



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

VISKOELASTICKÉ VLASTNOSTI HYDROGELOVÝCH SYSTÉMŮ V ZÁVISLOSTI NA RELATIVNÍ VLHKOSTI

VISCOELASTIC PROPERTIES OF HYDROGELS DEPENDING ON RELATIVE HUMIDITY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ludmila Kouřilová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jiří Smilek, Ph.D.

BRNO 2022

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1670/2021 Akademický rok: 2021/22
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Ludmila Kouřilová**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie pro medicínské aplikace
Vedoucí práce: **Ing. Jiří Smilek, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Viskoelastické vlastnosti hydrogelových systémů v závislosti na relativní vlhkosti

Zadání bakalářské práce:

- 1) zpracovat literární rešerši na téma stanovení mechanických vlastností hydrogelů v závislosti na relativní vlhkosti
- 2) optimalizace stanovení viskoelastických vlastností hydrogelových materiálů jako funkce relativní vlhkosti
- 3) ověřit optimalizovanou metodiku vlhkostní cely na vybraných hydrogelových systémech
- 4) diskutovat použitelnost vlhkostní cely při měření viskoelastických vlastností hydrogelů

Termín odevzdání bakalářské práce: 27.5.2022:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Ludmila Kouřilová
studentka

Ing. Jiří Smilek, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2022

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá především stanovením závislosti viskoelastických vlastností fyzikálně síťovaných hydrogelů na relativní vlhkosti řízené vlhkostní celou (jakožto příslušenstvím k rotačnímu reometru), popřípadě exsikátorem se sušicím médiem. Hlavním cílem byla optimalizace metodiky vlhkostní cely pro reologické stanovení viskoelastických vlastností hydrogelových materiálů jako funkce relativní vlhkosti a ověření této metodiky na agarózovém hydrogelu. Výsledky ukázaly, že agarózový hydrogel po vystavení zvolené relativní vlhkosti postupně ztrácí disperzní prostředí, což v případě měření se standardním nastavením kontroly měřicí štěrby, která je během měření konstantní, vede ke ztrátě kontaktu horního senzoru reometru se vzorkem. Jako vhodné řešení se ukázalo nastavení kontroly normálové síly, které vedlo k postupnému snižování výšky horního senzoru reometru, což umožnilo udržet během vysychání hydrogelu normálovou sílu na požadované hodnotě. Vlhkostní cely se ukazuje jako vhodná metoda stanovení závislosti viskoelastických vlastností hydrogelů na relativní vlhkosti. Na rozdíl od použití exsikátoru se sušicím médiem nedochází k tak prudkému sušení hydrogelového vzorku, které by vedlo k porušení struktury na jeho povrchu. Další výhodou vlhkostní cely je schopnost udržet požadovanou hodnotu relativní vlhkosti i v případě, že gel začne do svého okolí uvolňovat disperzní prostředí, což v exsikátoru se sušicím médiem možné nebylo.

ABSTRACT

This bachelor thesis is mainly aimed on the determination of the dependence of the viscoelastic properties of physically crosslinked hydrogels on the relative humidity controlled by humidity cell (as an accessory to a rotary rheometer), or the desiccator with the drying medium. The main objective was to optimise the methodology of the humidity cell for the rheological determination of the viscoelastic properties of hydrogel materials as a function of relative humidity and to verify experimental setup on the agarose hydrogel. The results showed that the agarose hydrogel gradually loses its dispersion medium after exposure to chosen relative humidity, resulting in a loss of contact between the upper rheometer sensor and the sample when measured with the standard measurement gap control setting, which is constant during the measurement. The setting of the control of normal force proved to be an appropriate solution, which has led to a gradual reduction in the height of the upper rheometer sensor in an attempt to keep the normal force at the desired level during the drying of the hydrogel. A humidity cell proves to be an appropriate method for determining the dependence of the viscoelastic properties of hydrogels on relative humidity. Unlike the use of a desiccator with drying medium, the drying of the hydrogel sample does not result in such rapid drying that it breaks the texture on its surface. Another advantage of a humidity cell is the ability to maintain the desired relative humidity value even if the gel begins to release dispersion medium into its surroundings, which was not possible with a desiccator with drying medium.

KLÍČOVÁ SLOVA

reologie; hydrogely; agaróza; vlhkostní cely; relativní vlhkost; viskoelastické vlastnosti

KEY WORDS

rheology; hydrogels; agarose; humidity cell; relative humidity; viscoelastic properties

KOUŘILOVÁ, Ludmila. *Viskoelastické vlastnosti hydrogelových systémů v závislosti na relativní vlhkosti*. Brno, 2022. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/138856>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Jiří Smilek.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že jsem všechny použité literární zdroje správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
Ludmila Kouřilová

Poděkování:

Touto cestou bych ráda poděkovala především svému vedoucímu bakalářské práce Ing. Jiřímu Smilkovi, Ph.D. za cenné rady, přátelský přístup, vynaložený čas během konzultací, neustále optimistickou náladu a motivaci nejen při zpracovávání bakalářské práce, ale během celého studia. Velký dík patří také mému konzultantovi Ing. Martinovi Kadlecovi za neuvěřitelnou ochotu a pomoc při řešení experimentální části bakalářské práce. V neposlední řadě bych ráda poděkovala svojí rodině za podporu, kterou mi po celou dobu studia poskytovala.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
	2.1 Hydrogely	8
	2.1.1 Vlastnosti hydrogelů	8
	2.1.2 Sušení hydrogelů.....	10
	2.1.3 Dělení hydrogelů.....	11
	2.1.4 Příprava hydrogelů.....	11
	2.1.5 Agaróza	13
	2.2 Reologie.....	14
	2.2.1 Úvod.....	14
	2.2.2 Viskoelastické chování polymerů	15
	2.2.3 Newtonské kapaliny	15
	2.2.4 Neneutonské kapaliny	16
	2.2.5 Oscilační testy	16
	2.3 Reometr.....	19
	2.4 Vlhkostní cela	20
3	SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	21
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	24
	4.1 Použité chemikálie.....	24
	4.2 Použité přístroje	24
	4.3 Příprava agarózového hydrogelu	24
	4.4 Optimalizace měření závislosti viskoelastivity na relativní vlhkosti.....	24
	4.4.1 Úvod.....	24
	4.4.2 Řízení relativní vlhkosti s využitím exsikátoru	25
	4.4.3 Řízení relativní vlhkosti pomocí vlhkostní cely	26
	4.4.4 Amplitudové deformační testy.....	26
	4.4.5 Optimalizace vlhkostní cely.....	27
	4.4.6 Shrnutí poznatků optimalizace vlhkostní cely	30
	4.5 Sušení agarózového hydrogelu	30
	4.6 Bobtnání xerogelů.....	31
5	VÝSLEDKY A DISKUZE	32
	5.1 Závislost viskoelastivity na relativní vlhkosti řízené exsikátorem	32

5.1.1	Sušicí médium v podobě chloridu hořečnatého	32
5.1.2	Sušicí médium v podobě silikagelu	33
5.1.3	Exsikátor s vodou.....	35
5.2	Závislost viskoelasticity na relativní vlhkosti řízené vlhkostní celou	36
5.2.1	Měření při 5% relativní vlhkosti	36
5.2.2	Měření při 45% relativní vlhkosti	37
5.2.3	Měření při 95% relativní vlhkosti	38
5.2.4	Shrnutí výsledků vlhkostní cely	39
5.2.5	Měření čerstvě připraveného hydrogelu při 85% relativní vlhkosti	40
5.3	Sušení agarózového hydrogelu	40
5.4	Bobtnání xerogelů.....	41
6	ZÁVĚR	44
7	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	46
8	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ.....	49
9	PŘÍLOHY.....	50

1 ÚVOD

Hydrogely jsou trojrozměrné polymerní sítě, které jsou schopné zadržovat velké množství vody. Díky jejich laditelným vlastnostem nachází široké uplatnění v podobě nosičů léčiv, obvazů na rány, kosmetice, zemědělství, tkáňovém inženýrství či při výrobě kontaktních čoček. Jedním z rozhodujících faktorů správného navržení hydrogelu pro určitou aplikaci jsou jeho mechanické vlastnosti. Ty úzce souvisí s viskoelastickými vlastnostmi, které můžeme ovlivnit například změnou teploty, pH, vlhkosti nebo změnou molekulové hmotnosti polymerního řetězce, který tvoří trojrozměrnou síť ve struktuře hydrogelu. Mechanické vlastnosti, jako jsou pevnost a viskoelasticita, lze stanovit reologickými a mechanickými testy, přičemž v případě hydrogelů jsou nejpoužívanější testy oscilační (frekvenční, amplitudové deformační a časové). Základní veličiny využívané k vyjádření viskoelastických vlastností jsou paměťový a ztrátový modul, přičemž paměťový modul charakterizuje deformační energii uloženou vzorkem během namáhání, a naopak ztrátový modul nám kvantifikuje deformační energii disipovanou vnitřním třením během proudění.

Teoretická část této bakalářské práce je zaměřena především na uvedení do problematiky hydrogelových materiálů a reologii, včetně popisu vybraných reologických testů, které byly použity v rámci experimentální činnosti. Na teoretickou část navazuje literární rešerše, která se zabývá viskoelastickými vlastnostmi hydrogelových soustav v závislosti na relativní vlhkosti a použitelností reologie při stanovení této závislosti.

V experimentální části je popsána optimalizace stanovení viskoelastických vlastností hydrogelových materiálů jako funkce relativní vlhkosti, a to především se zaměřením na optimalizaci metodiky použití vlhkostní cely a jejím ověření na vybraném příkladu fyzikálně síťovaného hydrogelu (tj. termoreverzibilní agarózový hydrogel). Vhodnost použití vlhkostní cely pro stanovení zmiňované závislosti je porovnána s aplikací exsikátoru se sušicím médiem jakožto metodou řízení relativní vlhkosti.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Hydrogely

Gely řadíme mezi disperzní systémy, což jsou soustavy obsahující disperzní podíl, který je rozptýlený v disperzním prostředí. V případě hydrogelů je disperzní podíl tvořen hydrofilním polymerem a disperzní prostředí představuje voda [1]. Tyto trojrozměrné sítě hydrofilních polymerů jsou vesměs tvořeny funkčními skupinami jako jsou: $-NH_2$, $-COOH$, $-OH$, $-CONH_2$, $-SO_3H$. Polymery tvořící hydrogely mohou bobtnat ve vodě a jsou schopny zadržovat velké množství vody bez toho, aniž by se rozpustily [2, 3]. Schopnost hydrogelů absorbovat vodu vyplývá z hydrofilních funkčních skupin navázaných na polymerní kostru, zatímco za jejich odolnost vůči rozpouštění odpovídá zesíťování mezi polymerními řetězci (uzly). V závislosti na vlastnostech použitého polymeru a také na povaze a hustotě síťových spojů mohou takové struktury v rovnováze obsahovat různá množství vody. Ve většině případů je v nabobtnalém stavu hmotnostní podíl vody (disperzního prostředí) v hydrogelu mnohem vyšší než hmotnostní podíl polymeru (disperzního podílu) [3]. Podle definice musí voda tvořit alespoň 10 % celkové hmotnosti (nebo objemu), abychom mohli materiál považovat za hydrogel [2].

Hydrogely mohou být vytvořeny z přírodních polymerů (tzv. biopolymerů), například z alginátu, celulózy, želatiny a pektinu, nebo syntetických polymerů, jako jsou polyvinylalkohol a polyakrylamid. Syntetické hydrogely mají vynikající mechanické vlastnosti, ale ve většině případů se pro přípravu především chemicky síťovaných hydrogelů využívají toxická síťovací činidla (např. glutaraldehyd, tetramethylethyldiamin, polysulfidy, ...). Naproti tomu přírodní hydrogely mají lepší biologickou odbouratelnost, biokompatibilitu, hydrofilní vlastnosti a z bezpečnostního hlediska jsou vhodnější, ovšem na rozdíl od syntetických hydrogelů nemusí vykazovat dostatečné mechanické vlastnosti [4].

Pokud se vysušený gel, který má schopnost přejít zpět do své hydratované formy (tzv. reverzibilní xerogel), dostane do kontaktu s vodou, začne bobtnat v důsledku hydratace hydrofilních skupin. Vodu, která se během bobtnání naváže na hydrofilní skupiny polymerního řetězce označujeme za primárně vázanou. Obnažené hydrofobní skupiny se následně také hydratují a v tomto případě hovoříme o sekundárně vázané vodě. Kromě primárně a sekundárně vázané vody rozlišujeme i vodu volnou, která zabírá prostor mezi polymerními řetězci, většími póry nebo dutinami a k jejíž absorpci dochází v důsledku osmotické hnací síly [4].

2.1.1 Vlastnosti hydrogelů

Strukturní vlastnosti, jako například orientace vláken, pórovitost a typ vazeb ovlivňují propustnost, bobtnání, difúzi a také mechanické vlastnosti. Tyto strukturní vlastnosti můžeme stanovit pomocí elektronové, konfokální, optické a atomární mikroskopie. Informace o struktuře sítě, hustotě síťování, nebo velikosti ok můžeme objasnit pomocí takzvaných rozptylových technik, které využívají rozptyl světla, rozptyl neutronů, nebo rentgenové záření. Mechanické vlastnosti, jako jsou pevnost a viskoelastičita, lze stanovit reologickými a mechanickými testy a jsou závislé na složení a orientaci polymeru, obsahu vody a zesílení. Typ a hustota zesílení ovlivňují nejen mechanické vlastnosti, ale také mechanismus gelovatění, propustnost a degradaci [4].

Vlastnosti polymerního gelu lze řídit manipulací s mikrostrukturou hlavního řetězce a okolní kapaliny. Například zvětšením rozestupu mezi příčnými vazbami gelu můžeme změnit jeho mechanické vlastnosti, a to buď zvýšením molekulové hmotnosti polymerního řetězce spojujícího příčné vazby, nebo zředěním gelu disperzním podílem (vodou) [5].

Reakce gelu na vnější síly se značně liší v závislosti na době, po kterou je gel této síle vystaven. Ve zředěném solu má polymerní řetězec spektrum relaxačních dob, které definuje, jak rychle se polymer může uvolnit z deformace. Deformace roztahují a vyrovnávají segmenty polymeru, snižují počet dostupných konformací a tím snižují i jeho entropii. Náhodný Brownův pohyb má za následek zvýšení konformační entropie polymeru a snížení uloženého elastického napětí. Konce polymeru se mohou přeskupit velmi rychle, ale střed polymeru je omezený a může se uvolnit až po uvolnění konců. Polymerní gely se mohou stále vnitřně přeskupovat a rozptylovat energii, což má za následek viskoelastický charakter [5].

