VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ – TECHNOLOGICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA
FAKULTA MATERIÁLOVĚ – TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA CHEMIE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Vliv povrchově aktivních látek na stabilitu emulzí

Effect of surface active agents on stability of emulsions

Autor práce: Kateřina Dočkalová

Vedoucí práce: doc.Ing. Marek Večeř, Ph.D.

2019

VŠB - Technická univerzita Ostrava
Fakulta materiálově-technologická
Katedra chemie

Zadání bakalářské práce

Student: **Kateřina Dočkalová**

Studijní program: B3909 Procesní inženýrství

Studijní obor: 3909R014 Procesní inženýrství a metody kontroly kvality

Téma: Vliv povrchově aktivních látek na stabilitu emulzí
Effect of surface active agents on stability of emulsions

Jazyk vypracování: čeština

Zásady pro vypracování:

Stručný abstrakt práce
Povrchově aktivní látky hrají důležitou roli při stabilizaci disperzí obsahující kapalnou fázi. Emulze typu voda-olej nebo olej-voda budou připravovány v mikrofluidním zařízení vyrobeném pomocí 3D technologie FDM.
Tato práce bude zaměřena na experimentální stanovení optimální koncentrace povrchově aktivních látek jak ve vodné tak v olejové fázi, která zaručí maximální stabilitu připravovaných disperzí. Bude měřeno povrchové napětí (kapalina - plyn) a mezifázové napětí (kapalina - kapalina) pro koncentrační řady sady povrchově aktivních látek, které se liší hydrofilně-lipofilní rovnováhou. U připravených roztoků bude také experimentálně stanovena jejich hustota. Následně bude připraven zásobní roztok s optimální koncentrací povrchově aktivních látek a tento bude testován při reálném provozu na 3D tištěném generátoru kapek. K testování budou preferenčně využity vizualizační metody vedoucí ke zpracování obrazové informace. V rámci této práce nabyde student praktické zkušenosti s měřením povrchového a mezifázového napětí kapalin a s přípravou disperzí voda-olej a olej-voda na 3D tištěných čipech.

Zásady pro vypracování
1. Literární rešerše na téma povrchově aktivní látky, metody měření povrchového napětí, hydrofilní-lipofilní rovnováha. Seznámení se se základními experimentálními technikami charakterizace vlastností kapalin.
2. Praktické seznámení s měřením povrchového napětí a hustoty na tenziometru.
3. Experimentální práce
3.1. Příprava koncentračních řad povrchově aktivních látek ve vodě a v oleji.
3.2. Stanovení povrchového napětí roztoků a jejich hustoty
3.3. Stanovení mezifázového napětí olej-voda, voda-olej
3.4. Provedení vizualizačního experimentu pro optimální koncentraci povrchově aktivní látky.
3.5. Vyhodnocení a interpretace experimentálních výsledků z pohledu fyzikálních, povrchových a objemových vlastností kapalin a kvality.
4. Zpracování výsledků do publikovatelné podoby.

Seznam doporučené odborné literatury:

1. Atkins, P., de Paula, J., Keeler, J., Atkin's physical chemistry 11th ed. Oxford University Press 2018. ISBN: 9780198769866.
2. Blažej A. a kol., Tenzidy. SNTL Alfa. 1977.

3. Wilkes, J.O., Fluid mechanics for chemical engineers with Microfluidics and CFD. 2nd ed. Prentice-Hall international series in the physical and chemical engineering sciences. 2006, Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall Professional Technical Reference. xvii, 755 p.
4. Day, Ph.., Manz, A., Zhang Y., Microdroplet Technology: Principles and emerging applications in biology and chemistry. Springer, New York. 2012 ISBN 978-1-4614-3264-7.
5. Původní časopisecká sdělení dle vlastní literární rešerše

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Marek Večeř, Ph.D.**

Datum zadání: 30.11.2018

Datum odevzdání: 30.04.2019

VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ - TECHNICKÁ UNIVERZITA Fakulta materiálově-technologická 1 OSTRAVA

prof. Ing. Petr Praus, Ph.D.
vedoucí katedry

prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
děkanka fakulty

Zásady pro vypracování bakalářské práce

I.

Bakalářskou prací (dále jen BP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

II.

Uspořádání bakalářské práce:

1. Titulní list
2. Originál zadání BP
3. Zásady pro vypracování BP
4. Prohlášení + místopřísežné prohlášení
5. Prohlášení zástupce spolupracující právnické nebo fyzické osoby
6. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky
7. Obsah BP
8. Textová část BP
9. Seznam použité literatury
10. Přílohy

ad 1) Titulní list je koncipován podle požadavků příslušné oborové katedry.

ad 2) Originál zadání BP obdrží student na oborové katedře.

ad 3) Tyto „Zásady pro vypracování bakalářské práce" následují za originálem zadání BP.

ad 4) Prohlášení + místopřísežné prohlášení napsané na zvláštním listu a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání BP.

ad 5) V případě, že BP vychází ze spolupráce s jinými právnickými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnické nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním BP.

ad 6) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listu česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.

ad 7) Obsah BP se uvádí na zvláštním listu. Zahrnuje názvy všech číslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části BP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 8) Textová část BP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním BP;
- Vlastní rozpracování BP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků BP z hlediska stanoveného zadání.

BP bude zpracována v rozsahu min. 25 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury).

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého neleskléhо papíru formátu A4 při respektování následující doporučené úpravy - písmo Times New Roman 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 10).

Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. Matematické vzorce musí být číslovány (v kulatých závorkách). U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury. Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

ad 9) BP bude obsahovat alespoň 10 literárních odkazů, z toho nejméně 3 v některém ze světových jazyků. Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690. Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu BP.

ad 10) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části, např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

III.

Bakalářskou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahoře: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*

Fakulta materiálově - technologická

Katedra . . . . . .

uprostřed: *BAKALÁŘSKÁ PRÁCE*

dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě. Po vložení BP do IS EDISON bude provedena její kontrola na plagiátorství.

IV.

Nesplnění výše uvedených zásad pro vypracování bakalářské práce může být důvodem nepřijetí práce k obhajobě. O nepřijetí práce k obhajobě rozhoduje v tomto případě garant příslušného studijního oboru. Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem bakalářského studia Fakulty materiálově – technologické, Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2018/2019.

Ostrava 12. 11. 2018

Prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
Děkanka Fakulty materiálově – technologické
VŠB-TU Ostrava

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- jsem byl(a) seznámen(a) s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. – autorský zákon, zejména §35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 – školní dílo);

- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB – TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§35 odst. 3);

- souhlasím s tím, že bakalářská práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB – TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o bakalářské práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;

- bylo sjednáno, že s VŠB – TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;

- bylo sjednáno, že užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB – TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB – TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);

- beru na vědomí, že odevzdáním své bakalářské práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci vypracoval(a) samostatně.

V Ostravě 30.4.2019

Kateřina Dočkalová

podpis (jméno a příjmení studenta)

Abstrakt

Tato bakalářská práce je zaměřena na zkoumání vlivu sady povrchově aktivních látek na stabilitu emulzí. Byly použity tyto povrchově aktivní látky: oleát sodný, terc-butylalkohol, laurylsíran sodný, polyetylen polypropylen glykol, propylenglykol monostearát a kyselina olejová.

Experimentální část popisuje přípravu roztoků pro měření povrchového a mezifázového napětí. Pro roztok vybrané povrchově aktivní látky byl také proveden experiment na 3D tištěném generátoru kapek.

Výsledkem této práce jsou koncentrační závislosti jednotlivých povrchově aktivních látek s určením optimální koncentrace povrchově aktivních látek jak ve vodné, tak v olejové fázi. Výsledkem experimentu na generátoru kapek jsou obrazové informace zpracované jako závislosti bezrozměrných veličin.

Klíčová slova:

Povrchově aktivní látky; tenzidy; povrchové napětí; mezifázové napětí; metody měření povrchového a mezifázového napětí; kritická micelární koncentrace; emulze, disperze V/O; disperze O/V; emulgátor; vícefázové proudění; mikrofluidní zařízení; generátor kapek.

Abstract

This bachelor thesis is focused on the influence of several surface active agents on emulsion stability. The following surfactants were used: sodium oleate, tert-butanol, sodium dodecyl sulfate, polyethylene – polypropylene glycol, propylene glycol monostearate and oleic acid.

The preparation of solutions for measurement of surface and interfacial tension is described in the experimental part. For a single surfactant solution was realized an experiment on a 3D-printed droplet generator.

The result is concentration dependencies of the individual surfactants. Then, optimal concentrations of surfactants were determined in both aqueous and oil phases.

Key words:

Surface active agents; surfactant; surface tension; interfacial tension; methods for measuring surface and interfacial tension; critical micelle concentration; emulsions; dispersion W/O; dispersion O/W; emulsifier; multiphase flow; microfluidic device; droplet generator.

Poděkování

Tímto bych ráda poděkovala vedoucímu bakalářské práce doc.Ing. Marku Večeřovi, Ph.D. za jeho rady a věcné připomínky. Také bych chtěla poděkovat rodině a partnerovi za velkou pomoc a podporu.

OBSAH

1 Úvod 1
2 Teoretická část 2
2.1 Povrchově aktivní látky 2
2.1.1 Koloidní povrchově aktivní látky 3
2.1.2 Kritická micelární koncentrace 4
2.2 Povrchové napětí 5
2.2.1 Metody měření povrchového napětí 8
2.3 Mezifázové napětí 9
2.4 Emulze 11
2.5 Generátory kapek 14
2.5.1 Numerické metody 15
2.5.2 Důležité bezrozměrné veličiny 15
2.5.3 Generování kapek v mikrofluidních zařízeních 17
3 Experimentální část 20
3.1 Materiály 20
3.2 Příprava měření 21
3.3 Příprava roztoků 21
3.4 Metoda měření povrchového a mezifázového napětí 22
3.5 Popis aparatury generátoru kapek 23
3.6 Podmínky modelového experimentu na generátoru kapek 24
4 Výsledky a diskuze 26
4.1 Koncentrační závislosti povrchového a mezifázového napětí 26
4.2 Model pro funkční popis závislosti 31
5 Závěr 34
6 Seznam použité literatury 35
7 Seznam obrázků 37
8 Seznam tabulek 37
9 Seznam grafů 38

1 Úvod

Povrchově aktivní látky mají vliv na stabilitu emulzí, používají se jako stabilizátory. Sestávají ze dvou částí, a to uhlovodíkového řetězce a polární skupiny. Každá povrchově aktivní látka má specifické vlastnosti. Jejich hlavní vlastností je působení na mezifázové rozhraní a snižování povrchového / mezifázového napětí. Z toho plyne, že povrchové / mezifázové napětí je závislé na koncentraci povrchově aktivní látky. Další vlastností je rozpustnost, některé jsou rozpustné ve vodě, jiné v organických rozpouštědlech například v oleji. Rozpustnost povrchově aktivní látky pak určuje, zda se vytvoří emulze vody v oleji, nebo naopak emulze oleje ve vodě. Koncentrační závislosti povrchově aktivních látek nemají vždy stejný průběh, mohou se lišit právě podle zvolené látky.

Povrchově aktivní látky mají výborné mycí a pěnící účinky. Využívají se především na výrobu saponátů, mýdel, šamponů, zubních past ale také v potravinářství.

Cílem této práce je naměřit povrchové a mezifázové napětí sady šesti povrchově aktivních látek. Měření bude provedeno metodou kroužku na tenziometru značky KRÜSS K100. Pro každou povrchově aktivní látku by měla být sestrojena koncentrační závislost. Z té se určí optimální koncentrace, která zajistí maximální stabilitu emulzí. Dalším cílem je provést experiment na 3D tištěném generátoru kapek pro jednu vybranou povrchově aktivní látku a výsledky zpracovat pomocí obrazové analýzy do závislostí bezrozměrných veličin.

2 Teoretická část

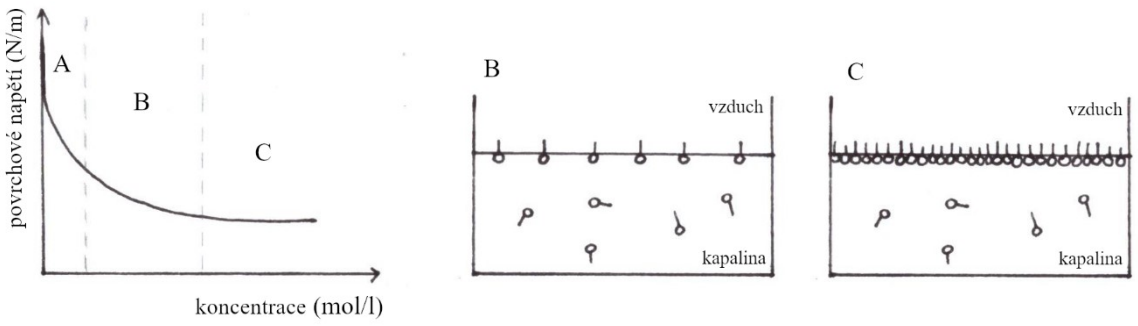
2.1 Povrchově aktivní látky

Povrchově aktivní látky, také nazývané surfaktanty nebo tenzidy, jsou látky s tendencí hromadit se na fázovém rozhraní. Obvykle jsou to látky s nízkou rozpustností. Tenzidy oslabují mezimolekulární interakce, čímž dochází ke snížení jak povrchového, tak mezifázového napětí [1] [2].

