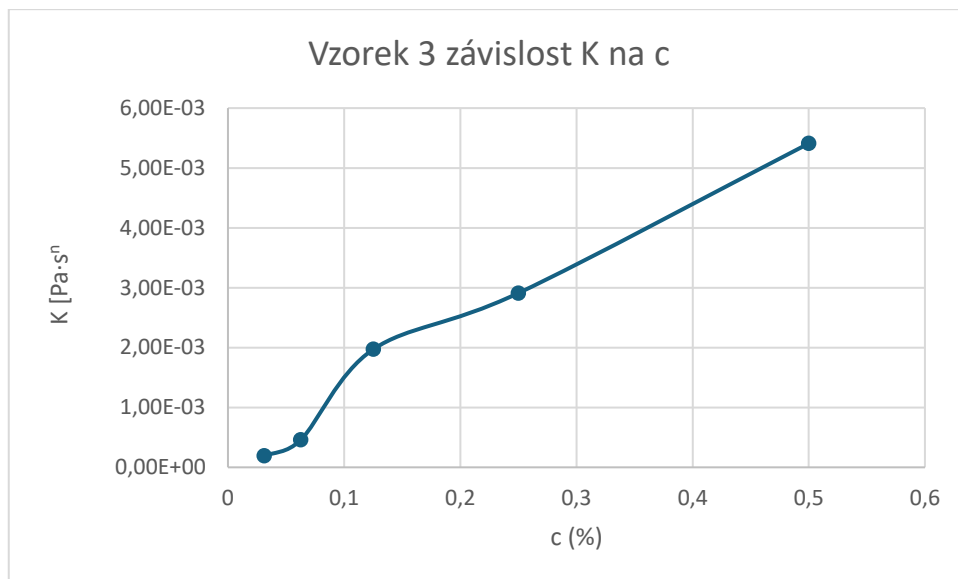
Obrázek 33 Vzorek 1 závislost K na koncentraci

5.6.2 Vzorek 2



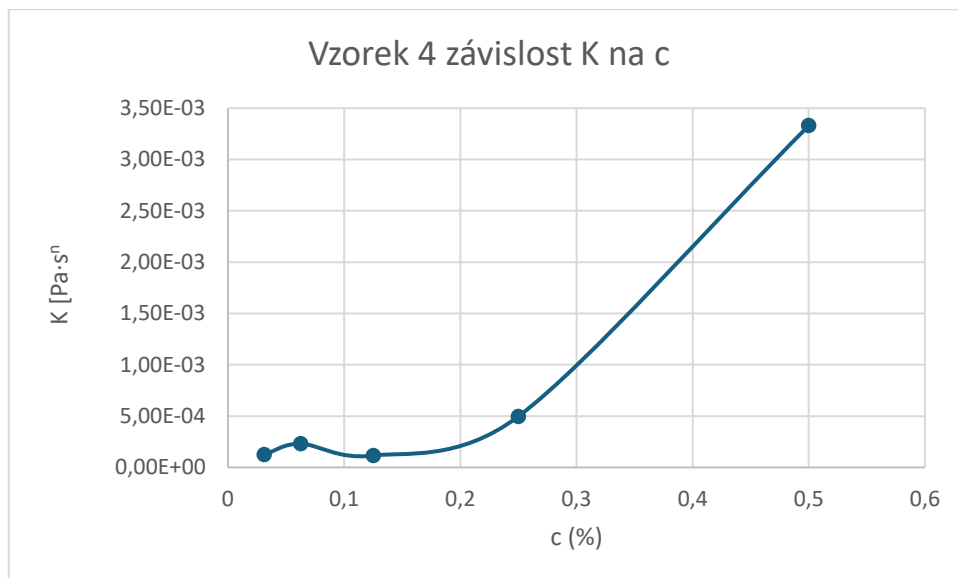
Obrázek 34 Vzorek 2 závislost K na koncentraci