Mechanické vlastnosti

Jednou z vlastností gelu je schopnost odolávat tečnému napětí, kterému odolává až do okamžiku, kdy je dosaženo hodnoty kritického napětí. Tato hodnota závisí na koncentraci uzlů a jejich pevnosti. S rostoucím množstvím vazeb mezi řetězci polymeru klesá možnost změny tvaru makromolekuly a vzniká o to tužší, méně ohebná prostorová síť. Až do okamžiku dosažení hodnoty kritického napětí, se gel chová jako elastické tuhé těleso a po překonání této hodnoty začne docházet k deformaci materiálu [1].

Stárnutí gelu

Po přípravě gelu se řetězce stále přeskupují a gel se nenachází v termodynamické rovnováze. Tím pádem je zpočátku gel schopný v objemové jednotce pojmout větší množství disperzního prostředí než poté, co se struktura plně dotvoří. S postupem času narůstá množství spojů v síťovité struktuře, což vede k vytlačování disperzního prostředí, které se již do sítě nevejde. Tento jev lze také nazývat synerezí a může být podporován například zvýšením teploty [1].

Transportní vlastnosti

Díky svým absorpčním a viskoelastickým vlastnostem mají hydrogely široké uplatnění v aplikacích, jako je imobilizace enzymů, chromatografie a řízené uvolňování biomolekul [6, 7]. Za viskoelastické vlastnosti odpovídá přeskupování prostorové konfigurace (porušení a přetvoření příčných vazeb). Úplné pochopení viskoelastických vlastností hydrogelů je klíčové pro správný návrh těchto systémů [7].

V podobě transportních matic se hydrogely často používají v potravinářství, lékařství, agronomii a kosmetickém průmyslu [6]. Transportní vlastnosti do jisté míry ovlivňují jejich použití v biomedicínských aplikacích. K pohybu intersticiální tekutiny hydrogelu může docházet působením koncentračního gradientu během difúze rozpuštěné látky (například v lidském těle během uvolňování léčiva), popřípadě při filtraci tekutin přes hydrogelové membrány, přičemž tato filtrace je poháněna tlakovým gradientem. Oba gradienty pohybují rozpuštěnými látkami i tekutinou současně. [8]

Řízení transportu látek rozpuštěných v hydrogelech hraje roli při posouzení použitelnosti těchto materiálů pro konkrétní aplikace. Například při použití hydrogelu v podobě média pro kultivaci buněk musí buňky spoléhat na transport polymerní sítě, aby byl zajištěn nepřetržitý přístup k živinám. Naopak v případě, že použijeme hydrogel pro transport léčiv, omezená schopnost pohybu makromolekul bude mít spíš pozitivní vliv, protože se léčivo bude uvolňovat postupně a ne naráz [8].

Mobilita rozpuštěných látek difúzí v pórech je definovaná tzv. difúzním koeficientem, zatímco mobilita tekutin prouděním je vyjádřena hydraulickou permeabilitou, která je definovaná jako poměr mezi vnitřní permeabilitou materiálu a dynamickou viskozitou tekutiny. Vztah mezi vnitřní permeabilitou a difuzivitou rozpuštěné látky byl zkoumán v agarózových hydrogelech. Ukázalo se, že konvence i difúze v porézních médiích rostou se zvětšující se šířkou transportních drah (velikostí pórů) a zkracující se délkou těchto cest a klesají se zmenšující se šířkou transportních drah a prodlužující se délkou těchto cest [8].

Přestože se většina studií zabývá hydrogely připravenými ze syntetických polymerů, stále větší pozornost si získávají polysacharidy s gelačními schopnostmi, které jsou biokompatibilní a obecně nebývají toxické. Například polysacharidy jako dextran, pektin a guarová guma nacházejí využití jako zařízení pro dodávání léků specifických pro tlusté střevo, a to zejména díky jejich odolnosti vůči enzymatickému štěpení a degradovatelnosti v přítomnosti mikroflóry tlustého střeva [6].

2.1.2 Sušení hydrogelů

Je obecně známo, že sušení hygroskopických pevných látek je složitý proces, během kterého dochází současně k přenosu tepla a hmoty. Gely jsou vysoce hygroskopické koloidní materiály a množství vázané vody k polymernímu řetězci závisí na vnitřní struktuře makromolekuly. Během sušení gelů dochází z počátku k prudkému náběhu a následně rychlost sušení s časem klesá. To můžeme vysvětlit tím, že gel v průběhu sušení ztrácí disperzní prostředí, což má za následek zvýšení koncentrace polymeru a tím pádem klesá i rychlost sušení z důvodu složitějšího pohybu molekul vody k povrchu gelu a jejich následnému odpaření [9].

Voda, která je absorbována polymerem působí jako změkčovadlo. Snižuje teplotu skelného přechodu, tuhost a pevnost, takže se zvyšujícím se stupněm hydratace klesá pevnost gelu [10].

Jedním z faktorů, které hrají roli při vysychání gelů, je relativní vlhkost, což je poměr mezi množstvím vodních par ve vzduchu a maximálním možným množstvím par, které je vzduch za daných podmínek (teploty a tlaku) schopen pojmout. Se zvyšující se hodnotou relativní vlhkosti klesá rychlost sušení a zároveň klesá tuhost gelu [10].

V případě, že bude gel vystaven řízené relativní vlhkosti ve vlhkostní cele, bude k jeho sušení docházet rychleji než v případě, kdy je vystaven laboratornímu vzduchu. To je způsobeno tím, že nuceně proudící vzduch potřebný k udržení stejnoměrných podmínek ve vlhkostní cele zvyšuje rychlost proudění kolem gelu a tím i rychlost sušení, takže při stejné relativní vlhkosti gel schne rychleji ve vlhkostní cele, než když je volně vystaven laboratornímu vzduchu [10].

2.1.3 Dělení hydrogelů

Existuje několik možností, jak lze hydrogely rozdělit. První možností je rozdělení na hydrogely vytvořené z přírodních polymerů a na hydrogely vytvořené ze syntetických polymerů [2].

Podle mechanismu gelace můžeme gely rozdělit do dvou kategorií. Do první kategorie řadíme fyzikální hydrogely, kde dochází k tvorbě sítě reakcí na změnu podmínek prostředí, jako je teplota, koncentrace iontů, nebo pH [2]. Tato síť může být tvořena slabými vazebnými interakcemi, například vodíkovými vazbami, hydrofobními interakcemi, elektrostatickými interakcemi, nebo krystalizací. Polysacharidy s dlouhým řetězcem, jako je například agaróza, běžně podléhají gelovatění v důsledku snížení teploty, kdy dochází k tvorbě a agregaci šroubovice [4]. Druhou kategorií tvoří chemické hydrogely, které tvoří kovalentní vazby polymerních řetězců se síťovacím činidlem a zavádí mechanickou integritu a odolnost proti degradaci [2, 4]. Mezi mechanismy chemického zesíťování řadíme například kondenzaci, vulkanizaci, adiční polymeraci a radiační síťování. Fyzikální zesíťování vytváří slabší gely než zesíťování chemické, během kterého vznikají gely s vyšší pevností [4].

Hydrogely je také možné rozdělit do skupin na základě jejich struktury, a to na amorfní, semikrystalické a krystalické [2]. Amorfní gely mají náhodné, nepravidelné uspořádání, zatímco u krystalických a semikrystalických gelů sledujeme v uspořádání jistou pravidelnost. Makromolekuly semikrystalických polymerů vytváří oblasti uspořádaných molekul a ty jsou obklopeny neuspořádanými (amorfními) molekulami, čímž vzniká částečné uspořádání. Na druhou stranu u krystalických gelů dochází k úplné krystalizaci, a tedy i úplné pravidelnosti v uspořádání. Toho však můžeme dosáhnout pouze za příznivých laboratorních podmínek, nikoliv v reálném prostředí [11].

Nejčastěji však bývají hydrogely rozdělovány podle chování ve vysušeném stavu. V tomto případě dělíme gely na reverzibilní a ireverzibilní. Reverzibilní gely při vysoušení disperzního prostředí přechází na xerogely, které jsou schopny bobtnáním přecházet zpátky do původního stavu. Naproti tomu ireverzibilní gely mají ve vysušeném stavu přibližně stejný objem jako původní gel, ale jsou porézní. Zároveň jsou na rozdíl od reverzibilních gelů ve vysušeném stavu schopné při styku s disperzním prostředím sorbovat jen malé množství kapaliny, a tudíž nejsou schopné přejít na původní gel [1].

2.1.4 Příprava hydrogelů

Hydrogely lze syntetizovat řadou způsobů, jako je polymerace a paralelní síťování multifunkčních monomerů, syntéza molekul polymeru s reaktivními skupinami a jejich následné síťování, případně reakce polymerů s vhodnými síťovacími činidly [3].

Obecně lze hydrogely připravit buď ze syntetických polymerů, nebo z přírodních polymerů. Jak už bylo řečeno, syntetické polymery jsou chemicky pevnější a jejich mechanická pevnost má za následek pomalou rychlost degradace. Hydrogely připravené z přírodních polymerů obvykle dělíme do dvou hlavních skupin, a to hydrogely na bázi polysacharidů a hydrogely na bázi polypeptidů [3].

Fyzikální příprava

Jak už bylo řečeno, fyzikálním síťováním gelů vzniká síť tvořená slabými vazebnými interakcemi, jako jsou vodíkové můstky, van der Waalovy síly nebo polární síly. Uzly této sítě se tvoří mezi vhodnými úseky makromolekul, nikoliv na jejich koncích. Části zapojené do zesíťování se střídají s volnými úseky, které si zachovávají ohebnost a tepelný pohyb. V případě, že je slučování makromolekul nepravidelné (náhodné), vznikají tzv. amorfni gely. Na druhou stranu, pokud se při vzniku gelu uspořádávají úseky několika desítek lineárních makromolekul rovnoběžně, vytváří se krystalická mřížka a vznikají gely, ve kterých se střídají oblasti s krystalickou strukturou a amorfni oblasti [1].

Fyzikální gely také mohou vznikat separací roztoku při ochlazení amorfniho polymeru pod kritickou rozpouštěcí teplotu, a to rozdělením na koncentrovanou a zředěnou fázi. Takto připravený gel obsahuje submikroskopické oblasti koncentrované fáze, které jsou vzájemně propojené pomocí řetězců makromolekul obsažených ve zředěné fázi [1].

Dalším možným způsobem tvorby gelů je tzv. geometrické síťování, ke kterému dochází propletením řetězců zapříčiněným tepelným pohybem. Hydrogely vzniklé tímto způsobem síťování jsou však nestabilní, protože vzniklá propletení jsou jen krátkodobá a po určité době se rozpletou a vzdálí [1].

Termoreverzibilita

Jako termoreverzibilní gely označujeme takové gely, které lze ohřátím převést na roztok a ochlazením roztoku opět na gel. Teplota, při které roztok přechází na gel, bývá označována jako teplota tuhnutí a naopak teplota, při které dochází k přechodu gelu na sol, se nazývá teplota ztekucení. Vzhledem ke skutečnosti, že gelace je postupný proces, při kterém dochází k přechodu ze solu na gel, a naopak přes viskózní polotuhá stádia, nejsou obě teploty stejné a závisí na rychlosti tepelné změny (chlazení či ohřívání). Při ochlazování solu vznikají nejprve slabé vazby, jejichž pevnost postupně roste, a proto bývá teplota tuhnutí nižší než teplota ztekucení [1].

Bobtnání

Jednou z typických vlastností reverzibilních xerogelů je pohlcování nízkomolekulárního rozpouštědla, tzv. bobtnání. V případě xerogelů tvořících hydrogely toto rozpouštědlo představuje voda. Během bobtnání xerogel zvětšuje svůj objem a hmotnost, přičemž vzniká tzv. lyogel a kapalina pohlcovaná tímto lyogelem představuje disperzní prostředí. Rozlišujeme bobtnání omezené a neomezené, kdy se v případě omezeného bobtnání pohlcování disperzního prostředí zastaví ve stadiu elastického lyogelu a dál nepokračuje. Na druhou stranu během neomezeného bobtnání je disperzní prostředí pohlcováno i po přechodu xerogelu na lyogel, což nakonec může vést až ke vzniku roztoku. Zda bude docházet k omezenému nebo neomezenému bobtnání závisí na fyzikálních podmínkách, afinitě polymeru k rozpouštědлу, pevnosti uzlů a struktuře gelu [1].

Polymerační techniky a faktory ovlivňující vlastnosti polymeru

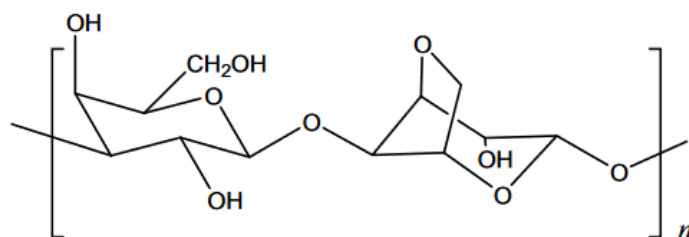
V hydrogelech se polymerní řetězce spojují pomocí příčných vazeb a vytvářejí trojrozměrnou síť. Zesíťování mezi polymerními řetězci ovlivňuje jejich fyzikálně-chemické vlastnosti, zvyšuje molekulovou hmotnost polymerních řetězců a také omezuje translační pohyb, což má za následek snížení rozpustnosti polymeru. I když jsou tyto zesíťované polymery nerozpustné, obvykle absorbují velké množství rozpouštědla, což vede ke vzniku gelů. Množství rozpouštědla, které může síťový polymer absorbovat, závisí na hustotě zesíťování nebo počtu zesíťování na jednotku objemu. Se zvyšující se hustotou zesíťování se volnost polymerních řetězců doprovázejících molekuly rozpouštědla snižuje [12].

Použitá polymerizační technika řídí funkčnost a vlastnosti výsledného polymeru. Techniky používané pro syntézu polymerů jsou obecně polymerační techniky s růstem řetězce a postupným růstem. Při polymeraci s růstem řetězce polymerní řetězec roste aktivací monomerů. Obvykle iniciátor aktivuje monomery produkcí volných radikálů, které vznikají působením energie, jako je teplo a světlo. Aktivované monomery pokračují v aktivaci sousedních monomerů a současně pokračují v růstu polymerního řetězce. Tento způsob polymerace zahrnuje různé techniky, jako je objemová, roztoková, suspenzní a emulzní polymerace. Polymerizace s růstem řetězce je rychlá a poskytuje polymery s vysokou molekulovou hmotností. Polymerizace s postupným růstem je pomalý proces, při kterém funkční skupiny monomerů vzájemně reagují za vzniku kovalentních vazeb a zahrnuje techniky, jako je polykondenzace taveniny a polykondenzace v roztoku [12].