Ve styku s vodou mají povrchově aktivní účinky hlavně kyseliny s dlouhým uhlovodíkovým řetězcem, soli takovýchto kyselin, sulfonové kyseliny a jejich soli, alkoholy a aminy [1] [3].

Povrchově aktivní látky jsou látkami tzv. difilními, skládají se ze dvou částí polární a nepolární [1] [2] [3]. První částí je polární skupina, která se vyznačuje dostatečně velkým dipólovým momentem např.: -COOH, -OH, -NH_2, -SH, -CN, -NO_2, -CHO, -SO_3H. Polární skupina se dobře hydratuje, je hydrofilní. Druhou částí je nepolární skupina, která snižuje rozpustnost látky. Nepolární část je tvořená nejčastěji alifatickými nebo aromatickými radikály. Povrchová aktivita látky značně závisí na délce uhlovodíkového radikálu. V případě mastných kyselin platí, že povrchová aktivita na rozhraní kapalina-vzduch roste s délkou uhlovodíkového radikálu [1] [3].

Závislost povrchového napětí σ na koncentraci povrchově aktivní látky *c* můžeme vyjádřit pomocí izotermy povrchového napětí viz obr.č. 1.



Obrázek 1: Závislost povrchového napětí na koncentraci povrchově aktivní látky [4]

V první části křivky A závislost skoro lineárně klesá se zvyšující se koncentrací povrchově aktivní látky. Na fázovém rozhraní je nepatrné množství povrchově aktivních látek. V části B jsou střední koncentrace povrchově aktivních látek. Většina povrchu je již obsazena molekulami povrchově aktivní látky. Další adsorpce je ztížená. V části grafu C se povrchové napětí v podstatě nemění. Povrchové napětí je na koncentraci povrchově aktivní látky málo

závislé [1]. Při takto vysokých koncentracích je povrch fázového rozhraní vyplněn molekulami povrchově aktivní látky, které vytvoří tenký film o tloušťce do 1 μm [3].

Na povrchu roztoku obsahujícího tenzidy se difúzním mechanismem ustavuje rovnovážná koncentrace povrchově aktivních látek. V případě velkých molekul povrchově aktivních látek např. molekul vyšších mastných kyselin a jejich solí je difúze pomalá, a proto se může rovnovážná hodnota koncentrace povrchově aktivních látek ustavovat dlouho [1].

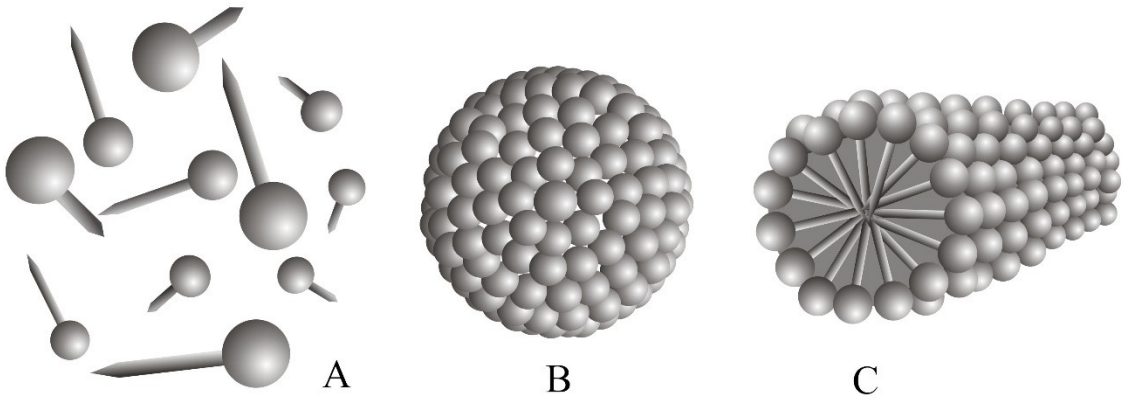
2.1.1 Koloidní povrchově aktivní látky

Koloidní povrchově aktivní látky tvoří při dostatečné koncentraci tzv. micely. Při **kritické micelární koncentraci** (critical micelle concentration – CMC) se molekuly povrchově aktivních látek začínají shlukovat a orientovat, tvoří se micely [2] [5] [6]. Micely mají malou rozpustnost a vyznačují se účinkem snižování povrchového napětí. Asi nejznámějšími zástupci koloidních povrchově aktivních látek jsou mýdla [1] [6].

Aby se micely vytvořily, musí povrchově aktivní látka splňovat dvě podmínky. Musí mít dostatečně dlouhý uhlovodíkový radiál a také dost výraznou polární skupinu [1].

Koloidní povrchově aktivní látky dělíme na tři skupiny, aniontové, kationtové a neionogenní [7]. Aniontové koloidní PAL disociují ve vodě, tvoří povrchově aktivní anionty, čímž získává povrch záporný náboj. Mezi aniontové koloidní PAL patří mýdla a soli sulfokyselin. Kationtové koloidní PAL mají kladně nabité povrchově aktivní ionty, povrch takových částic se tedy nabíjí kladně. Poslední neionogenní koloidní PAL tvoří molekuly, které vůbec nedisociují. Mají dlouhé uhlovodíkové řetězce s navázanými polárními neionogenními skupinami [1].

Jak již bylo řečeno, micely se při jejich tvorbě specificky orientují. Ve vodném roztoku se jádro micel tvoří z uhlovodíkových částí koloidních PAL (hydrofobní část) a jejich povrch je tvořen částí hydrofilní. Na obrázku č. 2 je vidět, že micely nejsou vždy stejné. Mohou se seskupovat jako globulární nebo cylindrické [1] [6] [7].



Obrázek 2: Schématický obrázek PAL před uspořádáním (A), globulární micela (B) a cylindrická micela (C) [1]

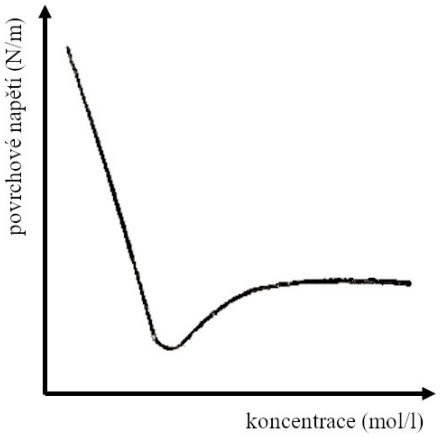
Micely se však nemusí tvořit vždy ve vodném prostředí, jejich vznik je možný také v roztocích uhlovodíků s koloidní PAL. V takovém případě bude však orientace opačná, hydrofilní část tvoří jádro a hydrofobní část povrch [1].

Tvorby micel se využívá hlavně při výrobě pracích a mycích prostředků, pro organickou syntézu nebo ve flotačních pěnách [6].

2.1.2 Kritická micelární koncentrace

Kritická micelární koncentrace je vlastností povrchově aktivní látky. CMC vyjadřuje maximální možnou koncentraci pro existenci povrchově aktivní látky ve formě molekul, nad touto koncentrací se PAL již vyskytuje ve formě micel. CMC se obvykle pohybuje v intervalu 10^{-5}-10^{-3} mol/l PAL [1].

Při dosažení kritické micelární koncentrace se mění různé vlastnosti roztoku např. povrchové napětí, elektrická vodivost, rozptyl světla, viskozita, osmotický tlak [1] [5] [7]. Vytvořením závislosti některé z těchto veličin na koncentraci PAL v roztoku můžeme CMC určovat. Nejčastěji se využívá závislosti povrchového napětí nebo elektrické vodivosti viz obr. č. 3 [5] [7].



Obrázek 3: Závislost povrchového napětí na koncentraci PAL [5]

Po překročení CMC se povrchové napětí přestává s rostoucí koncentrací PAL v roztoku snižovat, má konstantní hodnotu [1].

Na kritickou micelární koncentraci má vliv molekulová hmotnost povrchově aktivní látky. Čím je molekulová hmotnost vyšší, tím více klesá kritická micelární koncentrace [1] [7].

2.2 Povrchové napětí

Povrchové napětí je látkovou vlastností kapaliny. Vzniká na fázovém rozhraní a je závislé na jeho tvaru. Povrchové napětí se ustavuje mezi kapalinou a vzduchem nasyceným parami dané kapaliny za normálního tlaku [3].

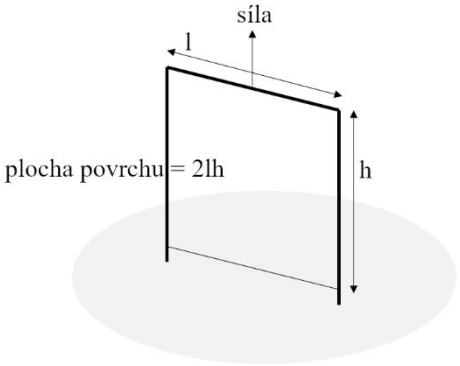
Obecně platí, že kapaliny se vždy snaží zaujmout co nejmenší povrch. Povrchové napětí můžeme charakterizovat jako sílu působící na povrch kapaliny vztaženou na jednotku délky [2] [5] [6].

Aby se změnil povrch kapaliny, musí být vykonána adekvátní práce rovná Gibbsově energii na jednotku plochy. Tuto práci můžeme vyjádřit podle následující rovnice č. 1 [6] [7].

[6] [7]
$$dW = \gamma \cdot d\sigma \qquad (1)$$

dW.....změna práce (J)
γ.....povrchové napětí (N/m)
$d\sigma$.....plocha povrchu (m^2)

Na obrázku č. 4 je schematicky znázorněn příklad výpočtu vykonané práce *W*. Pokud je drátek délky *l* vytahován do výšky *h,* zvětšuje se plocha mezi drátkem a hladinou kapaliny. Vzniklá povrchová plocha σ se rovná *2lh*. Vykonaná práce je pak *2lh γ* [6].



Obrázek 4: Model pro výpočet vykonané práce při tvorbě kapalného filmu [6]

Povrchové napětí se určí ze vztahu $\gamma = \frac{W\,(Jm^{-1})}{\sigma(m)}$. Jednotkou povrchového napětí je tedy Jm^{-2}. Tento tvar jednotky se v praxi moc nepoužívá, mnohem častější je používání jednotky Nm^{-1} [6]. Sílu nutnou ke zvětšení povrchu kapaliny nazýváme povrchovou energií [5].

Pro příklad jsou v následující tabulce (tab. č. 1) uvedeny hodnoty povrchového napětí častých kapalin při teplotě 293 K.

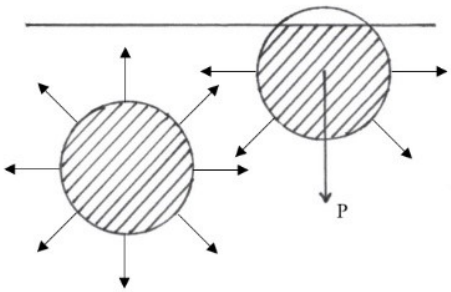
Název	**σ (mN/m)**
Voda	72,75
Benzen	28,90
Methanol	22,60
Ethanol	21,60
Anilín	42,90
Glycerol	66,00

Tabulka 1: Tabulka hodnot povrchového napětí kapalin při 293 K [1] [6]

Molekuly kapalin na sebe působí různými silami krátkého dosahu jako Van der Waalsovy síly, kovové vazby nebo vodíkové můstky. Takovéto síly poměrně zvyšují povrchové napětí (například voda – vodíkové můstky) [7].

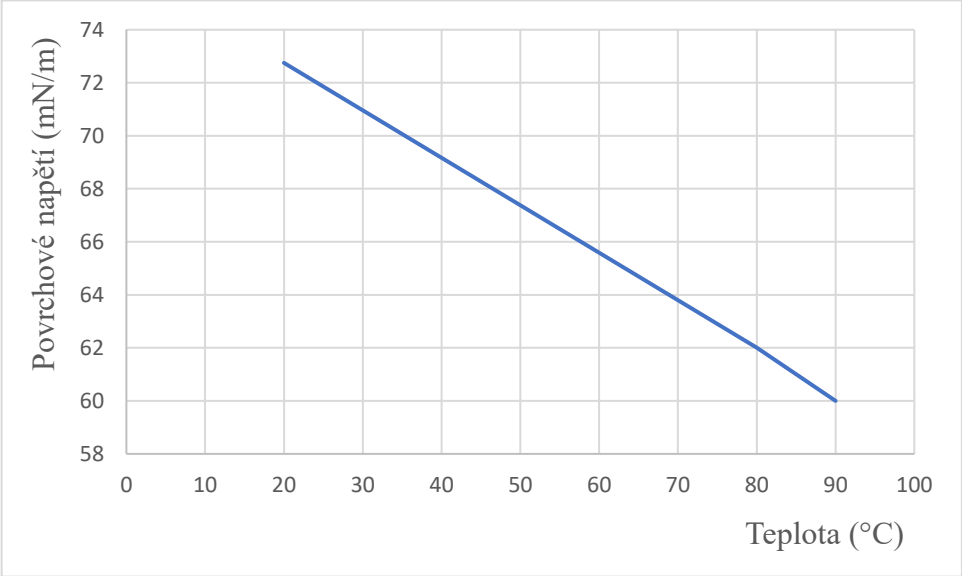
V objemu kapaliny jsou síly rozloženy rovnoměrně [6]. Na každou molekulu působí síly ze všech stran stejně, proto se síly navzájem vyruší. Naopak u povrchu kapaliny tyto síly rovnoměrně rozložené nejsou. Směrem shora na ně molekuly kapaliny nepůsobí. Výslednice

sil působících na molekulu směřuje dolů, což způsobuje její vtahování do kapalné fáze (obr. č. 5) [1] [2] [5].