5.6.3 Vzorek 3



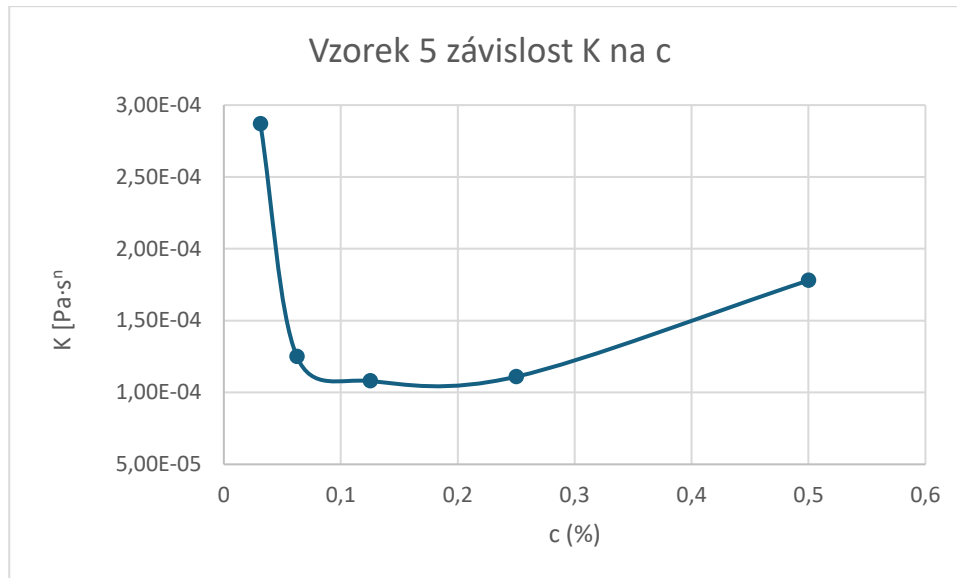
Obrázek 35 Vzorek K na koncentraci

5.6.4 Vzorek 4



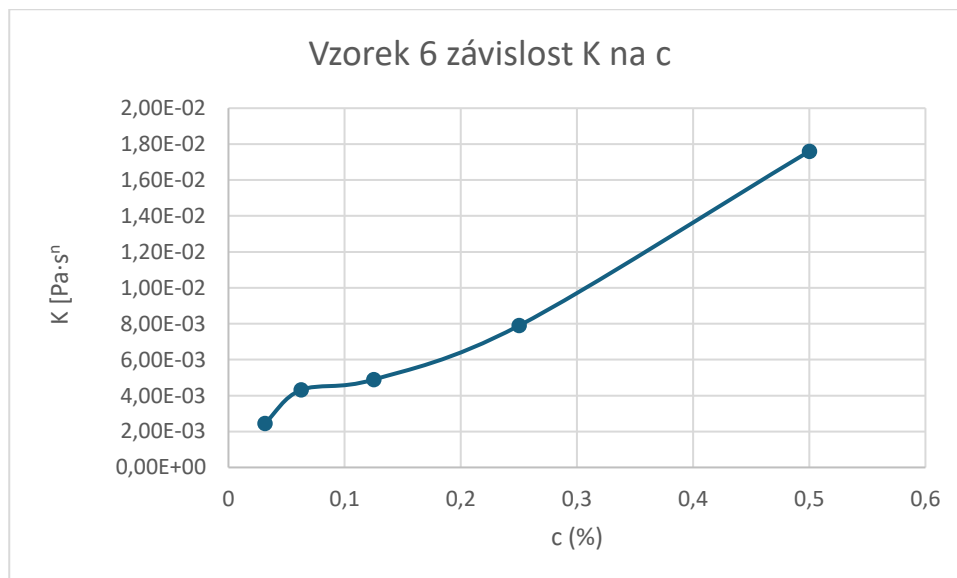
Obrázek 36 Vzorek 4 závislost K na koncentraci

5.6.5 Vzorek 5



Obrázek 37 Vzorek 5 závislost K na koncentraci

5.6.6 Vzorek 6



Obrázek 38 Vzorek 6 závislost K na koncentraci

ZÁVĚR

Diplomová práce byla zaměřena na výzkum reologických vlastností a měření tokových křivek vybraných polysacharidů. Byly vybrány dva vzorky polysacharidů CMC (karboxymethylcelulosa) a HEC (hydroxyethylcelulosa). Vzorky vodných roztoků CMC a HEC byly změřeny na rotačním viskozimetru při různých hm.% koncentracích (0,50%, 0,125%, 0,25%, 0,0625% a 0,03125%) za laboratorní teploty ($25 \pm 0,1$) °C.