Klíčovými faktory, které určují vlastnosti polymeru, jsou složení, molekulární struktura, stereochemie a molekulová hmotnost. Složení monomerů v polymeru ovlivňuje fyzikální i chemické vlastnosti. Například hydrofilita původně hydrofilního polymeru se snižuje po začlenění hydrofobních monomerů. Základní strategií, která kombinuje různé monomery, je kopolymerace. Běžné kopolymerizační techniky jsou náhodná, střídající se a bloková kopolymerace. Stereochemie polymeru ovlivňuje krystalinitu, zatímco molekulová hmotnost hraje zásadní roli v polydisperzitě řetězců, mechanických vlastnostech, viskozitě a reologii [12].

2.1.5 Agaróza

Hydrogelem studovaným v této bakalářské práci je agaróza, což je lineární polysacharid, který se získává extrakcí z buněčných stěn červených mořských řas. Vzhledem k minimálnímu množství nabitých skupin (jako jsou sulfátová či pyruvátová) o tomto biopolymeru mluvíme jako o neutrálním. Agarózový hydrogel má široké uplatnění v gelové elektroforéze a také nachází využití jako růstové médium pro mikroorganismy v podobě gelových ploten [13].



Obrázek 1: Chemická struktura agarózy [14].

V horkých vodných roztocích vykazují agarózové makromolekuly spirálovou konfiguraci. Poklesem teploty roztoku nastane přechod ze spirály do šroubovice a agarózové řetězce se přemění na tuhé fibrily, které agregují za vzniku polydisperzních vláken. K fyzikálnímu zesílení dochází za vzniku vodíkových vazeb, a to v okamžiku, kdy teplota klesne pod 35–40 °C. V případě, že k ochlazení dochází příliš pomalou rychlostí, popřípadě je nízká koncentrace agarózy, dochází k separaci fází do oblastí bohatých na polymer a oblastí chudých na polymer [13].

Agarózové hydrogely vykazují pórovitou mikrostrukturu, ve které se póry zmenšují s rostoucí koncentrací polymeru [13].

2.2 Reologie

2.2.1 Úvod

Reologie je vědní obor, který se zabývá tokovým chováním a deformací celé řady materiálů vlivem vnějších mechanických sil [1, 15]. Materiály můžeme dělit podle chování během deformace na elastické, viskózní a viskoelastické. Elastické materiály mají schopnost ukládat deformační energii prodloužením nebo natažením vnitřní struktury bez nadměrného namáhání a bez přetažení nebo zničení materiálu [15, 16]. Po uvolnění materiálu z deformace uložená energie působí jako hnací síla pro přetvoření struktury zpět do původního tvaru [15]. Viskózní materiály během působení síly rozptylují deformační energii tokem (dochází k jejich deformaci) [16]. Na rozdíl od elastických materiálů se po odstranění této síly však nevrátí do původního stavu [1]. Při reologických měřeních se deformační síla vyjadřuje jako síla (neboli napětí) na jednotku plochy, nebo také jako posunutí vzorku po deformaci vzhledem k rozměrům vzorku před deformací [16]. Většina materiálů však vykazuje jak pružnost, tak viskozitu a o těchto systémech hovoříme jako o viskoelastických [1, 17].

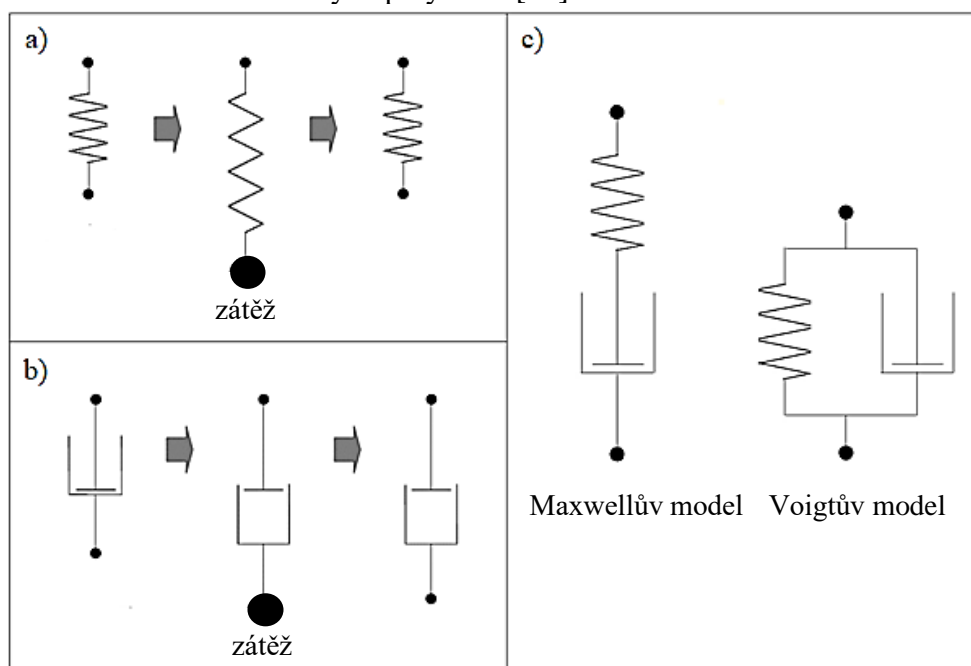
Viskoelastické chování se v reologii popisuje pomocí paměťového a ztrátového modulu, které souhrnně označujeme jako viskoelastické moduly. Paměťový modul představuje uloženou deformační energii a ztrátový modul charakterizuje deformační energii ztracenou vnitřním třením během proudění. Zatímco viskoelastické pevné látky mají větší paměťový modul než ztrátový, viskoelastické kapaliny mají naopak ztrátový modul větší než paměťový [15].

Reologie má tedy dva úkoly. Jedním z nich je určit vztah mezi deformací, napětím a časem a druhý je určení struktury molekuly a vztahu mezi viskoelastickými vlastnostmi a strukturou materiálů [17].

2.2.2 Viskoelastické chování polymerů

Existuje silná závislost vlastností polymerů na čase a teplotě ve srovnání s vlastnostmi jiných materiálů, jako jsou například kovy. Tato silná závislost je způsobena viskoelastickou povahou polymerů. Obecně se polymery chovají pružnějším způsobem v reakci na rychle působící sílu a viskóznějším způsobem v reakci na pomalu působící sílu. Viskoelastická znamená chování podobné jak čistě elastickým pevným látkám, u kterých je velikost deformace úměrná působící síle, tak viskózním kapalinám, u kterých je rychlost deformace úměrná působící síle [17].

K vysvětlení viskoelastického chování materiálů se obecně používá mechanický model, který se skládá z pružin a tlumičů. Pružina vyhovuje Hookovu zákonu jako mechanický model s pružným prvkem. Když je pružina upevněna na jednom konci a na druhém je aplikována zátěž, dojde k jejímu okamžitému prodloužení. Po odstranění zátěže okamžitě obnoví svou původní délku. Na druhou stranu tlumič vyhovuje Newtonovu zákonu viskozity jako mechanický model s viskózním prvkem. Když je na tlumič aplikována zátěž, postupně se otvírá a po odstranění zátěže zůstane otevřený a nedojde k obnově. Mechanický model, který se skládá z Hookovy pružiny a newtonovského tlumiče zapojených paralelně se nazývá Voigtův model a v případě sériového zapojení se jedná o Maxwellův model. Kombinací těchto modelů lze vysvětlit chování viskoelastických polymerů [17].



Obrázek 2: a) chování pružiny podle Hookova zákona, b) chování tlumiče podle Newtonova zákona, c) Maxwellův a Voigtův model vystihující chování viskoelastických látek [17].

2.2.3 Newtonské kapaliny

Jako newtonské kapaliny označujeme zpravidla roztoky nízkomolekulárních látek, které se řídí Newtonovým zákonem viskozity [18]:

$$\tau = \eta \cdot \frac{du}{dx} = \eta D$$

kde τ [Pa] je tečné napětí, η [Pa·s] je dynamická viskozita, která charakterizuje vnitřní tření kapaliny, u [s] je rychlost toku, x je souřadnice ve směru kolmém na směr proudění a D [s⁻¹] je gradient rychlosti deformace, který charakterizuje tvarové změny v proudící tekutině [18].

Hodnota dynamické viskozity závisí na teplotě a tlaku. Zatímco u kapalin s teplotou klesá, u plynů s teplotou roste. Jednotkou dynamické viskozity je Pa·s a převrácené hodnotě dynamické viskozity říkáme fluidita neboli tekutost. Při popisu dějů závisících jak na hustotě, tak na viskozitě častěji používáme kinematickou viskozitu, která je definovaná jako podíl dynamické viskozity a hustoty. Její jednotkou je m²·s⁻¹ [18].

2.2.4 Neneutonské kapaliny

V případě, že se kapaliny neřídí Newtonovým zákonem viskozity, mluvíme o tzv. neneutonských kapalinách. Tyto kapaliny bývají reologicky složitější a mohou to být například roztoky a taveniny polymerů, suspenze a různé pasty. Platí pro ně rovnice [18]:

$$\tau = \eta \cdot D$$

kde je η [Pa·s] zdánlivá viskozita, která závisí na rychlosti deformace nebo tečném napětí a není látkovou konstantou [18].

Základní typy neneutonských kapalin

Podle závislosti zdánlivé viskozity na gradientu rychlosti dělíme neneutonské kapaliny na pseudoplastické a dilatantní. Pozorujeme-li pokles zdánlivé viskozity v závislosti na rostoucím gradientu rychlosti, jedná se o pseudoplastické kapaliny. Mohou to být například roztoky tavenin a polymerů, nebo roztoky mýdel. Naopak v případě, že zdánlivá viskozita s rostoucím gradientem rychlosti roste, mluvíme o dilatantní kapalině. Toto chování se ovšem objevuje velmi zřídka a můžeme ho pozorovat například v některých vysoce koncentrovaných suspenzích [18].

Podle závislosti zdánlivé viskozity na čase při konstantním smykovém napětí můžeme látky dělit na tixotropní a reopektické. Tixotropní chování můžeme pozorovat u některých pseudoplastických systémů, kdy jsou tyto systémy podrobeny smykovému namáhání (míchání, třepání, ...) a nejdříve vykazují vysokou zdánlivou viskozitu, která s časem klesá. Pokud je systém ponechán v klidu, začne se obnovovat porušená struktura a viskozita se postupně vrátí na původní hodnotu. Na druhou stranu reopektické chování můžeme sledovat u některých dilatantních materiálů, u kterých viskozita materiálu po dobu působení smykového napětí roste. Je-li materiál ponechán v klidu, viskozita se začne blížit původní hodnotě [1].

2.2.5 Oscilační testy

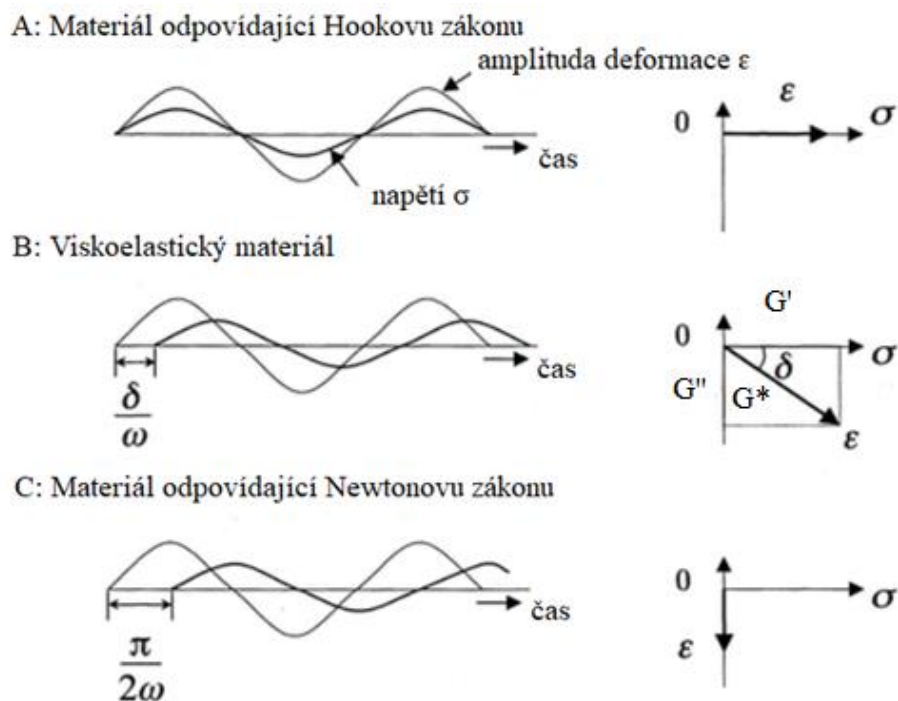
Během oscilačních testů je vzorek dávkován mezi dva senzory (většinou se jedná o uspořádání válec-válec, kužel-deska nebo deska-deska), přičemž horní deska je pohyblivá, zatímco spodní nikoliv [15, 19]. Následně je materiál vystaven sinusové deformaci a je měřena výsledná mechanická odezva jako funkce času [19]. Jeden senzor detekuje sílu působící na spodní desku a signál je reologicky hodnocen jako smykové napětí, zatímco druhý senzor, jehož signál je vyhodnocen jako deformace, detekuje dráhu vychýlení horní desky [15]. Oscilační zkoušky můžeme rozdělit do dvou režimů. Jeden režim využívá oscilaci s malou amplitudou deformace,

jehož výsledkem je lineární viskoelastická odezva, zatímco druhý režim využívá oscilaci s velkou amplitudou deformace, přičemž výsledkem je nelineární odezva materiálu. Pokud budeme při konstantní frekvenci zvyšovat aplikovanou amplitudu, ať už deformace nebo napětí, může se objevit přechod mezi lineárním a nelineárním režimem [19].

V lineárním režimu je amplituda deformace dostatečně malá, takže oba viskoelastické moduly jsou na ní nezávislé a výsledným diagramem v čase je sinusová křivka smykového napětí s amplitudou. V nelineárním režimu však není výsledkem sinusová křivka, jelikož v tomto případě jsou jak ztrátový, tak paměťový modul funkcí deformace a výsledný tvar periodického napětí se zkresluje a odchyluje od sinusové vlny [15, 19].

V případě, že se vzorek chová jako ideální elastická pevná látka, bude platit Hookův zákon, který nám říká, že deformace je přímo úměrná napětí materiálu a signály napětí a deformace budou ve fázi. Koeficientem úměrnosti je v tomto případě smykový modul. Pokud se vzorek chová jako ideální kapalina, pak je podle Newtonova zákona viskozity napětí úměrné rychlosti deformace, nebo první derivaci deformace a koeficientem úměrnosti je viskozita [16].