Obrázek 5: Síly působící na molekuly kapalin [5]

Povrchové napětí kapalin je závislé na teplotě, přibližně lineárně klesá se zvyšující se teplotou [1]. V oblasti tzv. kritické teploty je povrchové napětí velice nízké a to proto, že se mezimolekulární síly začínají blížit nule [7]. V případě vody je závislost následující (obr. č. 6).



Obrázek 6: Závislost povrchového napětí vody na teplotě [6]

Pro vyjádření vztahu mezi teplotou a povrchovým napětím vytvořili Ramsay a Shields rovnici č. 2 [7].

[7]

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

γ.....povrchové napětí (N/m)

M.....molární hmotnost (g/mol)

x.....stupeň asociace kapaliny

ρ.....hustota (g/cm^3)

k.....konstanta

T_c.....kritická teplota (K)

T.....teplota (K)

2.2.1 Metody měření povrchového napětí

Pro stanovení povrchového napětí se používají nejrůznější metody, dělíme je na statické a dynamické. V případě statických metod jsme při vysoké pečlivosti schopni určit povrchové napětí s přesností 0,01 až 0,10 mN/m [7].

1) Metoda kapilární elevace
    - Tuto metodu můžeme označit za nejpřesnější v případě, že je správně provedena.
    - Využívá kapiláru o známém vnitřním i vnějším průměru.
    - Kapilára se ponoří do kapaliny, v důsledku povrchového napětí se zvedne výška hladiny v kapiláře a ta se následně měří.
    - V praxi se používá pouze v případě, že je kontaktní úhel nulový.

2) Metoda Wilhelmyho destičky
    - Využívá se destičky zavěšené na rameni, které je propojeno s vahami.
    - Destička se ponořuje do kapaliny tak, že nádobka s kapalinou se snižuje a vyvolává tah na váhy.
    - Povrchové napětí se počítá z geometrie destičky – délky, šířky a naměřené váhy.
    - Provádí se za předpokladu nulového kontaktního úhlu.

3) Metoda prstence (kroužku)
    - Měří se síla potřebná k odtržení prstence z hladiny kapaliny (popřípadě z mezifázového rozhraní).

- Prstenec se zavěšuje na torzní váhy.
- Jako materiál prstence se používá platina k zajištění nulového kontaktního úhlu.
- Podmínkou této metody je, že prstenec musí vždy ležet na klidné hladině a kolmo.

4) Metoda vážení kapek
    - Využívá se kapiláry nebo trubičky o známém vnitřním i vnějším průměru.
    - Metoda spočívá v odkapávání kapiček z vertikálně upevněné kapiláry.
    - Měří se hmotnost kapek (při některých modifikacích této metody se měří objemy kapek).

5) Metoda přisedlé a visící kapky
    - Při této metodě se vytvoří kapka, která se obvykle fotografuje a určují se její rozměry.
    - Povrchové napětí se počítá z rozměru a povrchu kapky [7].

2.3 Mezifázové napětí

Mezifázové napětí je takové napětí, které se ustavuje na rozhraní dvou nemísitelných kapalin [2] [3]. Mezifázové napětí je závislé na složení obou kapalin. Hranici mezi dvěma kapalinami si můžeme představit, jako by byla tvořena tenkým a elastickým filmem. Síla nutná ke zvětšení povrchu filmu, tedy jeho napnutí, vztažená na jednotku délky, se nazývá mezifázové napětí [3].

Na rozhraní kapalina-kapalina působí síly na molekuly také nerovnoměrně, ale značně méně, než je tomu na rozhraní kapalina-plyn [7].

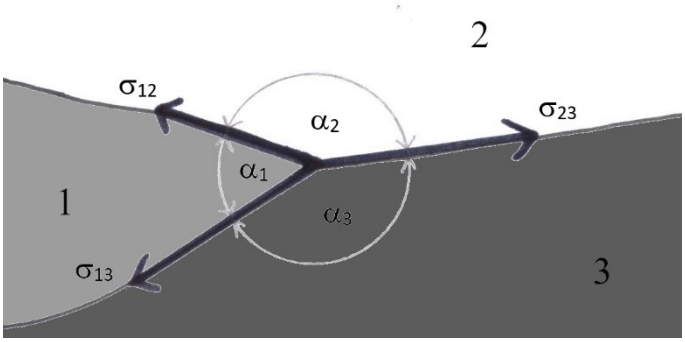
Hodnoty mezifázového napětí pro běžné kapaliny jsou tabelovány. U většiny kapalin platí, že mezifázové napětí se pohybuje mezi povrchovými napětími jednotlivých kapalin. Pro ukázku jsou některé hodnoty uvedeny v následující tabulce č. 2 [7].

	Povrchové napětí (mN/m)	Mezifázové napětí (mN/m)
Voda	72,8	-
Benzen	28,9	35,0
CCl_4	26,8	45,1
n-Hexan	18,4	51,1
Rtuť	485,0	375,0

Tabulka 2: Povrchové a mezifázové napětí proti vodě při 293 K [7]

Smáčecí úhel

Na styku tří fází se za určitých podmínek ustavují tzv. smáčecí úhly mezi fázemi (například voda-olej-vzduch). V případě, že povrchové napětí mezifáze σ_{12} bude větší než součet povrchových napětí mezifází σ_{13} a σ_{23}, pak mezifáze 12 zanikne. Fáze 3 se přemístí mezi fáze 1 a 2. Rovnováha tří fází je znázorněna na obrázku č. 7 [3].



Obrázek 7: Rovnováha tří fází [3]

Při dosažení rovnováhy sil se následně ustavují smáčecí úhly odpovídající podle rovnice č. 3.

[3]
$$cos \propto_1 = \frac{\sigma_{12}^2 + \sigma_{13}^2 - \sigma_{23}^2}{2\sigma_{12}\sigma_{13}} \quad (3)$$

σ_{12}.....mezifázové napětí mezi fázemi 1 2 (mN/m)

σ_{13}.....mezifázové napětí mezi fázemi 1 3 (mN/m)

σ_{23}.....mezifázové napětí mezi fázemi 2 3 (mN/m)

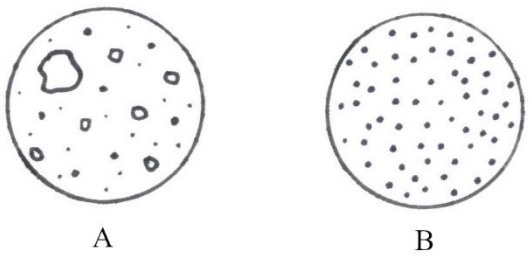
α_1.....smáčecí úhel fáze 1

Pro α_2 a α_3 je vztah analogický [3].

2.4 Emulze

Emulze můžeme charakterizovat jako heterogenní soustavu dvou a více navzájem nemísitelných kapalin [1] [2]. Jako příklad emulze, se kterou se běžně setkáváme, můžeme uvést mléko. Mléko je emulze oleje ve vodě a jako emulgátor působí protein kasein [6]. Emulze vzniká mechanickým působením na obě fáze navrstvené na sebe například protřepáváním nebo mícháním, kdy se jedna fáze dostává do prostředí fáze druhé ve formě malých kapiček. Vzniká tzv. disperzní prostředí a dispergovaná fáze [1] [5] [6].

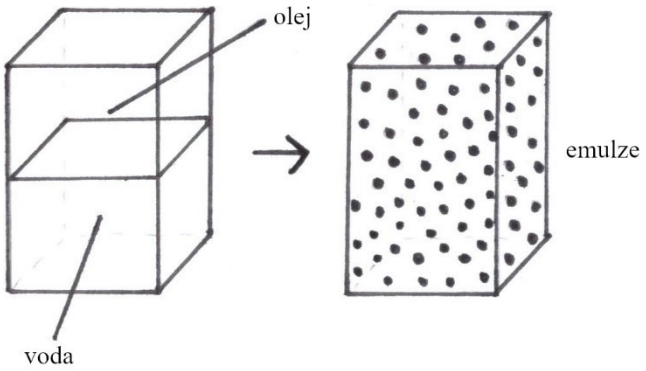
Emulze můžeme rozdělit podle velikosti kapek na koloidní a hrubodisperzní. Emulze tvořené velkými kapkami můžeme upravit pomocí homogenizace na jemnější (obr. 8). Velice jemné emulze se dnes připravují působením ultrazvuku [1] [5].



Obrázek 8: Emulze před (A) a po homogenizaci (B) [5]

Emulgace je děj, který má dvě fáze. Nejdříve dochází ke tvorbě kapiček dispergovaných v druhé fázi a pak k samotné adsorpci emulgátoru na povrch kapiček [1].

Obvykle se k vytvoření stabilních emulzí využívá emulgátorů [2] [6]. Emulgátory jsou látky rozpustné v jedné z fází, které fungují jako stabilizátory emulzí [1]. Po přidání emulgátorů a protřepání vzniká dvoufázová soustava s charakterem emulze (obr. 9).



Obrázek 9: Vznik emulze dvou nemísitelných kapalin [5]

Při vzniku emulze se násobně zvětší povrch mezi dvěma fázemi tzv. dotyková plocha, pro lepší názornost počítejme s fázemi voda-olej. Dotykovou plochu *P* můžeme vyjádřit podle následujícího vzorce (rov. č. 4).

[5]

$$P = Ns = \frac{1}{V}s \tag{4}$$

P…..dotyková plocha (m^2)
N….. počet kapek vzniklých z 1 ml oleje ()
s….. povrch jedné kapky (m^2)
V….. objem jedné kapky (m^3)

Obecně tedy platí, že dotyková plocha je tím větší, čím je emulze jemnější [5].

Pro vytvoření dostatečné stálosti emulzí se využívá již zmíněných emulgátorů. Jako emulgátorů můžeme využít různých látek, a to povrchově aktivních látek, vysokomolekulárních sloučenin nebo prášků. V praxi je také časté využití několika emulgátorů najednou [1] [5].

Nejčastější je použití povrchově aktivních látek. Povrchově aktivní látky se absorbují na rozhraní fází (povrch kapiček) a vytvářejí souvislý a pružný film, který zabraňuje spojování kapiček. Jak již bylo řečeno povrchově aktivní látky mají hydrofilní a hydrofobní část. V případě rozhraní voda-olej se povrchově aktivní látka orientuje polární hydrofilní částí k polární vodné fázi a nepolární hydrofobní částí k nepolární olejové fázi [5].

Při výběru emulgátorů jsou také často důležité i jiné než emulgační vlastnosti. Ve farmacii může být důležitou vlastností použitého emulgátoru zdravotní nezávadnost, v potravinářství chuť nebo barva [5].

Klasifikace emulzí

Emulze můžeme rozdělit podle jejich polárnosti nebo podle koncentrovanosti [1].

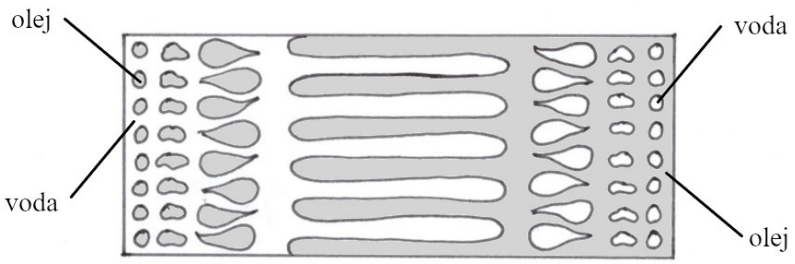
A. Podle polárnosti
   - Emulze prvého druhu
     - Nepolární kapalina v polární kapalině (olej/voda)
     - Nesmáčí hydrofobní povrch, dá se ředit vodou, zbarvuje se při použití barviva rozpustného ve vodě
   - Emulze druhého druhu
     - Polární kapalina v nepolární kapalině (voda/olej)
     - Smáčí hydrofobní povrch, nedá se ředit vodou, nezbarvuje se při použití barviva rozpustného ve vodě

B. Podle koncentrovanosti
   - Zředěné
     - Obsahuje do 0,1 obj % disperzního podílu
     - Obvykle vzniká bez emulgátorů
     - Průměr kapek asi 10^{-5} cm
   - Koncentrované
     - Obsahuje až 74 % disperzního podílu
     - Průměr kapek 0,1-1 μm
   - Vysoce koncentrované
     - Více než 74 % disperzního podílu
     - Dochází k deformaci kapek, ztrácí kulovitý tvar, navzájem se stlačují do mnohostěnů [1] [2]

O tom, jestli se vytvoří emulze prvého nebo druhého druhu, vždy rozhoduje použitý emulgátor. Obecně emulgátory dobře rozpustné ve vodě tvoří emulze prvého druhu a emulgátory dobře rozpustné v uhlovodících tvoří emulze druhého druhu [1].

Dlouhodobým mechanickým působením nebo přidáním dalších emulgátorů může dojít k tzv. reverzi fází emulze. Příkladem ze života může být například tlučení smetany (O/V) za vzniku

másla (V/O). Kapičky oleje se postupně protahují, až z nich vzniká tenký film, který postupně obepne vodnou fázi za vzniku kapiček vody, tento děj je znázorněn na obr. č. 10 [1].



Obrázek 10: Schéma reverze emulze typu O/V na typ V/O [1]

Stálost emulzí závisí na teplotě. S rostoucí teplotou roste množství srážek kapek. Při vysoké teplotě může dojít k desorpci povrchově aktivní látky nebo rozpadu emulgátoru [5].