Byly sestaveny tokové křivky pro všechny zkoumané roztoky. Naměřená data byla fitována pomocí Ostwald-de Waeleho modelu. Bylo zjištěno, že reologické chování testovaných vzorků má převládající ne-newtonský charakter, i když se vzorky lišily typem polymeru a molární hmotností.

U roztoků HEC bylo při nižších koncentracích pozorováno hysterezní tokové chování, projevující se mírnou thixotropií, tj. poklesem viskozity v čase. Vzorek 1 HEC o molární hmotnosti 720 000 g/mol měl vyšší viskozitu a výrazné dilatantní chování. Vzorek 5 HEC s molární hmotností 90 000 g/mol měl naopak nejnižší viskozitu, přičemž vykazoval také dilatantní chování. Specifické tokové chování poskytl vysokomolekulární vzorek CMC č. 2 (700 000 g/mol), který měl (na rozdíl od vzorků HEC a CMC o nižší molekulové hmotnosti) pseudoplastický charakter. Vzorek CMC č. 6 s molární hmotností 250 000 g/mol vykazoval téměř newtonské chování a byl prakticky bez hystereze, což poukazuje na jeho vysokou strukturální stabilitu při smykovém namáhání.

Z výsledků reologických analýz vyplývá, že roztoky polymerů byly charakterizovány odlišným tokovým chováním v závislosti na typu polymeru, jeho molekulové hmotnosti a koncentraci. U vzorků CMC bylo pozorováno rozličné reologické chování, přičemž vyšší molekulová hmotnost a koncentrace se projevovaly poklesem viskozity se zvyšující se smykovou rychlostí (vzorek 2). Naopak roztoky HEC se chovaly dilatantně s rostoucí viskozitou při vyšším smykovém zatížení, kdy koncentrace polymeru měla výrazný vliv na intenzitu tohoto jevu. Specifické výjimky, jako téměř newtonské chování některých roztoků (pozorované u vzorku 6 CMC a u 0,5% vzorku 4 HEC, mol. hmotnost 250 000 g/mol), lze vysvětlit stabilnějším strukturním uspořádáním polymerních řetězců. Celkově bylo potvrzeno, že molekulová hmotnost a koncentrace polymeru zásadně ovlivňují reologické vlastnosti roztoků.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

AHAMED, M. I., BODDULA, R. & ALTALHI, T. (2021). Polysaccharides: properties and applications. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 784 p. ISBN 978-1-119-71140-7.

Anton Paar (n.d.) How to measure viscosity [online] Dostupné z: <https://wiki.anton-paar.com/en/how-to-measure-viscosity/>

BARNES, H.A. (1989). Shear-thickening (“Dilatancy”) in suspensions of nonaggregating solid particles dispersed in Newtonian liquids. *Journal of Rheology*, 33(2), pp. 329–366.

BARNES, H.A. (1997). Thixotropy: a review. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 70(1–2), pp.1–33.

BARTOVSKÁ, L. & ŠIŠKOVÁ, M. (2010) Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav. Vyd. 6., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT. ISBN 9788070807453.

BENCHABANE, A. & BEKKOUR, K. (2008). Rheological properties of carboxymethyl cellulose (CMC) solutions. *Colloid and Polymer Science*, 286, pp. 1173–1180.

COSTA, E.M., Silva, S., Pereira, C.F., Ribeiro, A.B., Casanova, F., Freixo, R., Pintado, M. & Ramos, Ó.L. (2023). Carboxymethyl Cellulose as a Food Emulsifier: Are Its Days Numbered?, *Polymers*, 15(10), pp. 2408.

ERGUN, R., GUO, J. & HUEBNER-KEESE, B. (2015). Cellulose. In: *Encyclopedia of Food and Health*. 1st ed. Oxford: Academic Press, pp. 694-702. ISBN. 978-0-12-384953-3.