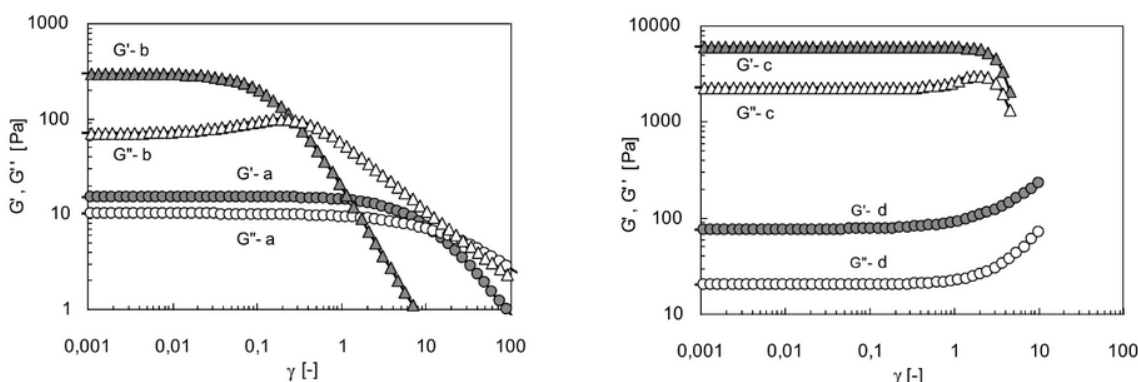
Zatímco u vzorků s ideálně elastickým chováním nebude existovat žádná časová prodleva mezi amplitudami napětí a deformace, u viskoelastických materiálů bude docházet k časovému zpoždění signálu mezi těmito amplitudami. Tomuto zpoždění říkáme fázový posun [15, 16].



Obrázek 3: Vztah mezi napětím a mírou deformace během sinusového oscilačního namáhání pro materiál odpovídající Hookovu zákonu, viskoelastický materiál a materiál odpovídající Newtonovu zákonu viskozity [20].

Amplitudové testy

Amplitudové testy popisují deformační chování vzorku při konstantní frekvenci a existují dvě možná uspořádání [15, 21]. *Strain sweep* s řízenou smykovou deformací a *stress sweep* s řízeným smykových napětím. Výsledkem měření je závislost viskoelastických modulů na napětí nebo na amplitudě deformace. Amplitudové testy se využívají především pro určení lineární viskoelastické oblasti, což je rozsah míry deformace (nebo napětí) ve kterém lze test provést, aniž by došlo k poškození struktury vzorku [15].



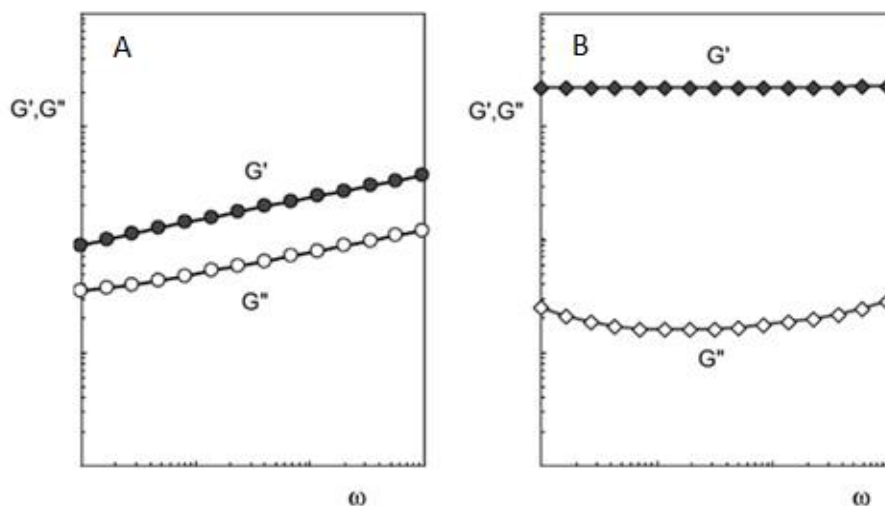
Obrázek 4: Příklad amplitudového testu (a) roztoku karboxymethylcelulózy, (b) disperze zesíťovaného mikrogelu karboxymethylcelulózy, (c) agarózového gelu, (d) zesíťovaného poly(4-vinylpyridinu) [21].

Polymerní roztoky a gely vykazují v nelineární oblasti odlišné chování, které závisí na namáhání. V roztocích polymerů způsobuje rostoucí napětí pokles obou modulů, přičemž paměťový modul klesá výrazně rychleji než ztrátový. V případě gelů však paměťový modul klesá monotónně, zatímco ztrátový modul se nejprve zvyšuje a poté klesá. Toto chování je způsobeno především rozpadem a obnovením vazeb spojujících polymerní řetězce. Při vyšších napětích dochází ke křížení, po kterém převažuje viskózní složka [21].

Frekvenční testy

U frekvenčních testů existují stejně jako u amplitudových dva režimy. V prvním případě probíhá měření za řízené míry deformace a v druhém případě za řízené hodnoty napětí, přičemž v obou případech musí hodnoty ležet v lineární viskoelastické oblasti, stanovené amplitudovým testem. V praxi frekvenční testy slouží k popisu chování a vnitřní struktury polymerů [15]. Výsledkem měření je závislost paměťového a ztrátového modulu na frekvenci oscilací [15].

V případě polymerních roztoků se závislost dělí na několik oblastí. V nízkofrekvenční oblasti převažuje viskózní složka nad elastickou a roztok se chová jako viskózní kapalina. Se zvyšující se frekvencí, roste paměťový modul rychleji než ztrátový a dochází ke křížení křivek obou modulů. Poté se objeví frekvenční oblast, ve které je viskózní složka menší než elastická. Oproti tomu chemicky zesíťované gely mají mnohem vyšší paměťový modul než ztrátový a jsou téměř nezávislé na frekvenci. Takové systémy se chovají jako viskoelastické látky, ale výrazně převažuje elastická složka [21].



Obrázek 5: Příklad frekvenčního testu (A) slabého gelu, (B) silného gelu [21].

2.3 Reometr

Pro stanovení reologických vlastností polymerů je k dispozici několik technik spolu s příslušným vybavením. V případě vysokých viskozit se používají rotační a vysokotlaké kapilární reometry [22].

Rotační reometr se skládá z pevné geometrie a rotační geometrie, mezi které je dávkován vzorek. Nejběžnějšími příklady těchto měřicích geometrií jsou soustředné válce, kombinace geometrií kužel-deska a uspořádání deska-deska. Výhodou použití paralelních desek je nastavení měřicí mezery. Aby bylo možné pro měření reologických dat použít rotační reometr, musí být splněny dvě podmínky. Vzorek musí přilnout k povrchu desky a proudění musí být laminární. Přímý kontakt vzorku s povrchem desky však může snižovat tření a migrace nebo sedimentace částic může v průběhu času přispět k vytvoření nízkoviskózní vrstvy mezi povrchem desky a objemem tekutiny. Obojí může vést ke skluzu, čemuž se dá zabránit použitím vroubkovaných destiček místo hladkých [22].

Vysokotlaký kapilární reometr obsahuje válec s řízenou teplotou a výměnnou maticí na jejím konci. Tavenina uvnitř zkušebního válce je protlačována kruhovou (nebo také štěrbinovou) maticí pomocí pístu. Po dosažení všech testovacích parametrů systému může být válec naplněn polymerem a poté začne doba předehřívání. Na konci předehřívání se test automaticky spustí pohybem pístu s první předvolenou rychlostí posuvu. Následně probíhá měření tlaku taveniny pomocí tlakových převodníků umístěných podél štěrbin. Ve chvíli, kdy se tlak změní přesně v mezích tolerance, zaznamená se rychlost pístu, ze které se okamžitě vypočítá hodnota zdánlivé viskozity a současně se rychlost pístu zvýší na další hodnotu. Tímto způsobem se postupně spustí celý rychlostní program [22].

2.4 Vlhkostní cela

Vlhkostní cela je systém, který umožňuje měření za přesně řízené teploty vzorku a relativní vlhkosti. Využívá vlastní vlhkostní a teplotní komoru, která je optimalizovaná pro reologická měření. Kromě toho, že poskytuje stabilní a spolehlivou kontrolu teploty a vlhkosti v širokém rozsahu provozních podmínek, úspěšně také zabraňuje kondenzaci, která za normálních okolností znemožňuje přesné řízení relativní vlhkosti [23].



Obrázek 6: Vlhkostní cela a reometr Discovery HR-2-TA Instruments [23].

Vlhkostní cela má široký rozsah využití, a to díky její schopnosti udržovat konstantní hodnotu relativní vlhkosti a teploty, což představuje výhodu během testování mechanických vlastností nejrůznějších materiálů. Díky možnosti nastavení zvolené teploty a relativní vlhkosti můžeme určit, jak se za dané teploty a relativní vlhkosti bude materiál chovat, popřípadě můžeme stanovit jeho trvanlivost.

Příkladem využití vlhkostní cely může být sledování vlivu vlhkého prostředí na léky, vliv změny teploty a relativní vlhkosti prostředí na viskoelastické vlastnosti gelů, popřípadě můžeme pomocí vlhkostní cely sledovat změny vlastností testovaného materiálu v závislosti na daných podmínkách, což může být důležité jak pro navržení těchto materiálů, tak pro návrh obalů pro jejich skladování.

3 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

Nasim Anjum a kol. si dali za cíl prokázat, že relativní vlhkost významně ovlivňuje elektrochemické a mechanické vlastnosti hydrogelových polymerních elektrolytů. S použitím hydrogelu polyvinylalkoholu a kyseliny fosforečné ukázali, že obsah vody v hydrogelovém polymerním elektrolytu se zvyšuje s relativní vlhkostí. Také dokázali, že mechanická tuhost, iontová vodivost a mezifázová kapacita hydrogelu polyvinylalkoholu a kyseliny fosforečné připraveného na přesně řízených úrovních relativní vlhkosti se mohou řádově lišit. Podobné jevy byly také pozorovány u hydrogelových polymerních elektrolytů na bázi agarózy [24].

Přesný obsah vody stanovili sledováním změny hmotnosti filmů. Film byl nejprve přes noc sušen ve vakuové sušárně, aby byla získána konstantní hmotnost vzorku bez přítomnosti disperzního prostředí. Poté byl udržován ve vlhkostní komoře (LHE-1.5, Associated Environmental Systems) pod řízenou relativní vlhkostí v 10% intervalech od 30 do 80 %. Pro každou relativní vlhkost byla hmotnost měřena každých 30 minut, dokud nedosáhla rovnováhy a nepřestala se měnit. Vzorky hydrogelu polyvinylalkoholu a kyseliny fosforečné měly tendenci absorbovat více vody při vyšších hodnotách relativní vlhkosti. Chování bylo pravděpodobně způsobeno hygroskopickou povahou kyseliny fosforečné, protože hmotnost čistého polyvinylalkoholového filmu bez kyseliny fosforečné byla na základě pozorování autorů článku neměnná. Film z agarózy a chloridu sodného vykazoval velmi odlišné chování. Suchý film byl tvrdý a tuhý, na rozdíl od všech filmů polyvinylalkoholu a kyseliny fosforečné, které byly flexibilní a měly dobrý kontakt s plochými elektrodami. Film z agarózy a chloridu sodného neabsorboval mnoho vody a zůstával v tvrdém stavu, a to až do hodnoty relativní vlhkosti 70 %. Při relativní vlhkosti vyšší než 75 % začal absorbovat velké množství vody a stal se měkkým a pružným. Autoři článku se domnívají, že toto chování bylo způsobeno hygroskopičností chloridu sodného, který při dostatečně vysoké vlhkosti absorbuje dostatečné množství vody k vytvoření vodného roztoku [24].

Autoři článku [25] popsali systematický výzkum chování při bobtnání řízeného vlhkostí u homologní řady povrchově připojených N-alkylakrylamidových hydrogelů. Homologní řada kopolymerů obsahující N-alkylakrylamid s vhodnou délkou řetězce alkylového substituentu a (methakryloyloxy)benzofenon jako UV-aktivní síťovací činidlo byla syntetizována pomocí radikálové polymerace. Tenké filmy těchto kopolymerů byly nanášeny na skleněné substráty potažené zlatem. Studie bobtnání byly provedeny za použití optické spektroskopie. Rozsah bobtnání byl měřen jako funkce relativní vlhkosti stanovením změny tloušťky filmu při vystavení vlhkosti a dusíku.

Vzorek byl upevněn na průtokovou kyvetu a k udržení kyvety na konstantní teplotě $25,0 \pm 0,1$ °C byl použit termostat. Relativní vlhkost uvnitř průtokové cely byla řízena průchodem zvlhčeného proudu vzduchu z promývací láhve, která byla naplněna nasyceným roztokem soli. Relativní vlhkost vzduchu byla nepřetržitě měřena pomocí senzoru vlhkosti. Bobtnací poměr sítí připojených k povrchu při různé relativní vlhkosti byl stanoven z poměru tloušťky nabobtnalé a suché vrstvy. Bylo zjištěno, že tloušťka vrstvy se zvyšuje s rostoucí hodnotou relativní vlhkosti okolí. Současně byl pozorován pokles indexu lomu v důsledku absorpce vody, protože index lomu vody je menší než u polymerních sítí. Autoři zjistili, že sorpční chování polymerních gelů bylo významně ovlivněno množstvím

(methakryloyloxy)benzofenonu v kopolymerech. Vyšší obsah síťovacího činidla vedl k silnějšímu zesíťování a polymer vykazoval nižší stupeň bobtnání. Dále bylo zjištěno, že alkylové řetězce snižovaly interakci mezi polárními amidovými skupinami a molekulami vody a v souladu s tím se bobtnání snižovalo se zvyšující se délkou alkylového substituentu [25].

Cílem práce, kterou se zabývali Juan F. Gonzalez-Martinez a kol. bylo prozkoumat potenciál mikroskopie atomárních sil zkoumáním její citlivosti na viskoelastické změny vyvolané parametry prostředí, konkrétně vlhkostí. Autoři článku chtěli ukázat, že pomocí tohoto experimentálního přístupu bylo možné kvantitativně sledovat vliv vlhkosti na viskoelasticitu dvou různě tenkých a hydrofobních polyuretanových filmů. Pro mechanickou charakterizaci těchto filmů byl použit komerční mikroskop atomárních sil vybavený utěsněnou kapalinovou kyvetou. Relativní vlhkost byla řízena prouděním vlhkého vzduchu generovaného pomocí zařízení GenRH-A (Surface Measurement Systems, Pragolab, Praha, Česká republika) skrz utěsněnou kapalinovou kyvetu [26].

Z naměřených hodnot Youngova modulu vyplývá, že hodnoty relativní vlhkosti v rozsahu 20–98 % měly za následek měknutí filmu. Avšak v rozsahu 0–20 % relativní vlhkosti bylo pozorováno mírné, ale statisticky nevýznamné ztuhnutí obou zkoumaných filmů [26].