S emulzemi se potkáváme i v běžném životě. Z přírodních emulzí můžeme uvést například mléko nebo smetanu, dalšími emulzemi z řad potravin jsou margarín nebo majonéza [1]. Emulze se využívají pro výrobu čistících prostředků, pro polymeraci makromolekulárních látek, ve farmacii nebo na výrobu kosmetiky [5].

2.5 Generátory kapek

Mikrofluidní zařízení mají široké využití od analýzy DNA po chemickou syntézu [8].
K navržení a vyrobení takovýchto zařízení je nutností znalost vícefázové fyziky pro mikroskopická měřítka. Na dynamiku ve vícefázových generátorech kapek má vliv povrchové a mezifázové napětí. Tato zařízení mají obvykle hodně velký povrch, ale malý objem. Proto je vliv povrchového napětí zásadní [9].

V mikrofluidních zařízeních se obvykle využívá Newtonovských kapalin. Newtonovské kapaliny se vyznačují tím, že jejich smykové napětí je lineárně úměrné aplikované smykové rychlosti [9].

2.5.1 Numerické metody

Měřit průtokové pole včetně rychlosti, tlaku a teploty v mikroměřítku není vždy snadné. Využívá se tedy numerických metod pro modelování a simulaci experimentů. Využití numerických metod napomáhá vylepšování návrhu zařízení [9].

Numerické metody slouží mimo jiné pro popis procesu, můžeme je rozdělit do dvou kategorií, sledování rozhraní a zachycení rozhraní [10] [11]. Metoda sledování rozhraní předpokládá, že rozhraní je nekonečně tenké, má nulovou tloušťku. Pro popis každé fáze se využívá řídících rovnic a mezifázové podmínky se použijí jako mezní podmínky. Metoda zachycení rozhraní využívá spojité funkce indikátoru, což má velkou výhodu. Taková funkce se mění hladce, nevzniká nespojitost. Používá se pro vícefázové mikrofluidní proudění [9].

2.5.2 Důležité bezrozměrné veličiny

V malých měřítcích se projevují jevy, které mohou ovlivňovat tok. Tyto jevy hodnotíme pomocí tzv. bezrozměrných veličin, které charakterizují některé tokové mechanismy [9].

1) **Reynoldsovo číslo**

   Reynoldsovo číslo je neznámější a nejpoužívanější bezrozměrnou veličinou. Popisuje dynamiku tekutin, vztah mezi setrvačnými silami a viskozitou (rov. č. 5) [9].

[9].

$$Re = \frac{\rho * u * L}{\eta} \tag{5}$$

Re…..Reynoldsovo číslo ()
ρ…..hustota (kg/m^3)
u…..rychlost (m/s)
L…..délka průtočného systému (m)
η…..dynamická viskozita (Ns/m^2)

Nejčastěji se využívá pro charakteristiku proudění, zjištění, zda je tok laminární či turbulentní.

V případě mikrofluidního toku je délka průtočného systému velice malá, Reynoldsovo číslo je tedy také nízké. Proudění je laminární a setrvačné síly mohou být zanedbány [9].

2) Kapilární číslo

Při toku v mikrofluidních zařízeních je nutné zohledňovat povrchové napětí. Kapilární číslo dává do souvislostí povrchové napětí a viskózní síly [9].

[9]
$$Ca = \frac{\eta_c * u_c}{\sigma} \quad (6)$$

Ca.....kapilární číslo ()

η_c.....dynamická viskozita kontinuální fáze (Ns/m^2)

u_c.....průměrná vstupní rychlost (m/s)

σ.....mezifázové napětí (N/m)

3) Bondovo číslo

Bondovo číslo vyjadřuje vztah vztlakové síly vůči síle povrchového napětí (rov. č. 7) [9].

[9]
$$Bo = \frac{\Delta\rho * g * L^2}{\sigma} \quad (7)$$

Bo.....Bondovo číslo ()

$\Delta\rho$.....hustotní rozdíl dvou fází (kg/m^3)

g.....gravitační zrychlení (m/s^2)

L.....délka průtočného systému (m)

σ.....povrchové napětí (N/m)

Bondovo číslo se využívá jako parametr chování kapiček ve vzduchu, hustotní rozdíl je velký, Bondovo číslo má velký vliv [9].

4) Weberovo číslo

Weberovo číslo je bezrozměrná veličina, která udává poměr setrvačnosti tekutiny a povrchového napětí (rov. č. 8) [9].

[9]

$$We = \frac{\rho * u^2 * L}{\sigma} \quad (8)$$

We.....Weberovo číslo ()

ρ....hustota (kg/m^3)

u.....rychlost (m/s)

L.....délka průtočného systému (m)

σ.....povrchové napětí (N/m)

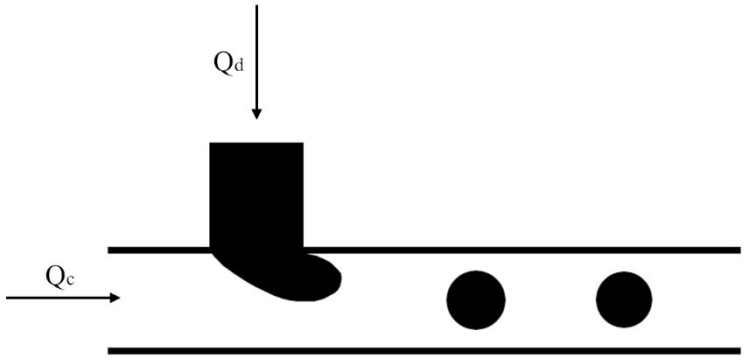
2.5.3 Generování kapek v mikrofluidních zařízeních

Podstatou generování kapiček v mikrofluidních zařízeních je vytváření stejně velkých kapiček. Nejběžněji se v praxi využívá generování kapiček tlakem. Charakteristiky dvoufázového průtoku v mikrokanálech jsou dány podmínkami průtoku, vlastnostmi protékajících kapalin a geometrickým uspořádáním průtočných kanálů [9].

Kapky se dají generovat v různých uspořádáních. Nejčastějšími uspořádáními jsou T-spoje a křížové spoje [9].

A) T-spoje

T-spoje jsou jedním z typů uspořádání, tedy geometrie mikrofluidních zařízení. Využívá se k vytváření nemísitelných segmentů a kapiček. Na obrázku č.11 můžete vidět schématické zobrazení této geometrie, kde Q_d značí objemový průtok dispergované fáze a Q_c objemový průtok nosné fáze [9].



Obrázek 11: Schéma T-spoje [9].

Každá geometrie může mít různé režimy proudění. Chování daného toku se dá charakterizovat skupinou bezrozměrných veličin, které jsme si v předchozí podkapitole

definovali pomocí běžných veličin jako je např. mezifázové napětí, objemový průtok viskozita nebo hustota kapalin [9].

Při tvorbě kapek má značný vliv kapilární číslo, které může být vyjádřeno podle již zmíněné rovnice č. 6.

Při výstupu kapaliny z kanálu se začíná tvořit kapka. Tato kapka se před odtržením deformuje a protahuje [9]. Liu a Zhang přišli na to, že při nízkém kapilárním čísle má dispergovaná fáze tendence roztáhnout se po celé šířce kanálu. Když se kapilární číslo zvyšuje, dispergovaná fáze zabírá menší část kanálu a kapičky se tvoří menší [12]. Pomocí experimentálních výzkumů a numerických metod bylo také zjištěno, že konečný objem kapiček je důsledkem dvoustupňového růstu kapiček [13] [14].

Další veličinou ovlivňující velikost vytvářených kapek je poměr průtoků definovaný jako Q (rov. č. 9).

[9]
$$Q = \frac{Q_d}{Q_c} \tag{9}$$

Q.....poměr průtoků ()
Q_d.....objemový průtok dispergované fáze (m^3/s)
Q_c.....objemový průtok nosné fáze (m^3/s)

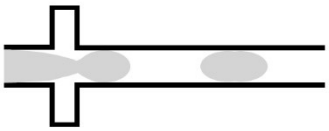
Při nízkém poměru průtoků se kapičky začínají zdržovat na rohu T-spoje, naopak při vysokém poměru průtoků se bod odpojení kapiček posouvá níže po toku nosné fáze [9].

Jak již bylo řečeno, v mikrofluidních zařízeních je velká plocha povrchu proti malému objemu, interakce mezi kapalinou a povrchem mají tedy nezanedbatelný význam pro dynamiku kapiček. Také kontaktní úhel ovlivňuje generování kapek, má vliv jak na jejich tvar, frekvenci generování, tak i na bod odpojení kapiček [9]. Bylo dokázáno, že se zvětšujícím kontaktním úhlem se generované kapičky zmenšují [12].

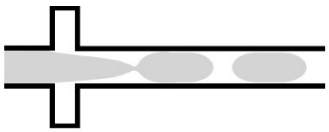
B) Křížové spoje

Křížový spoj je další hojně využívanou geometrií v mikrofluidních zařízeních. V případě křížového spoje je tvorba kapiček velice podobná jako u T-spoje. U této geometrie můžeme rozlišit tři průtokové vzory, které se mohou vytvořit. Která možnost nastane, je ovlivněno hlavně kapilárním číslem *Ca* a poměrem průtoku *Q* [9].

1) Kapičky se tvoří v místě křížení kanálů (obrázek č. 12)
2) Kapičky se tvoří za místem křížení kanálů po směru toku nosné fáze (obrázek č. 13)
3) Vzniká stabilní paralelní proud dispergované fáze (obrázek č. 14)



Obrázek 12: Tvorba kapek v místě křížení kanálů (Q = 0,6) [9]



Obrázek 13:Tvorba kapek za křížením kanálů (Q = 2,5) [9]

Obrázek 14:Stabilní paralelní proud dispergované fáze (Q = 3) [9]

3 Experimentální část

3.1 Materiály

K měření povrchového a mezifázového napětí byly použity povrchově aktivní látky z následující tabulky č.3.

Název:	**CAS:**	**Výrobce:**
Oleát sodný	143-19-1	Sigma-Aldrich
Terc-butylalkohol	75-65-0	Sigma-Aldrich
Laurylsíran sodný	151-21-3	Sigma-Aldrich
Polyetylen polypropylen glykol	9003-11-6	Sigma-Aldrich
Propylenglykol monostearát	1323-39-3	TCI Chemicals
Kyselina olejová	112-80-1	Lach:ner

Tabulka 3: Seznam použitých povrchově aktivních látek

Oleát sodný je bílý prášek rozpustný ve vodě. Má dobré mycí a pěnící účinky, využívá se při výrobě mýdel [15].

Terc-butylalkohol je olejovitá bezbarvá kapalina, která je rozpustná ve vodě. Je to látka hořlavá, využívá se jako rozpouštědlo, denaturační přísada pro etanol nebo pro výrobu aromat a vůní [15].

Laurylsíran sodný je bílá práškovitá nebo krystalická látka dobře rozpustná ve vodě. Využívá se jako aniontový tenzid. Tvoří hlavní složku saponátů, využívá se jako pěnící složka při výrobě zubních past, mýdel, šamponů a čistících prostředků [15].

Polyetylen polypropylen glykol je bílý až nažloutlý prášek. Je rozpustný ve vodě, ve větších množství při zvýšené teplotě. Využívá se jako odpěňovací činidlo při úpravě vody, mazivo při obrábění kovů nebo jako nadouvadlo pro lineární a zesítěné polyestery a polyuretany [15].

Propylenglykol monostearát je bílá pevná látka, která je za tepla rozpustná v oleji. Využívá se v potravinářství pro zvyšování objemu například pro šlehané produkty [15].

Kyselina olejová je olejovitá průhledná až nažloutlá kapalina nerozpustná ve vodě. Je možné ji rozpustit v olejích a mastných kyselinách, je dobré rozpouštědlo. Kyselina olejová tvoří většinovou část jak rostlinných, tak živočišných olejích a tucích. Používá se k výrobě maziv, mýdel nebo flotačních činidel [15].

Kromě povrchově aktivních látek je důležitým použitým materiálem olej Lukana – Slunečnicový olej.

3.2 Příprava měření

Pro měření povrchového a mezifázového napětí je nezbytné dodržování vysoké čistoty použitého laboratorního náčiní. Měřící kádinky a další používané laboratorní sklo se před každým použitím musí vymýt saponátem a důkladně opláchnout proudem tekoucí vody. Dále provádíme tzv. vypalování, kdy pomocí střičky opláchneme kádinku destilovanou vodou a poté etanolem. Následně necháme všechen etanol shořet nad kahanem. Takto připravené laboratorní sklo je zbaveno jakýchkoli látek na jejich povrchu. Před převedením měřených roztoků do vyčištěného skla je důležité dbát na to, aby sklo dosáhlo pokojové teploty [4].

Před každým měřením se kontrolují měřící sondy. Kroužek by měl mít adekvátní tvar, neměl by být deformován. Také je nezbytné měřící sondy čistit. Kroužek musí být před i po každém měření vypálen v kahanu, aby se zamezilo ovlivnění následujícího měření. Měřící sondu vkládáme do plamene kahanu a rovnoměrně s ní otáčíme, dokud nezčervená [4].

Měřící sonda se po vyčištění zavěsí pod upínací pružinu, co nejvýše to jde. Sonda by se při manipulaci měla držet vždy za horní část, aby se nepoškodil kroužek [4].