EUR-Lex (2002). Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 178/2002 o obecných zásadách a požadavcích potravinového práva [online]. [cit. 2025-03-30]. EUR-Lex. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2002/178/oj>

EUR-Lex (2011). Nařízení Komise (EU) č. 1130/2011, kterým se mění nařízení (ES) č. 1333/2008 Evropského parlamentu a Rady, pokud jde o seznam schválených potravinářských přídatných látek [online]. [cit. 2025-03-30]. EUR-Lex. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2011/1130/oj>

EUR-Lex (2012). Nařízení Komise (EU) č. 231/2012, kterým se stanoví specifikace pro potravinářské přídatné látky [online]. [cit. 2025-03-30]. EUR-Lex. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2012/231/oj>

EUR-Lex (2024). Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1333/2008 o potravinářských přídatných látkách [online]. [cit. 2025-03-30]. EUR-Lex. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2008/1333/2024-06-02/eng>

FERRY, J.D. (1980) Viscoelastic Properties of Polymers. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 662 p. ISBN 0-471-04894-1.

FONSÊCA, J. H. L. & D'ÁVILA, M. A. (2021). Rheological behavior of carboxymethylcellulose and cellulose nanocrystal aqueous dispersions. *Rheologica Acta*, 60, pp. 497–509.

FRIGAARD, I.A., PASO, K.G. & de SOUZA MENDES, P.R. (2017). Bingham's model in the oil and gas industry. *Rheologica Acta*, 56, pp. 259–282.

HASTUTI, N., HERAWATI, H., ERIS, F. R., KUSNANDAR, F., AGUSTINISARI, I., FETRIYUNA, F., KURNIASARI, I., BACHTIAR, M., PUTRA, B. U. & RAZI, M. A. (2024). Facile Synthesis of Carboxymethyl Cellulose (CMC) from Agricultural Residues. *Cellulose Chemistry and Technology*, 58(5-6), pp. 455-466.

HOLEČEK, O., NISTOR, A. & KROUPA, M. Reologické chování tekutin – stanovení reogramů: Laboratoř přípravy nano a mikromateriálů [online]. [cit. 2024-12-30]. Dostupné z : <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/0047~~C3KODwtRSE3JLAEA.pdf?redirected>

HOUŠKA, M. (2009). Reologické vlastnosti a textura potravin: Výzkumný útvar potravinářský. Praha.

CHANDLER, H. D. (2014). An activation energy approach to analysing non-Newtonian slurry viscosities with application to a suspension of starch in a carboxymethylcellulose solution. *Powder Technology*, 268, pp. 368-372.

CHHABRA, R.P. & RICHARDSON, J.F. (2008). Non-Newtonian Flow and Applied Rheology: Engineering Applications. 2nd ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 518 p. ISBN 978-0-7506-8532-0.

IMESON, A. (2009). Food Stabilisers, Thickeners and Gelling Agents. Wiley-Blackwell, 368 p. ISBN 978-1-405-13267-1.

JANALÍK, J. Viskozita tekutin a její měření [online]. [cit. 2024-12-22]. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava. Dostupné z: <https://docplayer.cz/14903740-Viskozita-tekutin-a-jeji-mereni.html>

KLUNKLIN, W., JANTANASAKULWONG, K., PHIMOLSIRIPOL, Y., LEKSAWASDI, N., SEESURIYACHAN, P., CHAIYASO, T., INSOMPHUN, C., PHONGTHAI, S., JANTRAWUT, P., SOMMANO, S. R., PUNYODOM, W., REUNGSANG, A., NGO, T.

M. P. & RACHTANAPUN, P. (2021). Synthesis, Characterization, and Application of Carboxymethyl Cellulose from Asparagus Stalk End. *Polymers*, 13(1), pp. 81.