Voda je považována za změkčovadlo, ovšem malá množství nízkomolekulárních změkčovadel, včetně vody, vedou k opačnému účinku, což má za následek zlepšení mechanických vlastností, které přetrvává, dokud není dosaženo určité prahové koncentrace sloučeniny s nízkou molekulovou hmotností. Od této hodnoty začíná převažovat plastifikační mechanismus a je pozorován pokles mechanických vlastností. Rozdílný vliv relativní vlhkosti na viskoelasticitu filmů v intervalech 0–20 % a 20–98 % lze tedy přičíst přechodu z role vody jako antiplastifikátoru na změkčovadlo. Dále bylo prokázáno, že viskoelastický charakter obou zkoumaných filmů sledoval podobnou závislost na relativní vlhkosti v celém zkoumaném rozsahu, z čehož vyplývá, že absorbovaly podobná množství vody. Naměřené hodnoty ztrátového úhlu pomocí této experimentální metody byly podobné hodnotám uváděným pro polyuretanové filmy v literatuře, což podporuje platnost techniky. Navíc technika ukázala citlivost na přechod mezi antiplastifikačními a plastifikačními účinky vody [26].

Autoři práce [27] zkoumali lineární a nelineární viskoelastickou odezvu supramolekulárního gelátoru vytvořeného asociací 2,4-bis (2-ethylhexylureureido) toluenu (EHUT) přes vodíkové vazby v nepolárním organickém rozpouštědle (dodekanu). Vycházeli ze skutečnosti, že předešlé experimentální studie uváděly protichůdné výsledky týkající se závislosti na koncentraci a velikosti terminálního relaxačního času. Nesrovnalosti mezi údaji byly přičítány přítomnosti vody. Z toho důvodu se autoři článku rozhodli provést systematické vyšetřování lineárních a některých nelineárních viskoelastických vlastností EHUT v dodekanu v širokém rozsahu koncentrací, za vlhkých a suchých podmínek.

Dynamická viskoelastická měření byla provedena pomocí citlivého ARES reometru řízeného deformací (100FRTN1; TA Instruments, USA). Úroveň relativní vlhkosti byla sledována pomocí vysoce citlivé vlhkostní sondy (Testo 645/445; Testo, Německo). Měření bylo provedeno ve vlhkých podmínkách, a to na otevřeném vzduchu a zároveň v suchých

podmínkách, a to pomocí sušicí komory namontované na reometr. Vnitřní atmosféra měřeného vzorku byla udržována v suchu pomocí oxidu fosforečného. Pro kvantifikaci množství vody přítomné v konečných roztocích, byla použita Karl Fischerova titrace [27].

Výsledky ukázaly, že přítomnost vlhkosti silně ovlivňuje lineární a nelineární viskoelasticitu supramolekulárního organogelátoru tvořeného vodíkovou vazbou bifunkčního monomeru v nepolárním rozpouštědle dodekanu. I v malých množstvích molekuly vody konkurují vazbě EHUT-EHUT, a proto část monomerů tvoří vodíkové vazby s vodou namísto s jinými molekulami EHUT. To vede k poklesu průměrné délky řetězce, případně slabému nárůstu polydispersity a urychlení terminální relaxační doby [27].

Nové zařízení pro mechanickou charakterizaci tenkých polymerních filmů za podmínek řízené teploty a relativní vlhkosti uvádí Benjamin R. Caire a kol. [28]. Nové vodivé polymery jsou často syntetizovány v malých množstvích a zpracovávány na filmy o tloušťce řádově 10–100 mikronů. Standardní zkoušky tahem neumožňují adekvátní testování těchto malých velikostí vzorků. Proto se autoři článku rozhodli představit modifikaci Sentmanat Extensional Rheometru pro provádění tahového testování na tenkých membránách. Nové testovací zařízení umožňuje mechanickou charakterizaci s pouhými 2 % materiálu potřebného pro testování na tradičním tahovém testeru. Souběžně s tím umožňuje systém dodávající vlhkost vyvinutý pro reometr ARES-G2 (TA Instruments) testování v rozsahu teplot 30–100 °C a podmínek relativní vlhkosti 0–95 % [28].

Systém byl ověřen pomocí materiálu, který neabsorbuje vodu (polyethylenu) a materiálu absorbujícího vodu (Nafionu[®]115). Vzorek Nafionu[®]115 byl testován při nízké (30 °C), střední (60 °C) a vysoké (90 °C) teplotě za sucha (10% relativní vlhkosti) a za mokra (90% relativní vlhkosti). Je známo, že voda Nafion změkčuje a práce autorů tento efekt potvrzuje. Youngův modul a pevnost v tahu se snižovaly se zvýšenou vlhkostí. Pevnost a pružnost byla udržována, dokud relativní vlhkost nebyla 75 % nebo větší. Tyto výsledky se shodují s jinými provedenými pracemi na mechanické vlastnosti Nafionu[®] [28].

Modifikované zařízení se ukazuje jako adekvátní náhrada tradičních tahových zkoušek pro hodnocení malého množství tenkých polymerních filmů. Komora prostředí je robustní a zvládne jak ustálený stav, tak i přechodné podmínky. Vlhké prostředí neovlivňuje měření nástroje, o čemž svědčí nevýznamné rozdíly v údajích získaných v suchých a vlhkých podmínkách na hydrofobním polyethylenu [28].

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité chemikálie

- agaróza (Sigma-Aldrich, low EEO, číslo šarže: A9539-50G)
- chlorid sodný (Fluka, číslo šarže: 2315983)
- hexahydrát chloridu hořečnatého (Penta, číslo šarže: 2310081021)
- silikagel
- demineralizovaná voda (Milli-Q)

4.2 Použité přístroje

- reometr (TA Instruments, Discovery HR-2 Hybrid Rheometer)
- vlhkostní cela (TA Instruments, DHR Relative Humidity Accessory)
- senzory:
 - 20 mm parallel plate, Peltier plate CrossHatched – 115802
 - 25 mm parallel plate, RH chambre, Stainless steel, Disposable – 547229.001
- topná deska (Lavat a.s.)
- analytické váhy (Denver Instruments S-603)
- analytické váhy (Denver Instruments 224A)
- proudová sušárna (Ecocell 111)
- proudová sušárna s odtahem (Durocell BMT)
- vlhkoměr (Alarm Hygrometer testo 608-H2)
- přístroj pro přípravu demineralizované vody (Purelab Classic – 091083-GBR-001)
- termostat (Solid State, TCube edge)

4.3 Příprava agarózového hydrogelu

V této bakalářské práci byly měřeny vzorky agarózového hydrogelu o koncentraci 1 hm. %. Nejprve bylo do kádinky naváženo požadované množství prášku agarózy, ke kterému byla napipetována demineralizovaná voda (např. pro přípravu 20 ml agarózového hydrogelu bylo naváženo 0,2 g agarózy a objem byl na požadovaných 20 ml doplněn demineralizovanou vodou). Suspenze byla následně za stálého míchání zahřívána na topné desce maximálně do 85 °C až do úplného rozpuštění agarózy, které bylo indikováno vznikem solu bez okem detekovaného pevného podílu (zhruba 8 minut). Poté byl sol přibližně 45 minut ponechán při laboratorní teplotě, což vedlo k jeho postupnému chladnutí a po dosažení bodu gelace došlo ke vzniku termoreverzibilního gelu.

4.4 Optimalizace měření závislosti viskoelasticity na relativní vlhkosti

4.4.1 Úvod

Relativní vlhkost lze regulovat například použitím generátorů vlhkosti nebo můžeme udržet požadovanou hodnotu relativní vlhkosti v uzavřeném prostoru pomocí chemických systémů, které vytváří požadovaný rovnovážný tlak par, což se projeví tím, že je v systému konstantní

relativní vlhkost. Příkladem takového chemického systému může být například vodný roztok kyseliny sírové (80% kyselina udrží 1% vlhkost; 5% kyselina udrží 98,6% vlhkost), voda (98,8% vlhkost), silikagel (10% vlhkost) nebo vodné roztoky solí (například nasycený roztok chloridu hořečnatého udrží vlhkost kolem 33 %, uhličitan draselný 43,2 % a chlorid sodný 75 %) [29].

Mezi výhody generátorů vlhkosti řadíme především přesnost regulace hodnoty relativní vlhkosti, ale na druhou stranu bývají tato zařízení poměrně drahá. Využití chemických systémů tedy představuje levnější a jednodušší metodu, ovšem na druhou stranu tyto systémy na rozdíl od generátorů vyžadují kontrolu jejich koncentrace. Další výhodou generátorů vlhkosti je možnost rychlé a jednoduché regulace relativní vlhkosti, zatímco chemické systémy udržují jednu konstantní hodnotu a v případě, že chceme tuto hodnotu změnit, musíme použít jiný chemický systém [29].

Nejčastěji se však využívá metoda regulace relativní vlhkosti s použitím binárních nasycených vodných roztoků solí, ve kterých je rozpuštěná látka netěkavá, koncentrace nasyceného roztoku je pevná, a tudíž její hodnota nemusí být stanovována [29].

V této bakalářské práci byla pro regulaci relativní vlhkosti využita vlhkostní cela (*DHR Relative Humidity Accessory*) a také metoda regulace relativní vlhkosti pomocí exsikátoru s vodou nebo sušicím médiem.

4.4.2 Řízení relativní vlhkosti s využitím exsikátoru

Příprava agarózy probíhala podle popisu v kapitole 4.3, avšak s malým rozdílem. Po vzniku čirého solu, a tedy úplném rozpuštění agarózy v demineralizované vodě v důsledku zahřívání, byl tento sol převeden na Petriho misku požadované velikosti (takové, aby po nalití roztoku na misku vznikl gel o tloušťce přibližně 6–8 mm), ve které byl ponechán až do okamžiku, kdy postupným chladnutím došlo ke vzniku gelu (přibližně 45 minut). Následně byly z hydrogelu agarózy korkovrtem vyřezány kruhové disky o průměru 20 mm a každý z nich byl zvážen (výsledky uvedené v kapitole 5.1.2 však ukazují, že je nutné vzorky agarózového hydrogelu vložit do exsikátoru až po uplynutí 24 hodin od přípravy). Petriho miska s takto připravenými vzorky byla vložena do exsikátoru s vlhkoměrem a vodou, silikagelem nebo chloridem hořečnatým, přičemž 2 vzorky vždy byly ponechány zvlášť na Petriho misce a byly použity jako referenční vzorky. Petriho miska byla překryta dvojitou vrstvou parafilmu z důvodu zamezení ztráty disperzního prostředí (vody) v důsledku jeho odpařování a takto byly připravené gely ponechány do druhého dne, kdy bylo provedeno stanovení viskoelastických vlastností. Zároveň byly zaznamenány hmotnosti všech vzorků agarózy v exsikátoru, dva vzorky byly proměřeny a z naměřených hodnot byl vypočítán průměr. Současně byla stanovena směrodatná odchylka. Stejným způsobem bylo prováděno měření každých 24 hodin po dobu 4 dnů a před každým měřením byly z vlhkoměru v exsikátoru odečteny hodnoty teploty a relativní vlhkosti.

Stanovení viskoelastických vlastností agarózového hydrogelu bylo prováděno pomocí reometru Discovery HR-2 (*TA Instruments*) se senzorem typu deska/deska se zdrsňným povrchem o průměru 20 mm uvedeném v kapitole 4.2.

4.4.3 Řízení relativní vlhkosti pomocí vlhkostní cely

Kádinka s agarózovým hydrogelem, jehož příprava je popsána v kapitole 4.3, byla překryta dvojitou vrstvou parafilmu. Po 24 hodinách byl korkovrtem vyříznut kruhový disk o průměru 25 mm a takto připravený vzorek mohl být podroben požadovanému experimentu. Vzhledem ke skutečnosti, že příslušenství k vlhkostní cele neobsahuje geometrii o průměru 20 mm a neobsahuje žádnou geometrii se zdrsňeným povrchem, byl použit senzor typu deska/deska s hladkým povrchem o průměru 25 mm.

Stanovení viskoelastických vlastností agarózového hydrogelu bylo prováděno pomocí reometru Discovery HR-2 (*TA Instruments*) uvedeném v kapitole 4.2. Místo spodní Peltierovy desky byla k reometru připevněna vlhkostní cela uvedená taktéž v kapitole 4.2. Před zahájením samotného měření byl nanesen vzorek, vlhkostní cela byla uzavřena a byly nastaveny požadované hodnoty teploty (25 °C), relativní vlhkosti (5; 45; 85 a 95 %) a další požadované parametry nastavení. Poté mohl být experiment spuštěn.

Hodnota relativní vlhkosti 85 % byla zvolena z toho důvodu, že stejná vlhkost byla zaznamenána v případě měření v exikátoru s chloridem hořečnatým jakožto sušicím médiem. Dále byla zvolena nejnižší a nejvyšší hodnota relativní vlhkosti, kterou lze pomocí vlhkostní cely nastavit (5 a 95 %) a hodnota 45 % byla zvolena jako střed mezi 5% a 85% vlhkostí.

4.4.4 Amplitudové deformační testy

Měření bylo prováděno při teplotě 25 °C s konstantní hodnotou frekvence oscilací a měnící se amplitudou deformace. Parametry nastavení pro tento test jsou uvedeny v tabulce 1.

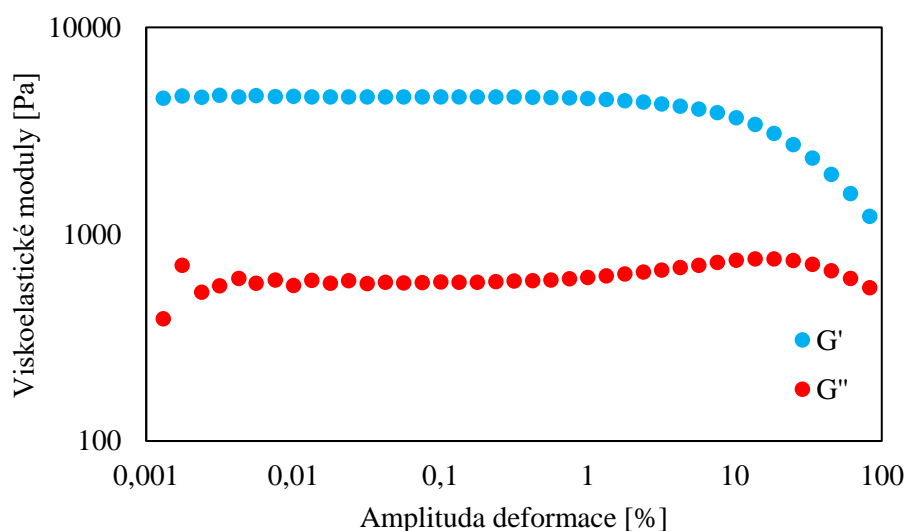
Vzhledem ke skutečnosti, že v případě řízení relativní vlhkosti pomocí vlhkostní cely byl vzorek agarózového hydrogelu podroben sérii opakujících se amplitudových deformačních testů, bylo nutné nastavit rozsah amplitudy deformace ležící v lineární viskoelastické oblasti, aby během měření nedocházelo k trvalé deformaci gelu. Z toho důvodu byl nejprve proveden amplitudový deformační test v rozsahu míry deformace 0,001–100 %. Na obrázku 7 můžeme vidět, že lineární viskoelastická oblast agarózového hydrogelu o koncentraci 1 hm.% leží v rozmezí 0,05–0,5 %. Jak ukázaly výsledky první provedené série za sebou jdoucích amplitudových testů (které budou pojednávány v následující kapitole), gel během měření postupně ztrácí malé množství disperzního prostředí, což má vliv na lineární viskoelastickou oblast, jejíž rozsah musel být pro další měření snížen na 0,05–0,1 %.