3.3 Příprava roztoků

Pro metodu kroužku při měření povrchového a mezifázového napětí je důležité znát hustoty měřených roztoků [4]. Je důležité dobře rozpustit danou povrchově aktivní látku v příslušné kapalině a těsně před měřením připravený roztok znovu zamíchat [4].

Roztok oleátu sodného byl připraven ze zásobního roztoku, kdy bylo rozpuštěno 1,5119 g oleátu sodného v 100 ml destilované vody. Dále pak byly roztoky připravovány postupným ředěním roztoků předešlých.

V případě roztoků terc-butylalkoholu a laurylsíranu sodného byl taktéž připraven zásobní roztok, který byl pro přípravu měřených roztoků vždy ředěn destilovanou vodou.

Roztoky polyetylen polypropylen glykolu byly připraveny rozpuštěním navážky za tepla v 50 ml destilované vody.

Roztoky propylenglykol monostearátu byly připraveny rozpuštěním navážky za tepla v 50 ml oleje.

3.4 Metoda měření povrchového a mezifázového napětí

Mezi molekulami kapaliny a molekulami druhé látky (kapalina nebo plyn) dochází ke vzájemným interakcím, vytváří se rozhraní dvou fází. Pro druhou látku platí, že nesmí být rozpustná v kapalině. Pro změnu povrchu nebo rozhraní je nutné dodání energie. Mezifázové a povrchové napětí udává práci potřebnou ke změně tvaru povrchu [4].

K měření využívá tenzometr K100 sondu zavěšenou na přesných vahách. Druhou částí zařízení je držák pro měřící kádinku, který je výškově nastavitelný. Na váhy začíná působit síla v momentě, kdy se sonda dotkne měřené kapaliny. Tato síla je dále přepočítána na povrchové nebo mezifázové napětí pomocí známé délky sondy (v případě kroužku známého obvodu). Sondy se vyrábějí z platino-iridiové slitiny (kroužky) nebo ze zdrsněné platiny (destička), kvůli vysoké povrchové energii materiálu [4].

Základním principem metody kroužku je, že měřící kádinka s kapalným vzorkem se přibližuje k měřící sondě (kroužku) dokud není zaregistrován povrch měřené kapaliny. Poté kádinka sjíždí směrem dolů a vzniklý kapalný film pod kroužkem je natahován, je zjištěna maximální tíhová síla před přetržením vytahovaného filmu. Po zjištění maximální síly se kádinka se vzorkem vrací zpět a prochází maximem znovu, kdy je zaznamenána maximální síla a je použita k výpočtu napětí (rov. č. 10) [4].

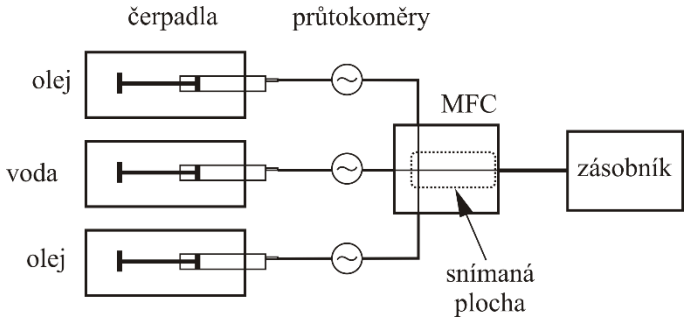
[4]
$$\sigma = \frac{F_{max} - F_V}{L \cdot \cos\theta} \tag{10}$$

σ.....povrchové nebo mezifázové napětí (N/m)
F_{max}.....maximální síla (N)
F_V.....hmotnost zvedaného objemu kapaliny (N)
L.....smáčená délka (m)
θ.....kontaktní úhel [1]

Při měření by nemělo dojít k prasknutí filmu. Metodou odtrhávání kroužku je ale možné bod prasknutí změřit [4].

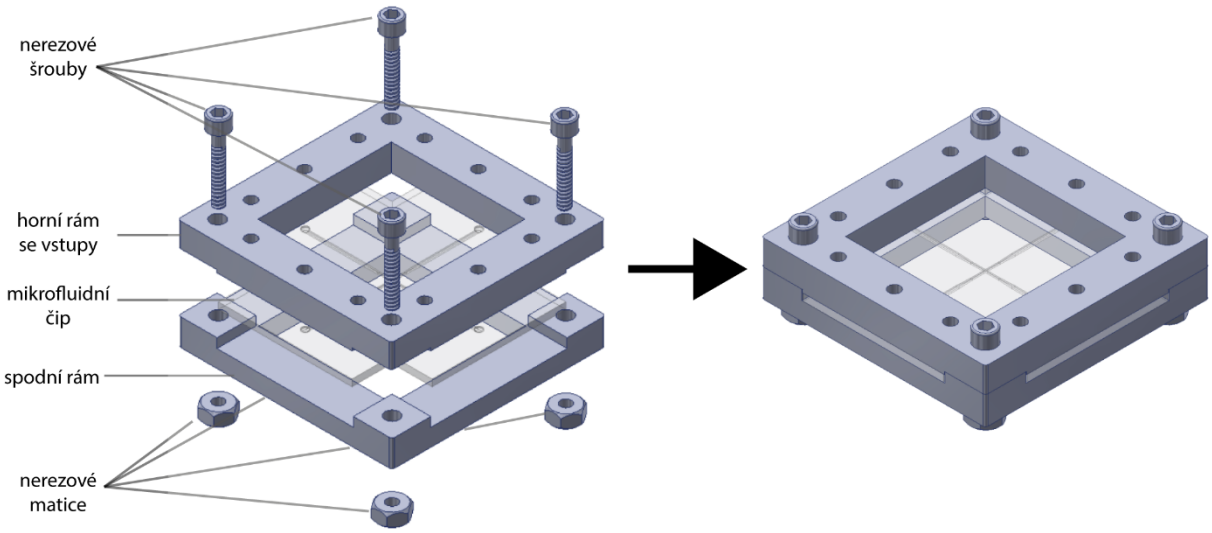
3.5 Popis aparatury generátoru kapek

Námi použitá aparatura generátoru kapek se skládá z několika dílčích částí: 3D tištěného mikrofluidního čipu, tří injekčních pump (čerpadel), tří průtokoměrů, vysokorychlostního mikroskopu a softwaru pro zpracování obrazu. Na následujícím obrázku (obr. č.15) je aparatura schematicky znázorněna.



Obrázek 15:Schematické znázornění aparatury generátoru kapek [16]

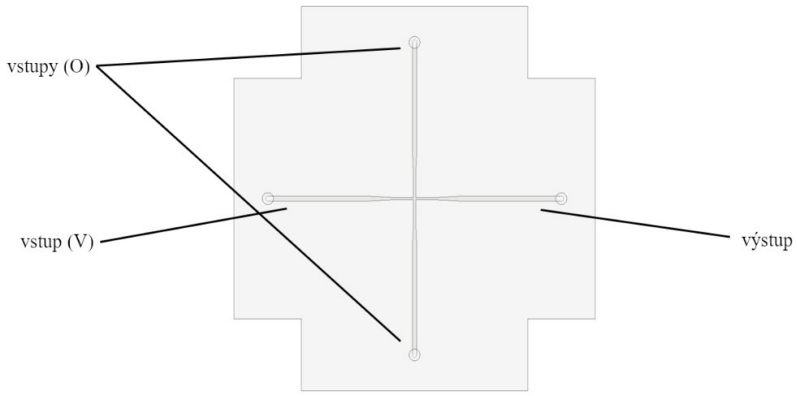
Mikrofluidní čip je vyroben pomocí 3D tisku na tiskárně Ultimaker M2. Čip je tištěn metodou FDM (fused deposition molding). Tato metoda využívá tisku z tzv. tiskové struny, která je z termoplastického materiálu. Tento materiál se zahřívá a nanáší. Čip je vyroben z transparentního glykolovaného polyetylentereftalátu (PETG). Vstupní kanál čipu má průměr 500 µm. Mikrofluidní čip je v aparatuře usazen ve speciálním rámu, jak je vidět na obr. č. 16.



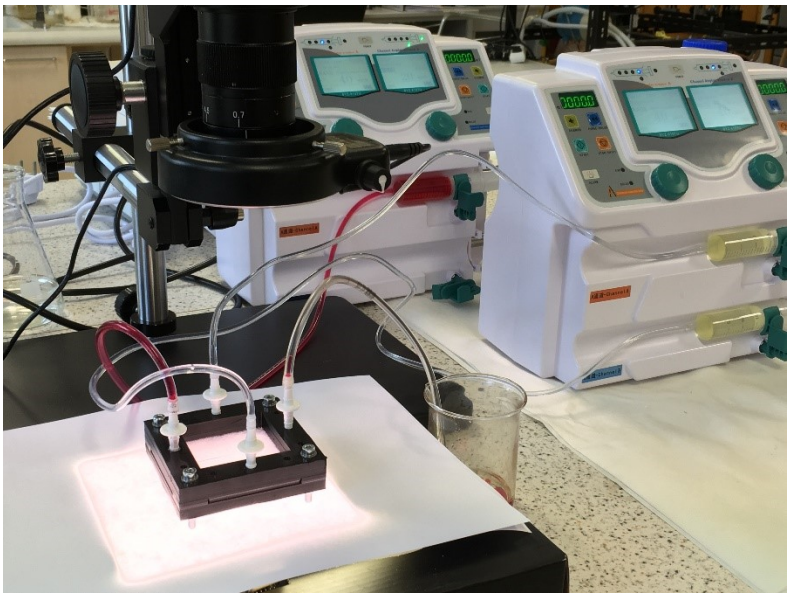
Obrázek 16:Usazení mikrofluidního čipu do rámu [16]

Samotný laboratorní experiment probíhá tak, že se stříkačky naplní vodou a olejem. Olejová fáze se připojuje na boční vstupy do mikrofluidního čipu. Vodná fáze se připojuje na centrální vstup do mikrofluidního čipu (viz. obr. 17). Průtoky obou fází se dají libovolně měnit, čímž je ovlivněna velikost generovaných kapiček.

Celé zařízení generátoru kapek je zobrazeno na obr. č. 18.



Obrázek 17:Připojení fází k mikrofluidnímu čipu (O-olej, V-voda) [16]

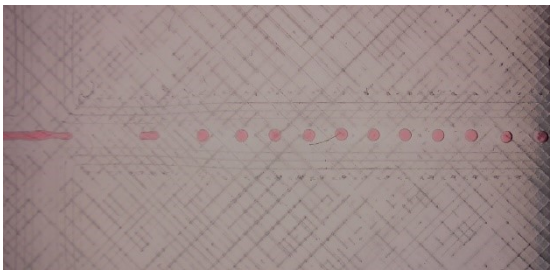


Obrázek 18:Aparatura generátoru kapek [16]

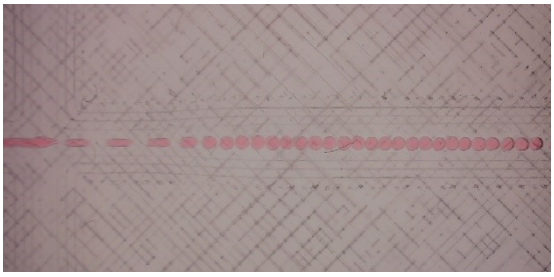
3.6 Podmínky modelového experimentu na generátoru kapek

Z vysokorychlostního mikroskopu jsou získávána data ve formě obrázků, které se dále zpracovávají pomocí obrazové analýzy. Pro obrazovou analýzu byl použit software ADM (Automated droplet measurement), což je program pro zpracování obrazového materiálu při rychlém měření kapiček.

Následující obrázky ukazují, jak vypadají výstupní obrazová data pro další analýzu (obr. č. 19 a obr. č. 20).



Obrázek 19:Zaměřená oblast mikrofluidní cely za podmínek nízkého průtoku [16]



Obrázek 20:Zaměřená oblast mikrofluidní cely za podmínek vysokého průtoku [16]

Obrazovou analýzou získáváme informace jak o geometrii kapek, tak jejich množství. Díky znalosti dalších veličin charakterizujících použité kapaliny jako je hustota, viskozita nebo povrchové napětí, mohou být spočteny bezrozměrné veličiny Re, We, Bo, Ca, Qv/Qo atd. Z těchto bezrozměrných veličin se dále sestrojují různé závislosti, např. závislost kapilárního čísla na Reynoldsově čísle, nebo závislost objemového toku na Reynoldsově čísle.