KOSÁR, P. (2011). Reologie v technologii anorganických pojiv. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Dostupné z: <https://dspace.vut.cz/items/86308f3e-4946-49bd-b185-25336be53614>

KUMAR, V. J., DANTULURI, A. K., LIU, Y., & DURIG, T. (2023). Hydroxyethylcellulose as a versatile viscosity modifier in the development of sugar-free, elegant oral liquid formulations. *International Journal of Current Research in Chemistry and Pharmaceutical Sciences*, 10(4), pp. 1-23.

KUPSKÁ, I., LAPČÍK, L., LAPČÍKOVÁ, B., ŽÁKOVÁ, K. & JUŘÍKOVÁ, J. (2014). The viscometric behaviour of sodium hyaluronate in aqueous and KCl solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 454, pp. 32-37.

MACOSKO, C. W. (1996). *Rheology: Principles, Measurements, and Applications*. Springer-Verlag, New York, 576 p. ISBN 978-0-471-18575-8.

NBCHAO (2025). Working Principle, Classification and Application of Capillary Viscometer [online]. [cit. 2025-03-30]. Dostupné z: <https://en1.nbchao.com/k/14058/>

NOVÁK, J a kol. (2011). Fyzikální chemie: Bakalářský a magisterský kurz [online]. [cit. 2024-12-30]. VŠCHT Praha. Dostupné z: <https://www.yumpu.com/xx/document/read/43608822/fyzikalni-chemie-vysokaskola-chemicko-technologicka-v-praze>

Reologie: Univerzita Tomáše Bati - Fakulta technologická [online]. [cit. 2024-12-29]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_03.pdf

Reologie: Ústav chemických procesů AV ČR [online]. [cit. 2024-12-21]. Dostupné z: http://intranet.icpf.cas.cz/cs/system/files/users/public/bendova_8/letak_reologie.pdf

Rheology Tools (2020). Power Law Fluid Modeling (VROC initium APP 44). [online]. [cit. 2025-05-05]. RheoSense. Dostupné z: https://www.rheosense.com/hubfs/Application_Notes/VROC%20initium%20APP%2044%20%2811-2020%29%20Power%20Law%20Tutorial.pdf?hsLang=en

RheoSense. (n.d.). Viscosity of Newtonian and Non-Newtonian Fluids [online]. [cit. 2025-03-30]. Dostupné z: <https://www.rheosense.com/applications/viscosity/newtonian-non-newtonian>

Rodrigues, R. (2024). The Viscometer and Its Role in the Food and Beverage Industry [online]. [cit. 2025-03-30]. Technology Networks Applied Sciences. Dostupné z: <https://www.technologynetworks.com/applied-sciences/articles/the-viscometer-and-its-role-in-the-food-and-beverage-industry-364302>

SigmaPlot [online]. [cit. 2025-03-30]. Dostupné z: <https://grafiti.com/sigmaplot-detail/>. [cit. 2025-04-23]

STEFFE, J.F. (1996). Rheological Methods in Food Process Engineering. 2nd ed. East Lansing: Freeman Press, 418 p. ISBN 9780963203618.

TOHAMY, H. A. S., EL-SAKHAWY, M., EL-MASRY, H. M., SALEH, I. A. & ABDELMOHSEN, M. M. (2022). Preparation of hydroxyethyl cellulose/mangiferin edible films and their antimicrobial properties. BMC Chemistry, 16, pp. 113.

WALSTRA, P. (2003). Physical Chemistry of Foods. New York: Marcel Dekker, 873 p. ISBN 9780824793555 - 807.

WANG, L. (2004). Measurement of Rheological Properties of Fluids Using Capillary Rheometry. Journal of Rheology, 48(4), pp. 587-600.

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/>

ZOU, P., YAO, J., CUI, Y.-N., ZHAO, T., CHE, J., YANG, M., LI, Z. & GAO, C. (2022). Advances in Cellulose-Based Hydrogels for Biomedical Engineering: A Review Summary. Gels, 8(6), pp. 364.