Právě skutečnost, že gel během měření ztrácí malé množství disperzního prostředí vede k problému se ztrátou kontaktu horního senzoru reometru se vzorkem. Tento problém byl vyřešen nastavením hlídané normálové síly, jejíž hodnota byla nastavena na 0,1 N s nejmenší možnou odchylkou, kterou je možné na reometru nastavit a to 0,1 N.

Při měření viskoelastických vlastností agarózového hydrogelu s relativní vlhkostí řízenou pomocí exsikátoru tento problém nebyl, protože vzorky byly dávkovány do reometru těsně před provedeným měření, která trvalo přibližně 8 minut (na rozdíl od vlhkostní cely, kde byl vzorek měřen přibližně 3 dny) a za tu dobu ke ztrátě kontaktu nedocházelo.

Tabulka 1: Parametry nastavení (řízení relativní vlhkosti pomocí exsikátoru a vlhkostní cely).

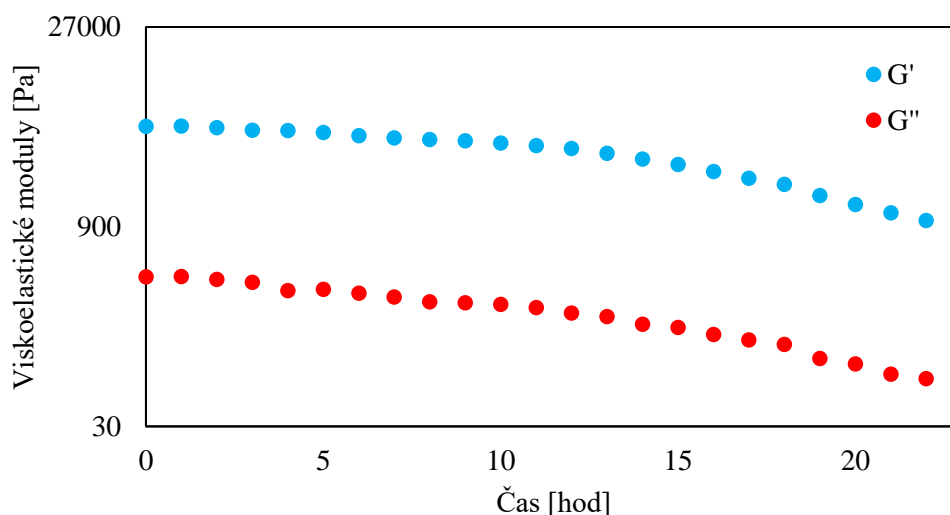
	exsikátor	vlhkostní cely
teplota	25 °C	25 °C
čas relaxace a temperace	180 s	-
frekvence oscilací	1 Hz	1 Hz
rozsah amplitudy deformace	0,001–100 %	0,05–0,1 %
počet bodů na dekádu	8	20



Obrázek 7: Závislost viskoelastických modulů na amplitudě deformace agaróзовého hydrogelu o koncentraci 1 hm. %.

4.4.5 Optimalizace vlhkostní cely

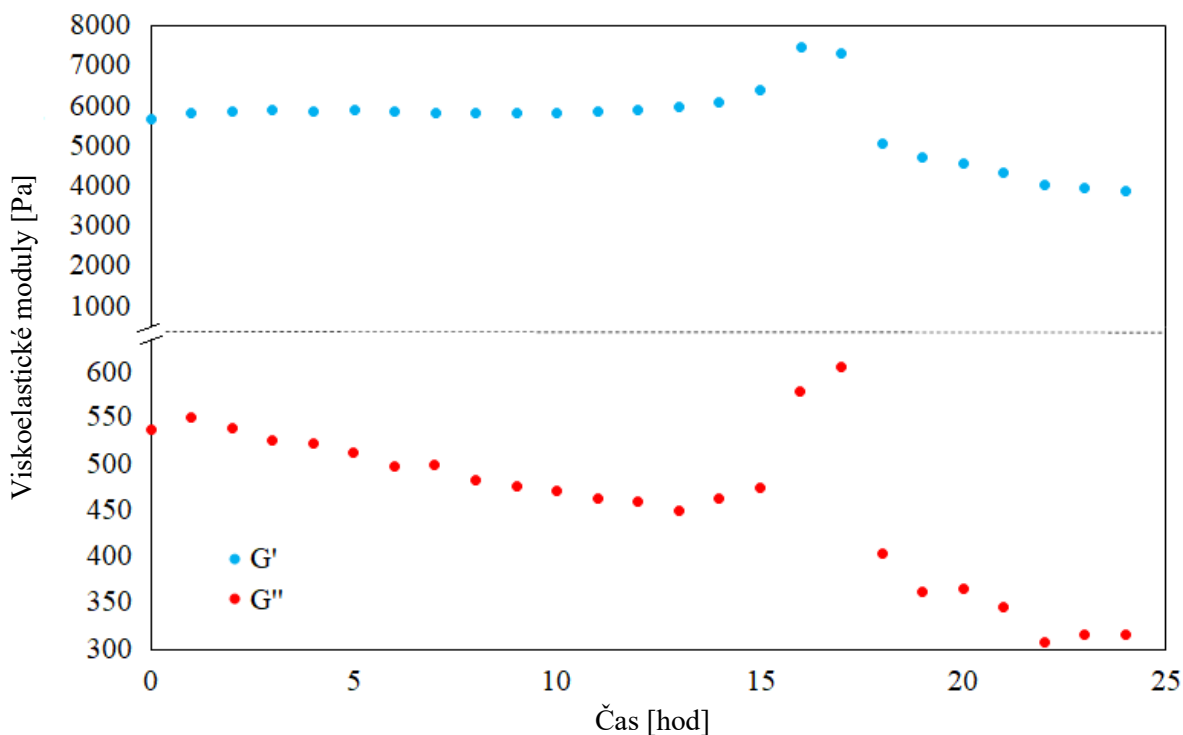
Veškeré experimenty potřebné pro optimalizaci vlhkostní cely byly prováděny při relativní vlhkosti 85 %. Prvním krokem bylo provedení série 24 po sobě jdoucích amplitudových deformačních testů s rozsahem amplitudy deformace 0,05–0,5 %, což je rozsah, který podle výsledků amplitudového deformačního testu uvedeném na obrázku 7 leží v lineární viskoelastické oblasti. Zbylé parametry nastavení byly shodné s hodnotami, které jsou uvedené v tabulce 1. První test byl proveden bezprostředně po nadávkování vzorku a následně byly testy opakovány každou hodinu po dobu 23 hodin. Z naměřených hodnot byl pro každý jednotlivý test vypočítán průměr modulů včetně odchylky měření a tyto průměrné hodnoty byly použity pro sestavení závislosti viskoelastických modulů na čase po který byl agaróзовý hydrogel vystaven 85% relativní vlhkosti.



Obrázek 8: Průměrné hodnoty viskoelastických modulů v závislosti na čase, po který byl agarózový hydrogel vystaven 85% relativní vlhkosti (1. měření).

Literatura [30] uvádí, že viskoelastické moduly agarózového hydrogelu s časem rostou, ovšem když se podíváme na výsledky měření zobrazené na obrázku 8, můžeme vidět, že paměťový i ztrátový modul s přibývajícím časem klesaly. To mohlo být způsobeno například bobtnáním agarózy během měření, popřípadě mohlo dojít k ovlivnění mechanických vlastností opakovaným namáháním. S přibývajícím časem se mohl mírně měnit rozsah lineární viskoelastické oblasti, a tudíž mohl nastavený rozsah amplitudy deformace ležet mimo tuto oblast, což by vedlo ke změně mechanických vlastností, a tedy i poklesu viskoelastických modulů.

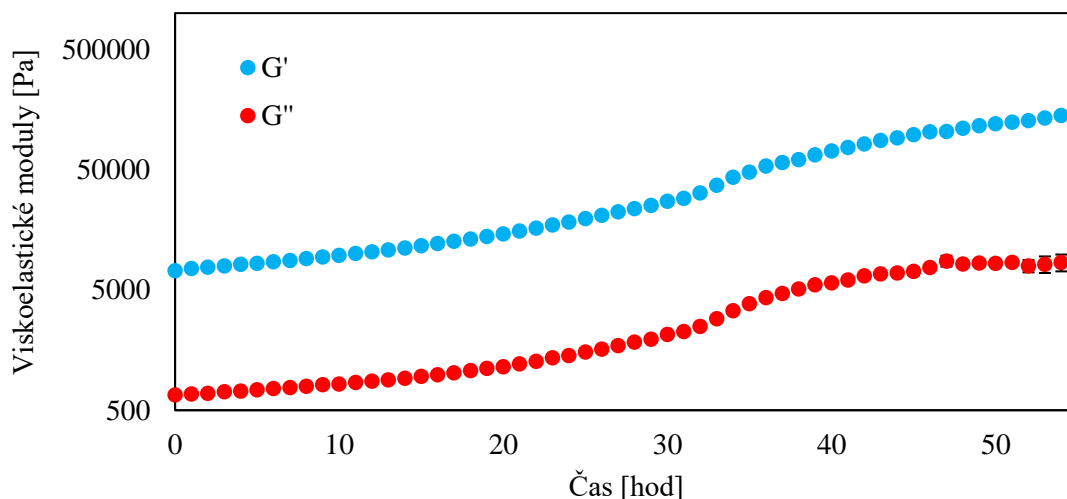
Z tohoto důvodu byl experiment zopakován se stejnými parametry nastavení jako v předchozím měření, avšak rozsah amplitudy deformace byl snižen na 0,05–0,1 %. Zároveň byla stanovena sušina před začátkem měření a po ukončení experimentu, aby bylo ověřeno, zda během měření nedochází k bobtnání agarózy. Ze sušiny byla vypočítána koncentrace na začátku měření, jejíž hodnota činila 1,11 hm. % a na konci měření, kdy koncentrace vzrostla na 2,89 hm. %. Z výsledků je patrné, že bobtnání agarózy během měření můžeme vyloučit a že naopak došlo ke ztrátě disperzního prostředí. To potvrzují i výsledky z měření stability agarózového hydrogelu uloženého do exsikátoru s vodou (viz kapitola 5.1.3), kdy gel ani v případě vystavení 97,7% relativní vlhkosti neabsorboval žádnou vodu, naopak došlo k malé ztrátě disperzního prostředí. Je tedy nepravděpodobné, že by hydrogel při 85% vlhkosti během měření nabobtnal, když nedocházelo k absorpci vody ani při vlhkosti 97,7 %.



Obrázek 9: Průměrné hodnoty viskoelastických modulů v závislosti na čase, po který byl agarózový hydrogel vystaven 85% relativní vlhkosti (2. měření).

Z každého provedeného amplitudového deformačního testu byl vypočítán průměrný paměťový modul a odchylka měření. Z průměrných hodnot byl vynesena graf závislosti paměťového modulu na čase, po který byl agarózový hydrogel vystaven 85% relativní vlhkosti. Z této závislosti, kterou můžeme vidět na obrázku 9, je patrné, že při amplitudě deformace v rozmezí 0,05–0,1 % již nedocházelo k poklesu paměťového modulu (ztrátový modul mírně klesal, ale tento pokles byl vzhledem k podstatně výraznějšímu růstu paměťového modulu zanedbatelný). Kolem 15. hodiny měření však došlo k prudkému nárůstu paměťového i ztrátového modulu a od 18. hodiny začaly pomalu klesat. Podobný trend byl pozorován u závislosti paměťového modulu na ztrátě hmotnosti zobrazené na obrázku 20 v kapitole 5.3, kdy paměťový modul mírně rostl se ztrátou disperzního prostředí agarózového hydrogelu a přibližně od 50% ztráty hmotnosti došlo k jeho prudkému nárůstu.

Vzhledem ke skutečnosti, že koncentrace agarózy na konci měření činila 2,89 hm. %, což odpovídá ztrátě hmotnosti přibližně 65 %, můžeme prudký nárůst viskoelastických modulů kolem 15. hodiny měření vysvětlit tím, že právě v tomto okamžiku gel ztratil více než 50 % hmotnosti a jak ukazuje obrázek 20 v kapitole 5.3, právě od této hodnoty viskoelastické moduly prudce rostou. Pokles paměťového a ztrátového modulu kolem 18. hodiny měření byl pravděpodobně způsoben ztrátou kontaktu horního senzoru reometru se vzorkem. Proto bylo měření zopakováno, ale místo měřicí štěrby byla kontrolována hodnota normálové síly, jejíž hodnota byla nastavena na 0,1 N s nejmenší možnou odchylkou, která lze nastavit (0,1 N). Ostatní parametry nastavení zůstaly stejné jako u předchozího měření.



Obrázek 10: Průměrné hodnoty viskoelastických modulů v závislosti na čase, po který byl agarózový hydrogel vystaven 85% relativní vlhkosti (3. měření – hlídání normálové síly).

Na obrázku 10 můžeme vidět, že v tomto případě již nedocházelo k poklesu viskoelastických modulů, což odpovídá informacím uváděným v literatuře [30]. Stejně jako u předchozího měření byl kolem 15. hodiny sledován výraznější nárůst viskoelastických modulů, avšak díky kontrolované hodnotě normálové síly již nedošlo ke ztrátě kontaktu mezi horním senzorem reometru a vzorkem agarózového hydrogelu, jako tomu bylo v případě, kdy nebyla hlídána normálová síla, ale šířka štěrbin mezi senzory reometru. Přibližně od 40. hodiny měření můžeme sledovat zmírnění růstu viskoelastických modulů. Jak je uvedeno v kapitole 2.1.2, rychlost sušení (ztráty disperzního prostředí) hydrogelů s časem klesá, z důvodu zvýšení koncentrace polymeru, a tedy složitějšího pohybu molekul vody k povrchu gelu a jejich následnému odpaření. Právě z tohoto důvodu od 40. hodiny mohlo dojít ke zpomalení růstu paměťového a ztrátového modulu.

4.4.6 Shrnutí poznatků optimalizace vlhkostní cely

V případě měření viskoelastických vlastností hydrogelů v závislosti na relativní vlhkosti řízené vlhkostní celou je důležité nastavit kontrolu normálové síly, nikoliv pevnou hodnotu šířky měřicí štěrbin. Gel totiž v případě vystavení relativní vlhkosti postupně ztrácí disperzní prostředí, což nakonec vede ke ztrátě kontaktu horního senzoru se vzorkem. Nastavením kontroly normálové síly docílíme zamezení této ztráty kontaktu, díky postupnému snižování měřicí štěrbin reometru ve snaze udržet během vysychání hydrogelu normálovou sílu na požadované hodnotě.