4 Výsledky a diskuze

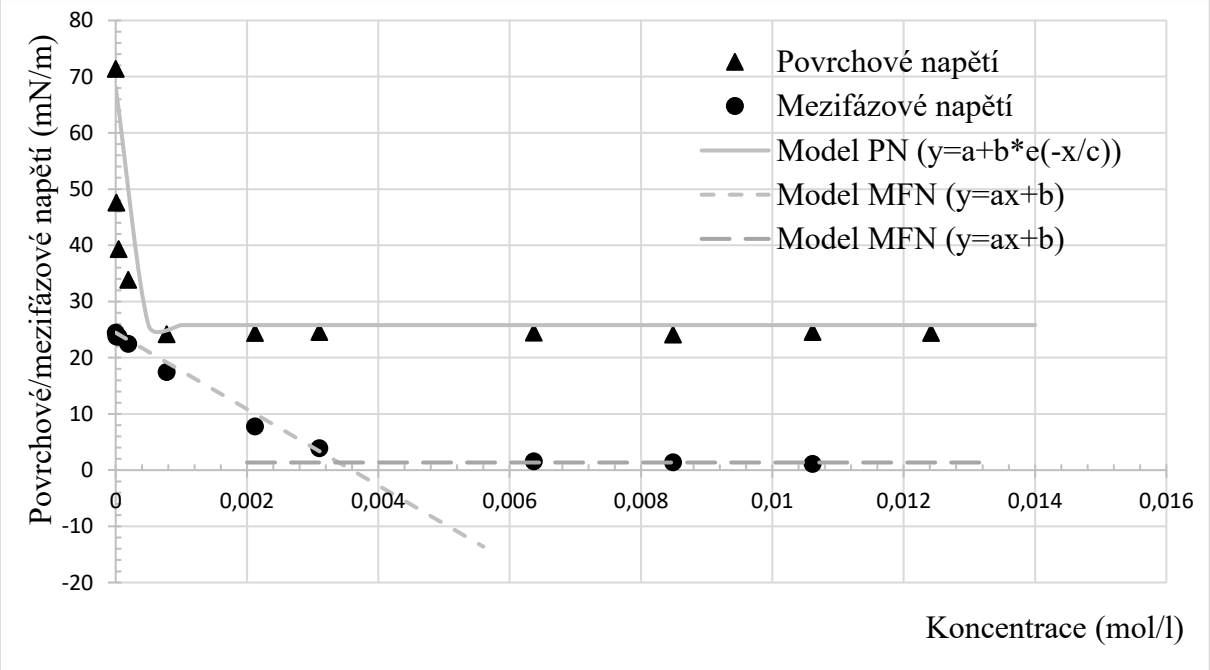
4.1 Koncentrační závislosti povrchového a mezifázového napětí

V této části budou prezentována naměřená data povrchového a mezifázového napětí měřená metodou prstence. Data jsou zpracována formou grafických závislostí povrchového a mezifázového napětí na koncentraci použité povrchově aktivní látky.

Závislost povrchového/mezifázového napětí na koncentraci roztoku oleátu sodného

Závislost povrchového napětí (viz. graf č.1) oleátu sodného má exponenciální průběh. Přibližně do koncentrace 0,5 mmol/l se povrchové napětí prudce snižuje, okolo koncentrace 1 mmol/l se povrchové napětí ustaluje. Při vyšších koncentracích než 1 mmol/l již další přídavek oleátu sodného do roztoku nemá na snižování povrchového napětí vliv.

V první části závislosti mezifázového napětí je křivka lineární přibližně po koncentraci 3,2 mmol/l. Při této koncentraci začíná být závislost konstantní a další zvyšování koncentrace roztoku již nemá význam.

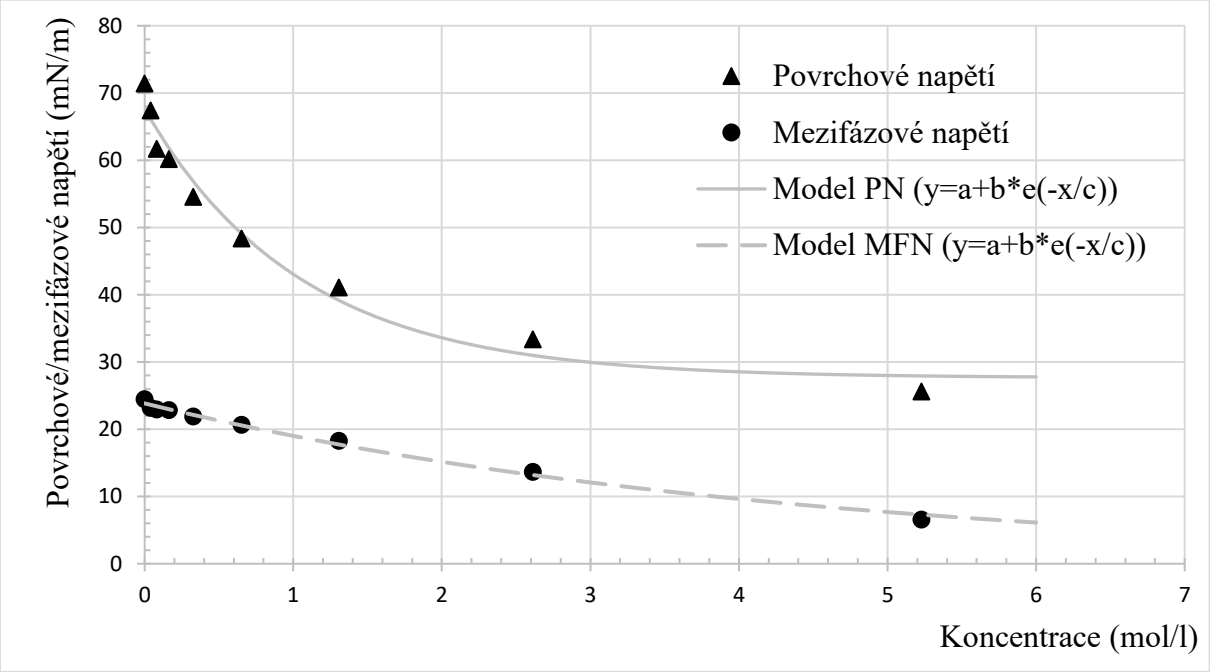


Graf 1: Závislost povrchového/mezifázového napětí na koncentraci roztoku oleátu sodného

Závislost povrchového/mezifázového napětí na koncentraci roztoku terc-butylalkoholu

Dále byla měřena závislost terc-butylalkoholu na koncentraci (graf č.2). Závislost povrchového napětí klesá s rostoucí koncentrací roztoku příkře asi do koncentrace 1,5 mol/l. Mezi koncentracemi 1,5 a 3,5 mol/l dochází k ustálení povrchového napětí, které se následně i přes zvyšování koncentrace roztoku výrazněji nemění.

Závislosti mezifázového napětí má mnohem mírnější sklon. Mezifázové napětí se na rozdíl od povrchového mění postupně bez značných skoků.

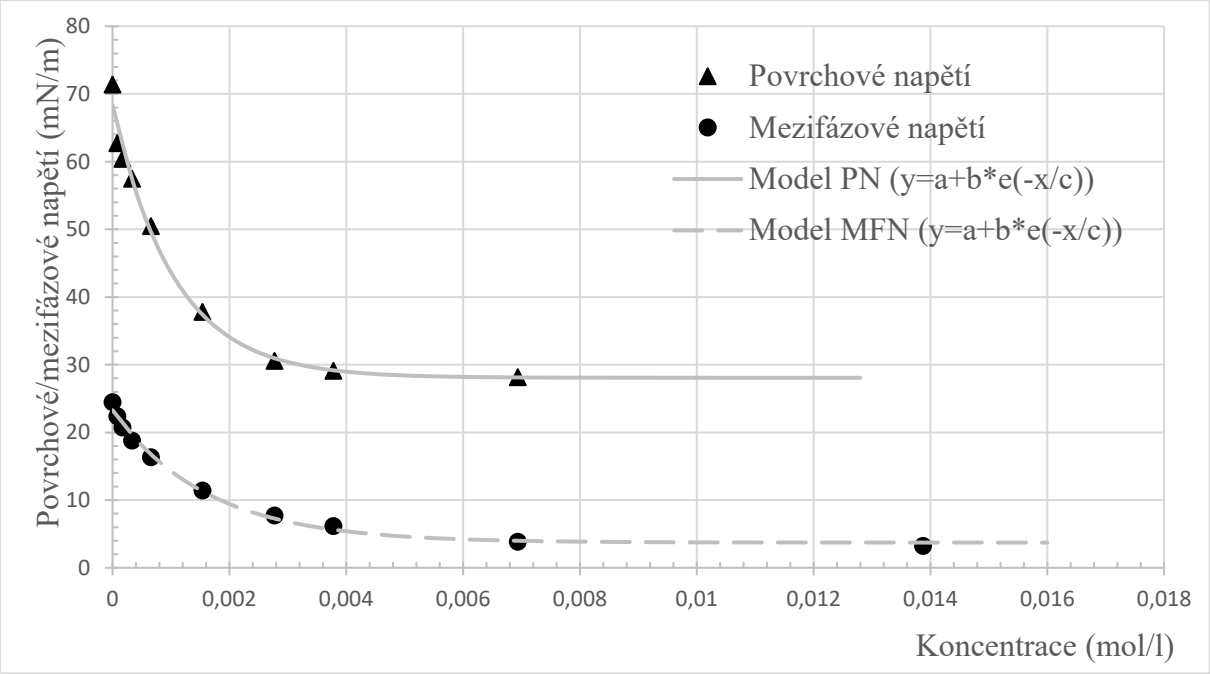


Graf 2: Závislost povrchového/mezifázového napětí na koncentraci roztoku terc-butylalkoholu

Závislost povrchového/mezifázového napětí na koncentraci roztoku laurylsíranu sodného

Závislost jak povrchového, tak mezifázového napětí laurylsíranu sodného na koncentraci vykazuje jasně exponenciální průběh (viz. graf č.3). Při koncentracích menších než 2 mmol/l se s rostoucí koncentrací snižuje povrchové napětí strmě. V rozmezí koncentrací 2–5 mmol/l se povrchové napětí mění pozvolna. Při koncentracích vyšších než 5 mmol/l se již povrchové napětí přestává měnit, stává se konstantním.

Závislost mezifázového napětí je v tomto případě velice podobná závislosti povrchového napětí.



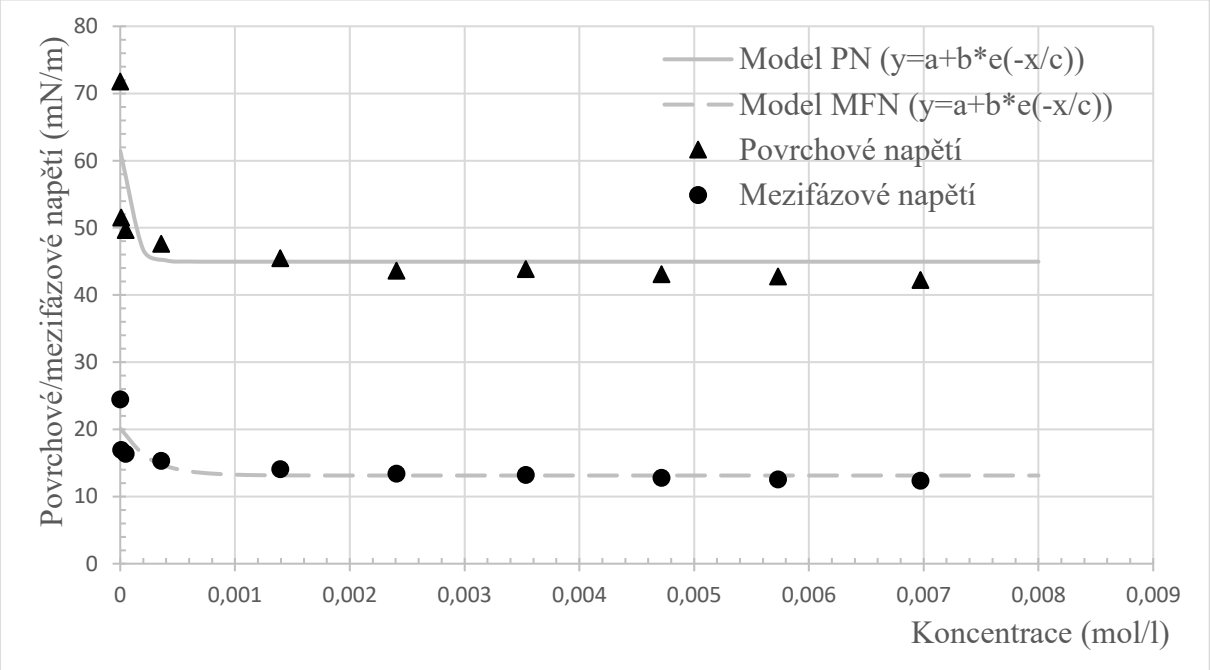
Graf 3: Závislost povrchového/mezifázového napětí na koncentraci roztoku laurylsíranu sodného

Závislost povrchového/mezifázového napětí na koncentraci roztoku polyetylen polypropylen glykolu

Závislost povrchového napětí pro roztok polyetylen polypropylen glykolu je znázorněna v grafu č. 4. V případě této povrchově aktivní látky stačily ke značnému snížení povrchového napětí velmi malé koncentrace. Čím je vyšší molární hmotnost, tím je nižší kritická micelární koncentrace [1] [7]. Povrchové napětí se začíná ustalovat okolo koncentrace 0,2 mmol/l. Při vyšších koncentracích než 1 mmol/l jsou poklesy povrchového napětí nepatrné.

Závislost mezifázového napětí má přibližně stejný průběh jako závislost povrchového napětí, samozřejmě jsou hodnoty posunuty k nižším napětím.

Při měření jak povrchového, tak mezifázového napětí bylo pozorováno, že rozdíl mezi první a poslední naměřenou hodnotou napětí pro stejnou koncentraci byl značný. Tento jev se dá podle mého názoru vysvětlit velkou molární hmotností uhlovodíkové části této povrchově aktivní části. U velkých molekul PAL trvá difuze mnohem delší dobu [1], na počátku měření nemusí být všechny molekuly PAL nashromážděny na mezifázi.