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 – schéma ne-newtonských kapalin.....	16
Obrázek 2 Časový průběh viskozity tixotropního systému (Bartovská, 2010)	19
Obrázek 3 Tokové křivky pro tixotropní a reopektický systém ve srovnání s newtonskou kapalinou (Bartovská, 2010).....	19
Obrázek 4 Vyjádření viskozity disperzních systémů (Bartovská, 2010).....	20
Obrázek 5 τ pro rostoucí smykovou rychlost pro vzorek 1 všech koncentrací.....	35
Obrázek 6 τ pro klesající smykovou rychlost pro vzorek 1 všech koncentrací	36
Obrázek 7 τ pro rostoucí smykovou rychlost pro vzorek 2 všech koncentrací.....	37
Obrázek 8 τ pro klesající smykovou rychlost pro vzorek 2 všech koncentrací	38
Obrázek 9 τ pro rostoucí smykovou rychlost pro vzorek 3 všech koncentrací.....	39
Obrázek 10 τ pro klesající smykovou rychlost pro vzorek 3 všech koncentrací	40
Obrázek 11 τ pro rostoucí smykovou rychlost pro vzorek 4 všech koncentrací.....	41
Obrázek 12 τ pro klesající smykovou rychlost pro vzorek 4 všech koncentrací	42
Obrázek 13 τ pro rostoucí smykovou rychlost pro vzorek 5 všech koncentrací.....	43
Obrázek 14 τ pro klesající smykovou rychlost pro vzorek 5 všech koncentrací	44
Obrázek 15 τ pro rostoucí smykovou rychlost pro vzorek 6 všech koncentrací.....	45
Obrázek 16 τ pro klesající smykovou rychlost pro vzorek 6 všech koncentrací	46
Obrázek 28 Vzorek 1 0.03125% - závislost η na $\dot{\gamma}$	55
Obrázek 30 Vzorek 2 0.03125% - závislost η na $\dot{\gamma}$	56
Obrázek 31 Vzorek 3 0.50% - závislost η na $\dot{\gamma}$	57
Obrázek 32 Vzorek 1 0.03125% - závislost η na $\dot{\gamma}$	57
Obrázek 33 Vzorek 4 0.50% - závislost η na $\dot{\gamma}$	58
Obrázek 34 Vzorek 4 0.03125% - závislost η na $\dot{\gamma}$	58
Obrázek 35 Vzorek 5 0.50% - závislost η na $\dot{\gamma}$	59
Obrázek 36 Vzorek 1 0.03125% - závislost η na $\dot{\gamma}$	59

Obrázek 37 Vzorek 6 0.50% - závislost η na γ	60
Obrázek 38 Vzorek 1 0.03125% - závislost η na γ	60
Obrázek 39 Vzorek 1 závislost na koncentraci	65
Obrázek 40 Vzorek 2 závislost n na koncentraci	65
Obrázek 41 Vzorek 3 závislost n na koncentraci	66
Obrázek 42 Vzorek 4 závislost na koncentraci	66
Obrázek 43 Vzorek 5 závislost n na koncentraci	67
Obrázek 44 Vzorek 6 závislost n na koncentraci	67
Obrázek 45 Vzorek 1 závislost K na koncentraci	68
Obrázek 46 Vzorek 2 závislost K na koncentraci	68
Obrázek 47 Vzorek K na koncentraci	69
Obrázek 48 Vzorek 4 závislost K na koncentraci	69
Obrázek 49 Vzorek 5 závislost K na koncentraci	70
Obrázek 50 Vzorek 6 závislost K na koncentraci	70

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Měřené vzorky	31
Tabulka 2 Tokové parametry roztoků CMC pro rostoucí smykovou rychlost (fitované Ostwald-de Waeleho modelem).....	62
Tabulka 3 Tokové parametry roztoků HEC pro rostoucí smykovou rychlost (fitované Ostwald-de Waeleho modelem).....	63

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

CD	Konstantní deformace (Constant deformation)
CMC	Karboxymethylcelulosa (Carboxymethylcellulose)
CR	Konstantní smykové napětí (Constant shear stress)
CS	Konstantní smyková rychlost (Constant shear rate)
HEC	Hydroxyethylcelulosa (Hydroxyethylcellulose)
τ	smykové napětí
$\dot{\gamma}$	smyková rychlost
η	dynamická viskozita
K	koeficient konzistence
n	index toku
hm. %	hmotnostní procenta