4.5 Sušení agarózového hydrogelu

Příprava gelu byla provedena podle popisu v kapitole 4.3, s tím rozdílem, že po rozpuštění agarózy byl roztok převeden na Petriho misku požadované velikosti (takové, aby po nalití roztoku na misku vznikl gel o tloušťce přibližně 6–8 mm), ve které byl ponechán až do vzniku gelu. Následně byly z agarózy korkovrtem vyřezány kruhové disky o průměru 20 mm a každý

z nich byl zvážen. Petriho miska s takto připravenými vzorky byla vložena do sušárny s odtahem při teplotě 25 °C a do sušárny byl vložen vlhkoměr. Následně byly každou hodinu po dobu 24 hodin vzorky zváženy, z vlhkoměru byla odečtena hodnota relativní vlhkosti a 2 vzorky byly podrobeny amplitudovému deformačnímu testu. Pro každý amplitudový deformační test byl z naměřených hodnot vypočítán průměr paměťového modulu včetně odchylky. Testy byly provedeny při 25 °C, rozsahu amplitudy deformace 0,001–100 %, frekvenci oscilace 1 Hz, šířce měřicí šterbiny 1000 μm, 8 body na dekádu a časem relaxace a teplotou (25 °C) před měřením 180 s. V tomto případě nemusela být hlídána normálová síla, protože byly vzorky dávkovány do reometru těsně před podrobením amplitudovému deformačnímu testu, každý vzorek byl změřen pouze jednou a následně byl vyměněn. Tím pádem nedocházelo ke ztrátě kontaktu horního senzoru se vzorkem.

4.6 Bobtnání xerogelů

Nasim Anjum a kol. [24] zkoumali bobtnání xerogelů agarózy s přídavkem chloridu sodného při různých hodnotách relativní vlhkosti. Z výsledků jejich měření vyplývá, že xerogel až do 70% relativní vlhkosti téměř nebobtnal, zatímco při vyšších hodnotách začal výrazně absorbovat vodu. Autoři článku toto chování přisuzovali hygroskopické povaze chloridu sodného, který při dostatečně vysoké vlhkosti absorbuje potřebné množství vody k vytvoření vodného roztoku. Pro ověření této myšlenky byly připraveny xerogely agarózy s přídavkem chloridu sodného podle návodu, který uvádí Nasim Anjum a kol. ve své práci. Do předem zvážené kádinky bylo naváženo požadované množství agarózového prášku, chloridu sodného a napipetováno 10 ml demineralizované vody (navážky jsou uvedeny v tabulce 2). Suspenze byla následně za stálého míchání zahřívána na topné desce při 85 °C až do úplného rozpuštění agarózy a chloridu sodného. Poté byl roztok ponechán při laboratorní teplotě do vzniku gelu a následně byla kádinka vložena do sušárny vyhřáté na teplotu 105 °C. Po 3 dnech došlo k odpaření veškerého disperzního prostředí, kádinka s xerogelem byla zvážena a z rozdílu hmotností byla vypočítána hmotnost xerogelu. Následně byla kádinka vložena do exsikátoru s vodou a po 1 a 2 měsících bylo stanoveno množství absorbované vody.

Kvůli reprodukovatelnosti byl xerogel připraven 3x a zároveň byly stejným způsobem připraveny a měřeny 3 agarózové xerogely bez přídavku chloridu sodného. Současně byl do 3 kádinek naopak navážen pouze chlorid sodný, aby bylo možné porovnat množství vody absorbované chloridem sodným, agarózovým xerogelem a agarózovým xerogelem s přídavkem chloridu sodného.

Tabulka 2: Hmotnost sušiny a navážky chloridu sodného a agarózového prášku.

číslo kádinky	1	2	3	4	5	6	7	8	9
m agaróza [mg]	100,3	100,1	100,3	101,1	100,6	103,2	-	-	-
m NaCl [mg]	-	-	-	51,8	50,1	51,4	51,3	50,2	51,9
m sušina [mg]	92,5	90,2	90,7	148,2	143,4	149,7	51,3	50,2	51,9

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Závislost viskoelasticity na relativní vlhkosti řízené exsikátorem

Nejprve byl jako sušící médium použit nasycený roztok chloridu hořečnatého, který by měl v uzavřeném systému udržet hodnotu relativní vlhkosti přibližně 33 % [29]. Do exsikátoru s nasyceným roztokem chloridu hořečnatého byl vložen vlhkoměr a vzorky agarózového hydrogelu. Hodnota relativní vlhkosti odečtena z vlhkoměru po jejím ustálení však odpovídala 84 %, nikoliv požadované hodnotě 33 %. Agarózový hydrogel totiž uvolňoval příliš velké množství vody do okolního prostředí (což bylo potvrzeno pravidelným zaznamenáváním hmotnosti – viz Tabulka 3) a sušící médium v podobě nasyceného roztoku chloridu hořečnatého nevládalo tak rychle uvolňovanou vodu absorbovat, což se projevilo na tom, že nebylo dosaženo požadované vlhkosti 33 %. Experiment byl tedy zopakován s použitím pevného chloridu hořečnatého a následně se silikagelem, avšak ani v jednom případě sušící médium nedokázalo udržet požadovanou hodnotu relativní vlhkosti.

Vzhledem ke skutečnosti, že se hodnota relativní vlhkosti v exsikátoru v případě použití pevného chloridu hořečnatého jako sušícího média pohybovala kolem 85 % a v případě použití silikagelu jako sušícího média kolem 75 %, probíhalo stanovení změn viskoelastických vlastností agarózového hydrogelu po vystavení těmto hodnotám relativní vlhkosti.

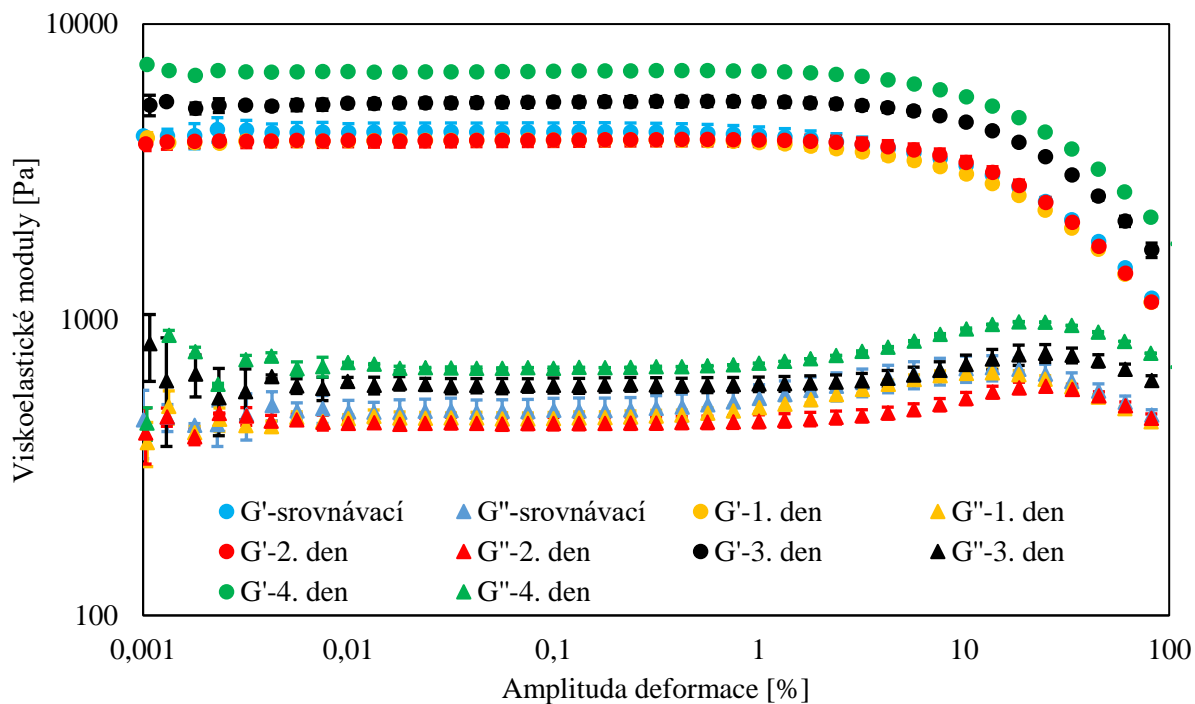
Tabulka 3: Hodnoty relativní vlhkosti v exsikátoru a ztráty hmotnosti agarózových vzorků – 1. měření.

pevný chlorid hořečnatý				
počet dní v exsikátoru	1	2	3	4
relativní vlhkost [%]	87,4	85,8	83,7	82,0
ztráta hmotnosti [%]	14,2	26,9	41,2	56,1
silikagel				
počet dní v exsikátoru	1	2	3	4
relativní vlhkost [%]	80,7	72,6	74,6	65,7
ztráta hmotnosti [%]	9,9	24,9	40,1	58,2

5.1.1 Sušící médium v podobě chloridu hořečnatého

Když se podíváme na tabulku 3, vidíme, že vzorky agarózového hydrogelu postupně ztrácely disperzní prostředí. Z toho vyplývá, že by v průběhu času měly růst viskoelastické moduly. Ovšem jak je vidět na obrázku 11, viskoelastické moduly první dva dny mírně klesaly a až poté došlo k jejich růstu.

Jak je uvedeno v kapitole 2.1.1, řetězce gelu se ještě nějakou dobu po přípravě stále přeskupují a gel se nenachází v termodynamické rovnováze. Vzhledem k tomu, že byly vzorky agarózového hydrogelu vloženy do exsikátoru se sušícím médiem ihned po přípravě (takže v době, kdy se gel ještě nenacházel ve stavu termodynamické rovnováhy), na jejich povrchu mohlo dojít vystavením dané relativní vlhkosti (kolem 85 %) k narušení struktury. To by vysvětlovalo pokles viskoelastických modulů v prvních dvou dnech měření. Třetí den už pravděpodobně byla polymerní síť plně dotvořená, na povrchu hydrogelu tedy nedocházelo k porušení struktury a viskoelastické moduly začaly se ztrátou disperzního prostředí růst.

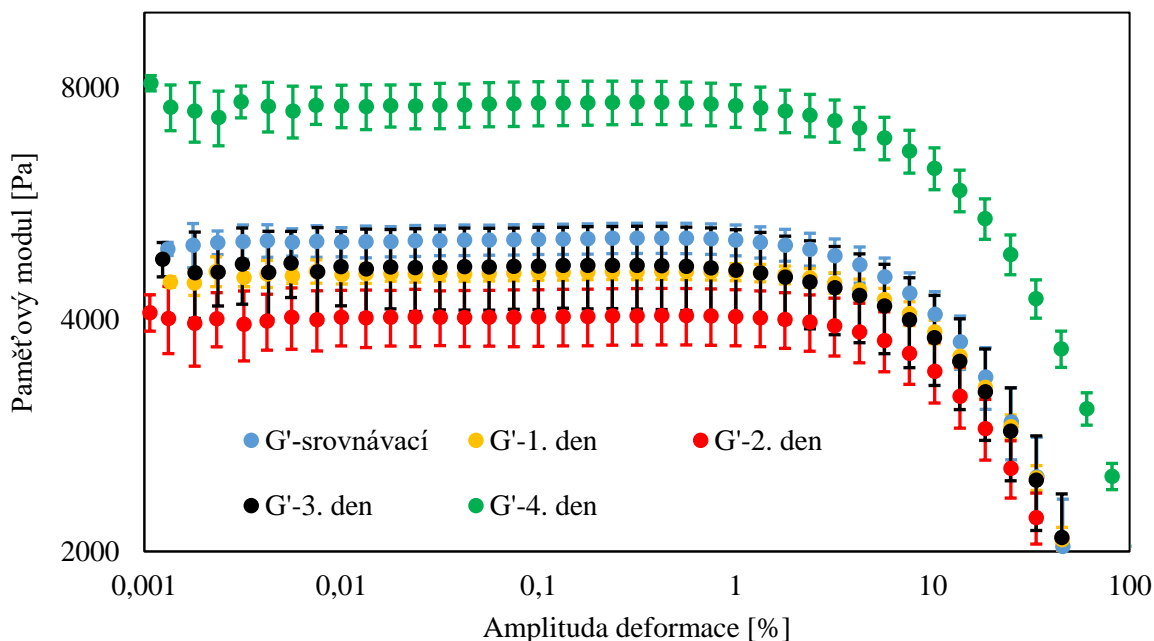


Obrázek 11: Závislost viskoelastických modulů na amplitudě deformace agarózového hydrogelu o koncentraci 1 hm. % (výsledky měření gelů v exsikátoru s pevným chloridem hořečnatým při relativní vlhkosti 85 %).

Vzhledem ke skutečnosti, že ztrátový modul i paměťový modul vykazovaly totožné chování, pro lepší přehlednost byly v následujících měřeních vyneseny do grafu pouze paměťové moduly.

5.1.2 Sušící médium v podobě silikagelu

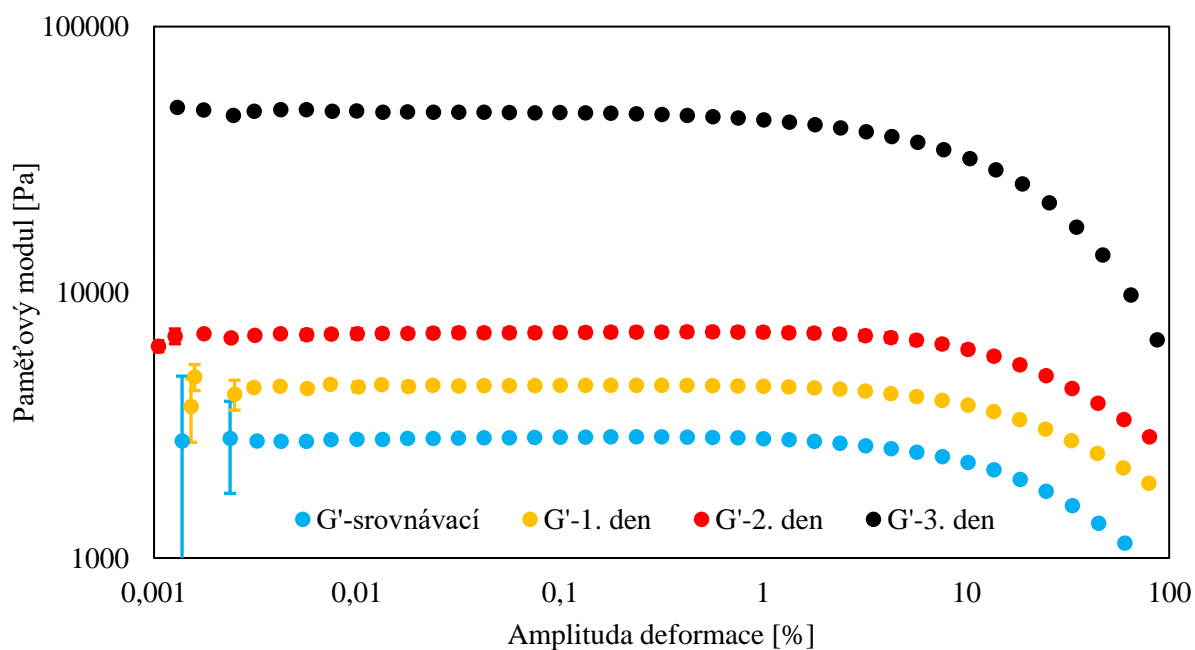
Jak můžeme vidět na obrázku 12, i v případě použití silikagelu jako sušícího média byl v prvních dvou dnech měření pozorován pokles paměťového modulu. I v tomto případě pravděpodobně působením sušícího média docházelo na povrchu agarózového hydrogelu k narušení struktury. Experiment byl tedy zopakován, ovšem tentokrát byl ihned po přípravě gel překryt dvojitou vrstvou parafilmu a teprve po 24 hodinách vložen do exsikátoru se sušícím médiem (silikagelem).