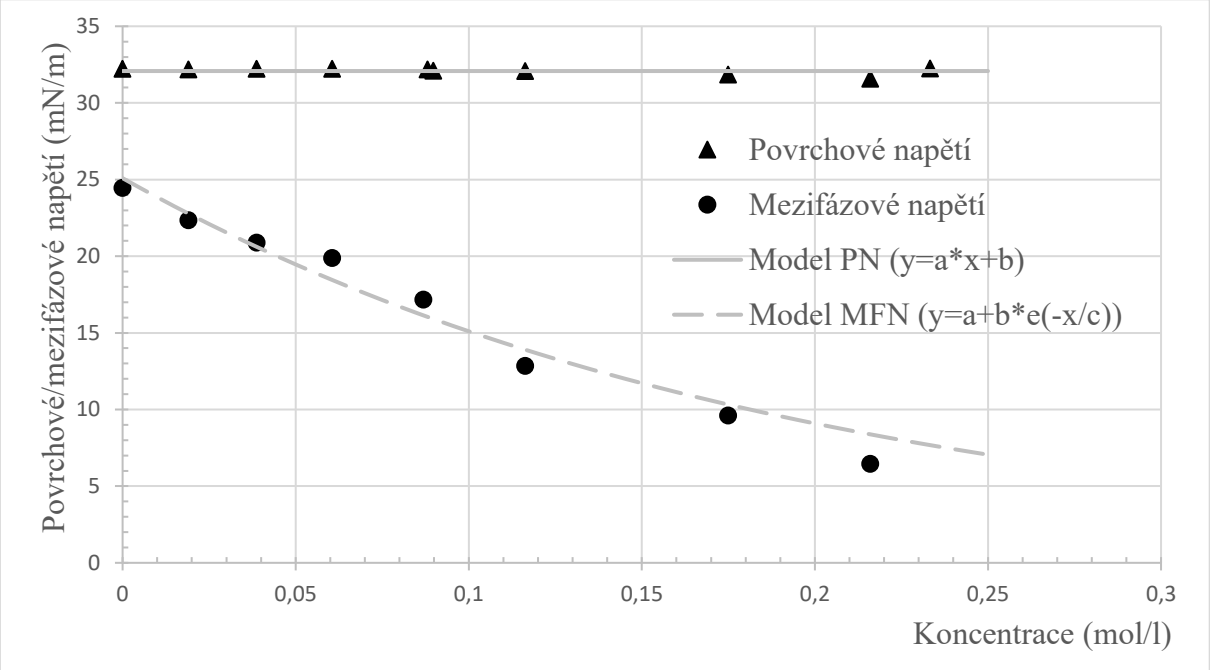


Graf 4: Závislost povrchového/mezifázového napětí na koncentraci roztoku polyetylen polypropylen glykolu

Závislost povrchového/mezifázového napětí na koncentraci roztoku propylenglykol monostearátu

V grafu č.5 je znázorněna závislost povrchového a mezifázového napětí. Povrchové napětí propylenglykol monostearátu nemělo tendenci se snižovat ani při vyšších koncentracích. Povrchové napětí vykazuje lineární průběh.

Naopak mezifázové napětí se při zvyšování koncentrace roztoku zvolna snižuje v celém naměřeném rozsahu koncentrací. Bohužel při pokusu o změření vyšších koncentrací roztoku se při velmi nízkém napětí vždy utrhnul kapalný film z měřící sondy. Protože přístroj byl schopen naměřit pouze dvě nebo tři hodnoty mezifázového napětí před utržením filmu, nebyly tyto hodnoty zaneseny do koncentrační řady.

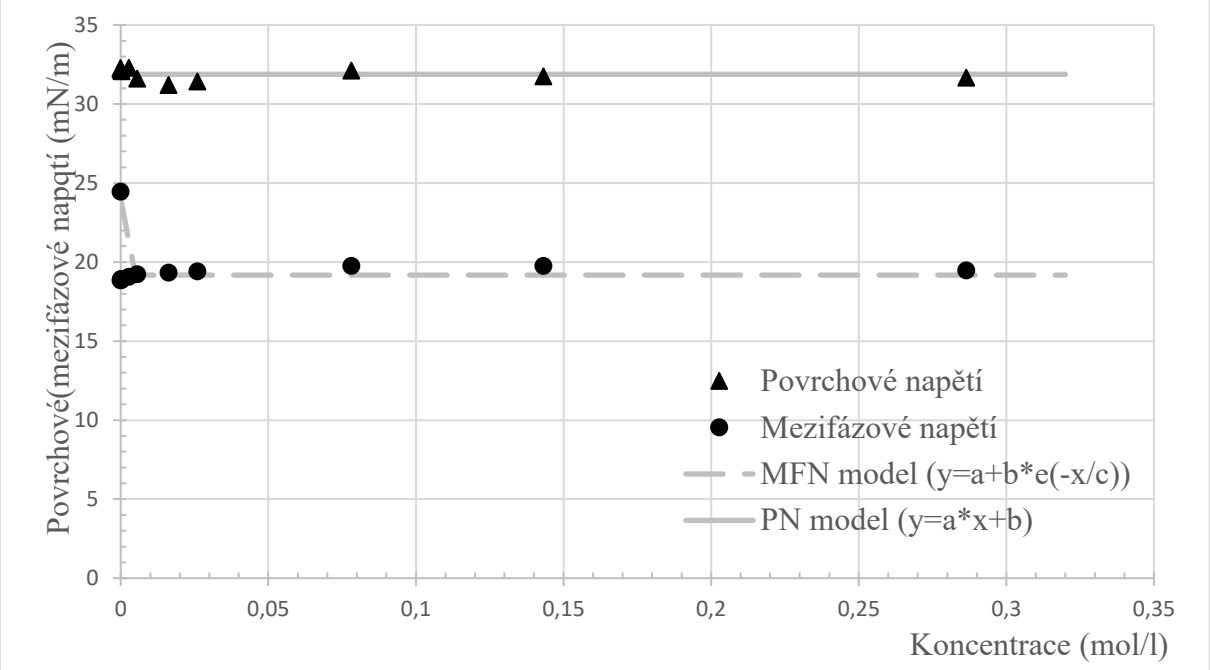


Graf 5: Závislost povrchového/mezifázového napětí na koncentraci roztoku propylenglykol monostearátu

Závislost povrchového/mezifázového napětí na koncentraci roztoku kyseliny olejové

Poslední závislostí je závislost povrchového a mezifázového napětí roztoku kyseliny olejové (graf č. 6). Křivka popisující závislost povrchového napětí na koncentraci roztoku má lineární průběh. Zvyšování koncentrace nemělo na snížení povrchového napětí velký vliv.

U závislosti mezifázového napětí stačilo nepatrné množství kyseliny olejové v roztoku pro snížení mezifázového napětí. Již okolo koncentrace 0,1 mmol/l se mezifázové napětí ustálilo a při vyšších koncentracích než 0,1 mmol/l zůstává konstantní na hodnotě přibližně 19,75 mN/m.

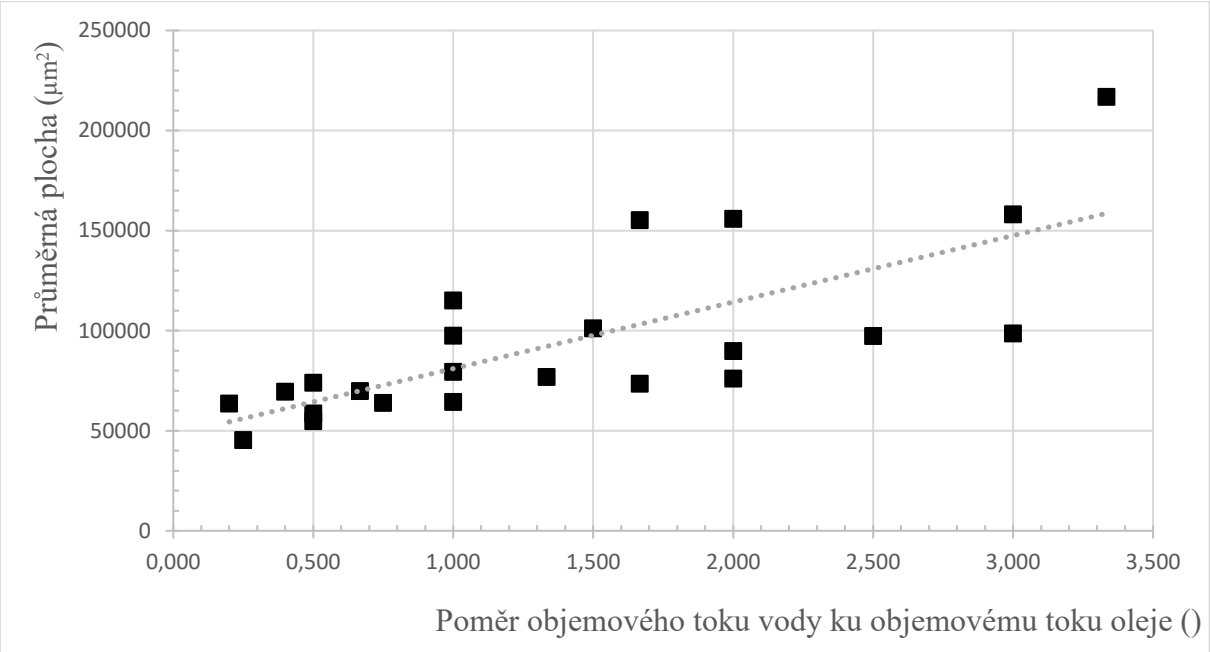


Graf 6: Závislost povrchového/mezifázového napětí na koncentraci kyseliny olejové

4.2 Model pro funkční popis závislosti

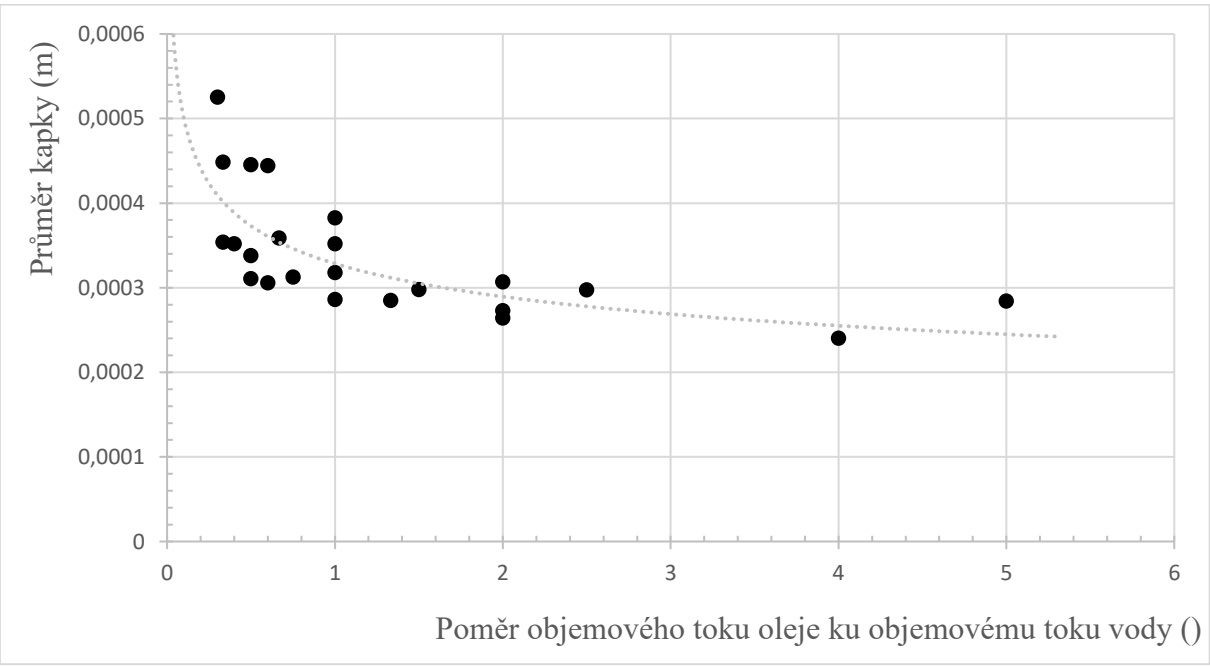
Analýza obrazu byla provedena pro roztok terc-butanolu. Pomocí této analýzy dat z generátoru kapek byly získány veličiny popisující geometrii kapek a jejich tok (např. Q_v/Q_o, Q_o/Q_v Reynoldsovo číslo, kapilární číslo, průměr kapky…). Z těchto veličin byly sestaveny následující závislosti.

Poměr objemového toku vody ku objemovému toku oleje Q_v/Q_o je lineárně závislý na průměrné ploše (graf č. 7). Čím větší je Q_v/Q_o, tím větší bude i průměrná plocha.



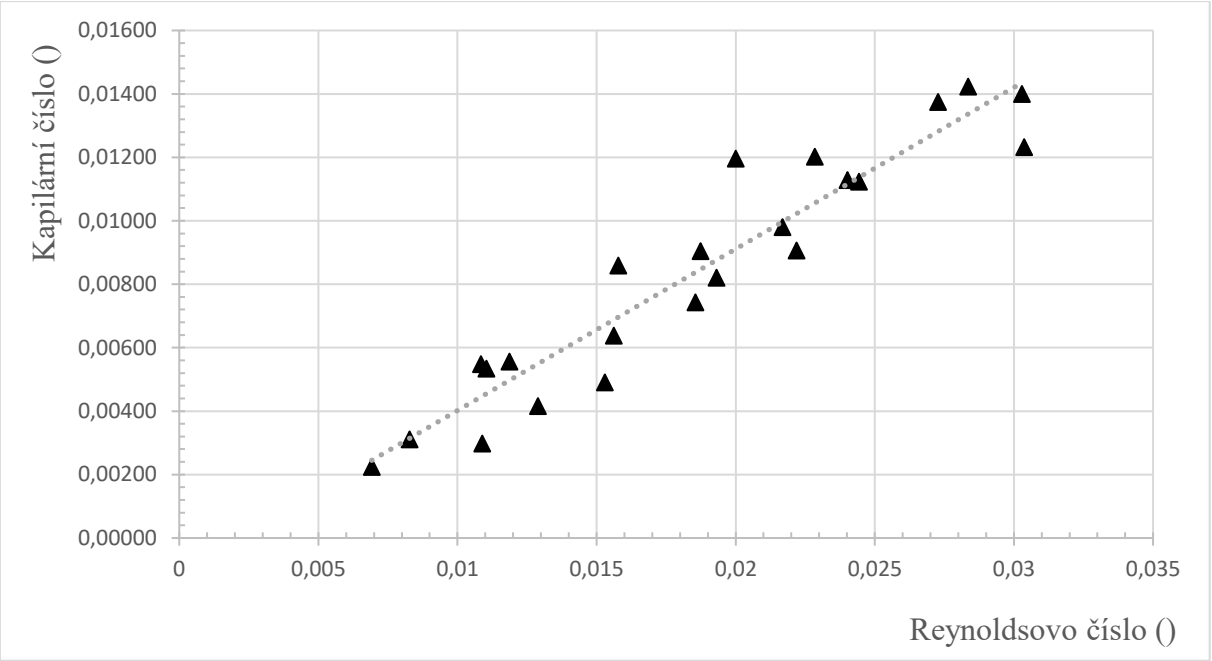
Graf 7: Závislost průměrné plochy na poměru objemových toků

Závislost průměru kapky na poměru objemového toku oleje ku objemovému toku vody je exponenciální. Se zmenšujícím se průměrem kapky se Q_o/Q_v exponenciálně zvětšuje. Tato závislost je znázorněna v grafu č. 8.



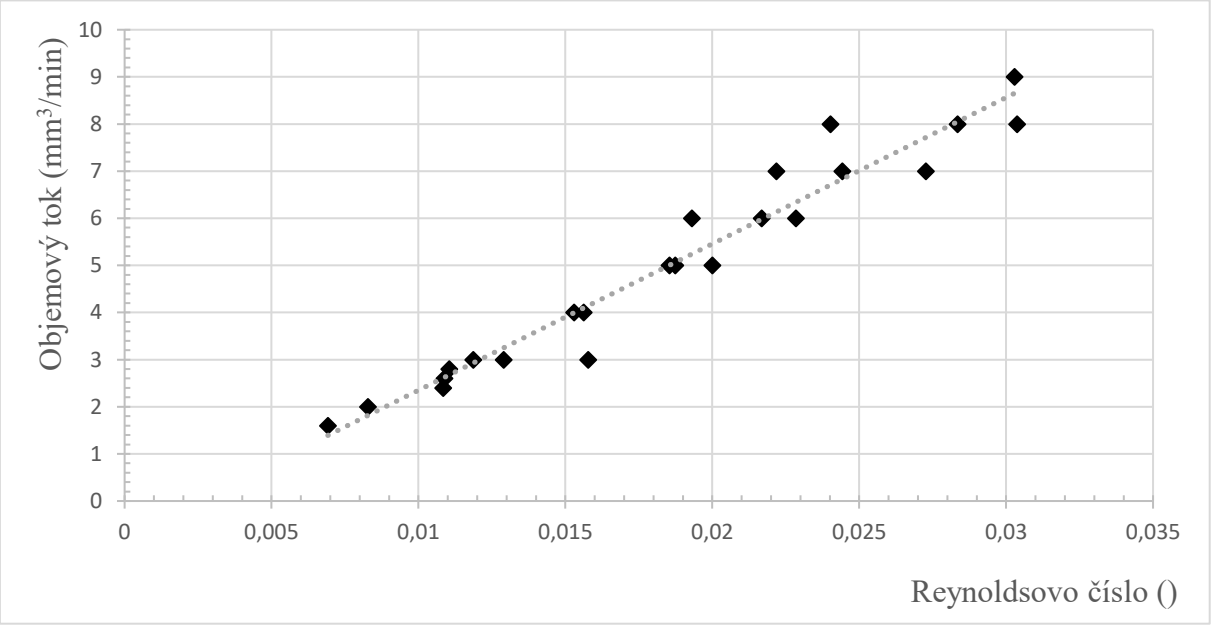
Graf 8: Závislost průměru kapky na poměru objemového toku oleje ku objemovému toku vody

V grafu č. 9 je znázorněna závislost kapilárního čísla na čísle Reynoldsově. Platí, že Reynoldsovo číslo se lineárně zvyšuje s číslem kapilárním.



Graf 9:Závislost kapilárního čísla na Reynoldsově čísle

Vztah mezi objemovým tokem a Reynoldsovým číslem je taktéž lineární (graf č. 10). S rostoucím Reynoldsovým číslem roste i objemový tok.



Graf 10:Závislost objemového toku na Reynoldsově čísle

V grafu č. 11 je zobrazena závislost průměrné plochy na průměrné rychlosti. Vztah mezi těmito veličinami je exponenciální. S rostoucí průměrnou rychlostí se průměrná plocha exponenciálně snižuje.

5 Závěr

Teoretická část řeší problematiku povrchově aktivních látek, povrchového a mezifázového napětí, vznik a stabilitu emulzí a generátory kapek. Část experimentální je zaměřena na přípravu roztoků a metodu měření povrchového a mezifázového napětí, seznamuje s použitými materiály a popisuje zařízení generátorů kapek.

Cílem této bakalářské práce bylo naměřit závislost povrchového a mezifázového napětí systému olej – voda v závislosti na přídavku povrchově aktivních látek: oleátu sodného, terc – butylalkoholu, laurylsíranu sodného, polyetylen polypropylen glykolu, propylenglykol monostearátu a kyseliny olejové. Tyto koncentrační závislosti jsou prezentovány v kapitole 4.1. Pro každou závislost byl popsán vliv přídavku povrchově aktivní látky na povrchové / mezifázové napětí. Každá povrchově aktivní látka má trochu jinou koncentrační závislost. Její tvar a také umístění na ose koncentrací závisí hlavně na velikosti molekuly a zastoupení funkčních skupin a v neposlední řadě na délce uhlovodíkového řetězce. Bylo potvrzeno, že čím má molekula povrchově aktivní látky větší molární hmotnost, tím je nižší kritická micelární koncentrace. V grafu č. 4 je znázorněna koncentrační závislost pro polyetylen polypropylen glykol, kritická micelární koncentrace se pohybuje pouze okolo koncentrace 0,2 mmol/l.

Dalším cílem práce bylo stanovit optimální koncentraci povrchově aktivních látek v roztocích pro zaručení vysoké stability emulze.

Byl proveden experiment na mikrofluidním generátoru kapek. Získaná obrazová informace byla zpracována obrazovou analýzou a byla získaná data. Tato data byla použita pro výpočet bezrozměrných veličin, ze kterých byly sestrojeny závislosti (grafy č. 7, 8, 9 a 10) popisující průběh experimentu.

Cíle bakalářské práce se podařilo naplnit.

6 Seznam použité literatury

[1] VOJUCKIJ, Sergej Sergejevič. *Kurs koloidní chemie.* Přeložil Josef ŠOBR, přeložil Vladimír KARPENKO. Praha: SNTL, 1984.

[2] HOLMBERG, K., B. JÖNSSON, B. KRONBERG and B. LINDMAN, *Surfactants and Polymers in Ageous Solutions.* 2nd Edition. Guildford: John Wiley & Sons, ©2002. ISBN 0-471-49883-1.

[3] WICHTERLE, Kamil. *Povrchové/mezifázové napětí v hydrostatice a hydrodynamice.* Praha: Procesní inženýrství, 1997. Edice MAPRINT. ISBN 80-86059-24-3.

[4] KRÜSS GmbH. *Tensiometer K100 MK2/SF/C, Instruction Manual V2-05*. Hamburg: KRÜSS GmbH, 2001-2005.

[5] KELLÖ, Vojtech a Alexander TKÁČ. *Fyzikálna chémia*. 3. vyd. Bratislava: Alfa, c1969. Chemická literatúra.

[6] ATKINS, Peter and Julio de PAULA, Atkins´*Physical Chemistry*. 10th Edition. Oxford: Oxford University Press, 2014. ISBN 978-0-19-969740-3.

[7] SHAW, J. Duncan, *Introduction to Colloid & Surface Chemistry.* 4th Edition. Butterworth: Butterworth-Heinemann, ©1992. ISBN 0-7506-1182-0.

[8] HUEBNER, A., S. SHARMA, SRISA-Art M, F. HOLLFELDER, J.B. EDEL, A.J. deMELLO, *Microdroplets: A Sea of Applications?* Lab on Chip, 2008.

[9] DAY, P., A. MANZ, Y. ZHANG. *Microdroplet Technology: Principles and emerging applicationsin biology and chemistry.* New York: Springer, 2012. ISBN 978-1-4614-3264-7.

[10] ANDERSON, D.M. and G.B. McFADDEN, *Diffuse – interface methods in fluid mechanics: Annual Review of Fluid Mechanics*. 1998.

[11] HIRT, C. and B. NICHOLS, *Volume of fluid (VOF) method for the dynamics of free boundaries.* Journal for Computational Physics, 1981.

[12] LIU, H.H. and Y.H. ZHANG, *Droplet formation in a T-shaped microfluidic junction: Journal of Applied Physics.* 2009. ISSN 0021-8979.

[13] GRAAF, T. van der, M.L.J. STEEGMANS, R.G.N. van der SMAN, C.G.P.H. SCHROEN, R.M. BOOM, *Dropletformation in a T-shaped microchannel junction: a model systém for membrane emulsifiation.* 2005. ISSN 0927-7757.

[14] GRAAF, T. van der, C.G.P.H. NISISAKO, R.G.N. van der SMAN, C.G.P.H. SCHROEN, R.M. BOOM, *Boltzmann simulations of droplet formation in a T-shaped microchannel.* Langmuir, 2006.

[15] CHEMICALBOOK. *ChemicalBook.com* [online]. ©2016 [cit. 2019-03-20]. Dostupné z: https://www.chemicalbook.com/.

[16] KLUSÁK, J. and M. Večeř, *Customizable 3D-printed droplet-microfluidic device for defined emulsion preparation.* Prague: International congres CHISA 2018 25-29. August 2018.

7 Seznam obrázků

Obrázek 1: Závislost povrchového napětí na koncentraci povrchově aktivní látky [4] 2
Obrázek 2: Schématický obrázek PAL před uspořádáním (A), globulární micela (B) a cylindrická micela (C) [1] 4
Obrázek 3: Závislost povrchového napětí na koncentraci PAL [5] 5
Obrázek 4: Model pro výpočet vykonané práce při tvorbě kapalného filmu [6] 6
Obrázek 5: Síly působící na molekuly kapalin [5] 7
Obrázek 6: Závislost povrchového napětí vody na teplotě [6] 7
Obrázek 7: Rovnováha tří fází [3] 10
Obrázek 8: Emulze před (A) a po homogenizaci (B) [5] 11
Obrázek 9: Vznik emulze dvou nemísitelných kapalin [5] 12
Obrázek 10: Schéma reverze emulze typu O/V na typ V/O [1] 14
Obrázek 11: Schéma T-spoje [9]. 17
Obrázek 12: Tvorba kapek v místě křížení kanálů (Q = 0,6) [9] 19
Obrázek 13:Tvorba kapek za křížením kanálů (Q = 2,5) [9] 19
Obrázek 14:Stabilní paralelní proud dispergované fáze (Q = 3) [9] 19
Obrázek 15:Schematické znázornění aparatury generátoru kapek [16] 23
Obrázek 16:Usazení mikrofluidního čipu do rámu [16] 23
Obrázek 17:Připojení fází k mikrofluidnímu čipu (O-olej, V-voda) [16] 24
Obrázek 18:Aparatura generátoru kapek [16] 24
Obrázek 19:Zaměřená oblast mikrofluidní cely za podmínek nízkého průtoku [16] 25
Obrázek 20:Zaměřená oblast mikrofluidní cely za podmínek vysokého průtoku [16] 25

8 Seznam tabulek

Tabulka 1: Tabulka hodnot povrchového napětí kapalin při 293 K [1] [6] 6
Tabulka 2: Povrchové a mezifázové napětí proti vodě při 293 K [7] 10
Tabulka 3: Seznam použitých povrchově aktivních látek 20

9 Seznam grafů

Graf 1: Závislost povrchového/mezifázového napětí na koncentraci roztoku oleátu sodného 26
Graf 2: Závislost povrchového/mezifázového napětí na koncentraci roztoku terc-butylalkoholu 27
Graf 3: Závislost povrchového/mezifázového napětí na koncentraci roztoku laurylsíranu sodného 28
Graf 4: Závislost povrchového/mezifázového napětí na koncentraci roztoku polyetylen polypropylen glykolu 29
Graf 5: Závislost povrchového/mezifázového napětí na koncentraci roztoku propylenglykol monostearátu 30
Graf 6: Závislost povrchového/mezifázového napětí na koncentraci kyseliny olejové 31
Graf 7: Závislost průměrné plochy na poměru objemových toků 32
Graf 8: Závislost průměru kapky na poměru objemového toku oleje ku objemovému toku vody 32
Graf 9:Závislost kapilárního čísla na Reynoldsově čísle 33
Graf 10:Závislost objemového toku na Reynoldsově čísle 33