Obrázek 12: Závislost paměťového modulu na amplitudě deformace agaróзовého hydrogelu o koncentraci 1 hm. % (výsledky měření gelů v exsikátoru se silikagelem při relativní vlhkosti 75 % – 1. měření).

Tabulka 4: Hodnoty relativní vlhkosti v exsikátoru a ztráty hmotnosti agaróзовých vzorků – 2. měření.

počet dní v exsikátoru	1	2	3
relativní vlhkost [%]	77,2	76,5	63,1
ztráta hmotnosti [%]	25,6	55,7	93,2



Obrázek 13: Závislost paměťového modulu na amplitudě deformace agaróзовého hydrogelu o koncentraci 1 hm. % (výsledky měření gelů v exsikátoru se silikagelem při relativní vlhkosti 75 % – 2. měření).

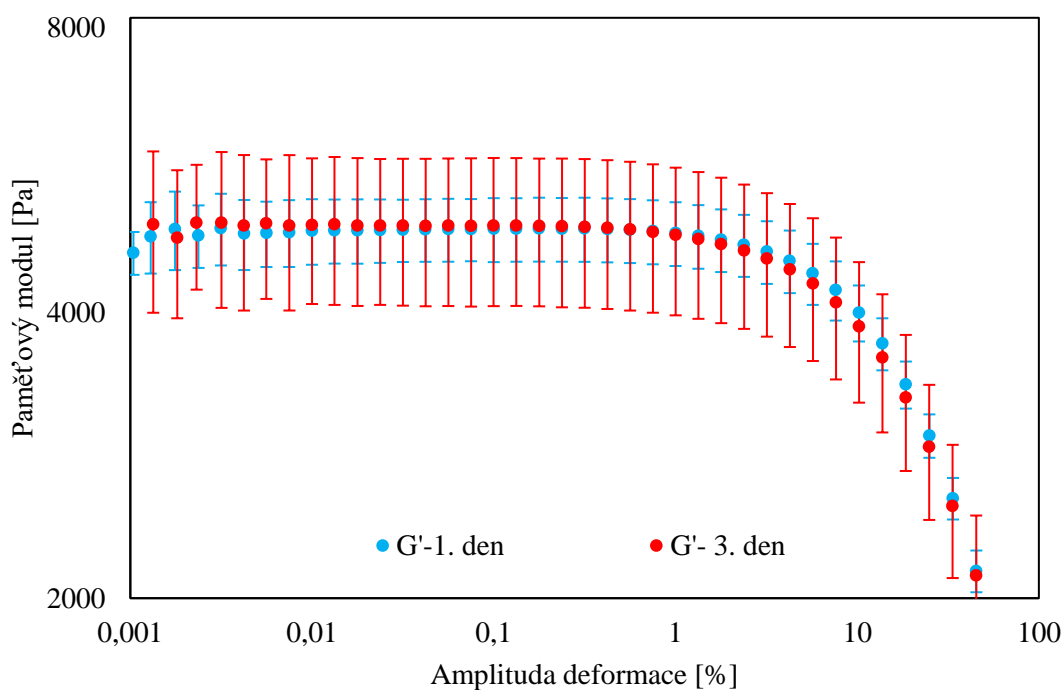
Tabulka 4 ukazuje, že agarózový hydrogel stejně jako v předchozích měřeních postupně ztrácel disperzní prostředí, ale jak ukazuje obrázek 13, v tomto případě již nedocházelo k poklesu paměťového modulu. To potvrzuje skutečnost, že v předchozích měřeních došlo vystavením dané relativní vlhkosti (75 % a 85 %) během doby, kdy ještě gel nebyl ve stavu termodynamické rovnováhy, k ovlivnění viskoelastických vlastností agarózového hydrogelu. Vzhledem k této skutečnosti byly ve všech následujících měřeních (včetně experimentů s využitím vlhkostní cely) gely vystaveny požadovaným hodnotám relativní vlhkosti až po uplynutí 24 hodin od jejich přípravy.

5.1.3 Exsikátor s vodou

Dále byla pozorována stabilita agarózového hydrogelu během uskladnění v exsikátoru s vodou. V tomto případě byly vzorky gelu ihned po přípravě zváženy a vloženy do exsikátoru. Následující den byly 2 vzorky podrobeny amplitudovému deformačnímu testu a výsledky byly porovnány s hodnotami naměřenými po 3 dnech od přípravy.

Tabulka 5: Průměrná ztráta hmotnosti agarózového hydrogelu v exsikátoru s vodou.

počet dní v exsikátoru s vodou	1	3
vlhkost [%]	97,7	97,7
ztráta hmotnosti [%]	1,6	6,9
průměrný paměťový modul [Pa]	4898±10	4943±7
amplituda deformace konce lineární viskoelastické oblasti [%]	0,75	0,24



Obrázek 14: Závislost paměťového modulu na amplitudě deformace agarózového hydrogelu o koncentraci 1 hm. % (výsledky měření gelů v exsikátoru s vodou).

Z tabulky 5 můžeme vyčíst, že i v tomto případě hydrogel ztrácel malé množství disperzního prostředí (vody). Tato ztráta však byla zanedbatelná a můžeme ji přisuzovat synerzi gelu. Při pohledu na obrázek 14 můžeme vidět, že ani viskoelastické vlastnosti agarózového hydrogelu naměřené po 1 dni se nějak výrazně nelišily od hodnot naměřených po 3 dnech v exsikátoru. Na základě zjištěných skutečností lze říci, že agarózový hydrogel je v exsikátoru s vodou z hlediska mechanických vlastností po dobu 3 dnů stabilní.

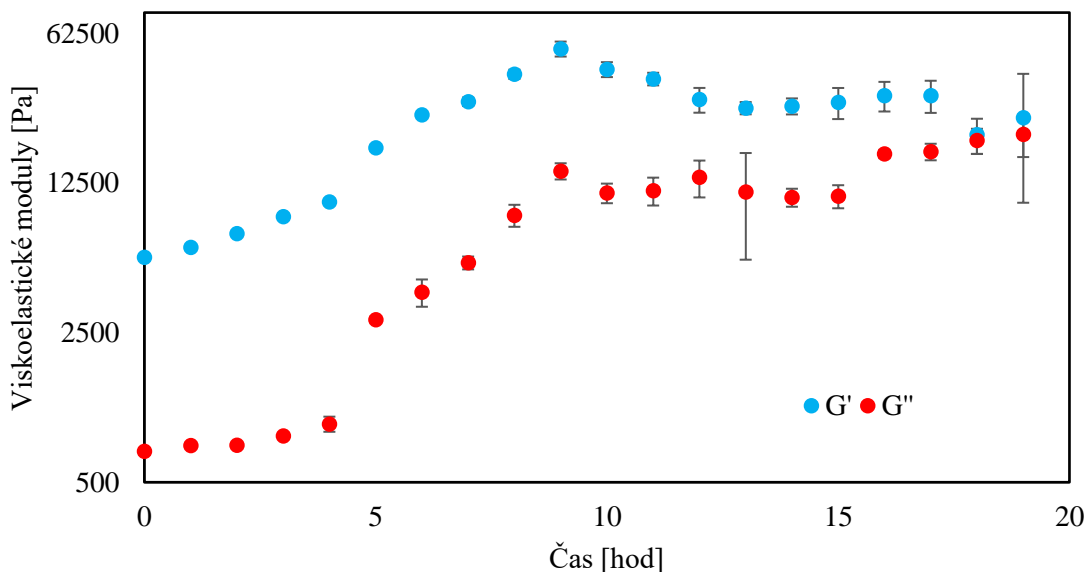
5.2 Závislost viskoelastivity na relativní vlhkosti řízené vlhkostní celou

5.2.1 Měření při 5% relativní vlhkosti

Prvním krokem bylo ověření optimalizované metodiky vlhkostní cely na agarózovém hydrogelu o koncentraci 1 hm. % při 5% relativní vlhkosti. Z každého provedeného amplitudového deformačního testu byl vypočítán průměr paměťového a ztrátového modulu včetně odchylky měření a z těchto průměrných hodnot byla sestavena závislost viskoelastických modulů na čase, po který byl agarózový hydrogel vystaven 5% relativní vlhkosti. Jak vidíme na obrázku 15, viskoelastické vlastnosti s postupem času rostly, a to až do 9. hodiny měření. Právě v této době pravděpodobně došlo ke ztrátě kontaktu vzorku se spodní deskou reometru.

Během optimalizace metodiky vlhkostní cely bylo zjištěno, že gel i při vysokých hodnotách relativní vlhkosti v průběhu měření postupně ztrácí disperzní prostředí, což vede ke ztrátě kontaktu horního senzoru reometru se vzorkem. Tento problém byl vyřešen hlídáním hodnoty normálové síly, avšak v tomto případě bylo během měření pozorováno úplné vysušení agarózového hydrogelu na xerogel, který na konci měření zůstal připevněn na horním senzoru reometru. Vzhledem k tomu, že se měřicí senzor reometru nachází pouze na horní desce, nikoliv na spodní a normálová síla ležela v požadovaném rozsahu, nedocházelo ke snížení šířky měřicí štěrbin, a tudíž probíhalo měření bez kontaktu vzorku se spodní deskou reometru. Tuto skutečnost potvrzuje fakt, že do 9. hodiny měření docházelo k poklesu šířky měřicí štěrbin, zatímco od 10. hodiny zůstala její hodnota konstantní.

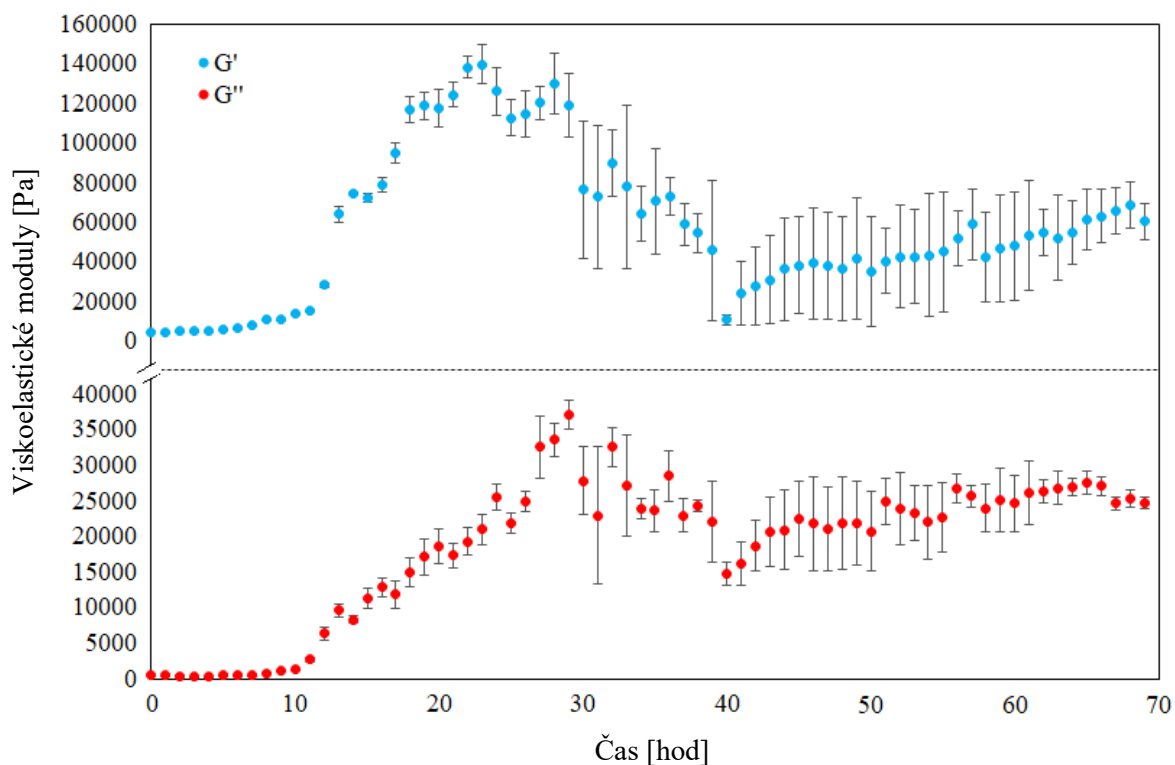
Nárůst viskoelastických vlastností v prvních 9 hodinách měření odpovídá skutečnosti, že agarózový hydrogel během měření ztrácel disperzní prostředí.



Obrázek 15: Závislost průměrných hodnot viskoelastických modulů v závislosti na čase, po který byl agarózový hydrogel vystaven 5% relativní vlhkosti.

5.2.2 Měření při 45% relativní vlhkosti

Podobné chování jako v předchozím měření bylo sledováno i při 45% relativní vlhkosti, ovšem ke ztrátě disperzního prostředí docházelo o něco pomaleji. Na konci měření byl opět pozorován vznik xerogelu. Jak ukazuje obrázek 16, prvních 23 hodin byl sledován nárůst viskoelastických modulů a poté pravděpodobně stejně jako v předchozím případě došlo ke ztrátě kontaktu vzorku se spodní deskou reometru. Tato ztráta kontaktu byla způsobena adhezí vzorku na povrch horní desky reometru, což bylo patrné již při prvním pohledu na měřicí geometrii po otevření vlhkostní cely. Zmiňované tvrzení je opět podloženo faktem, že stejně jako v předchozím měření docházelo k poklesu šířky měřicí šterbiny, a to až do chvíle, kdy přestaly růst viskoelastické moduly. Od tohoto okamžiku zůstala její hodnota konstantní.



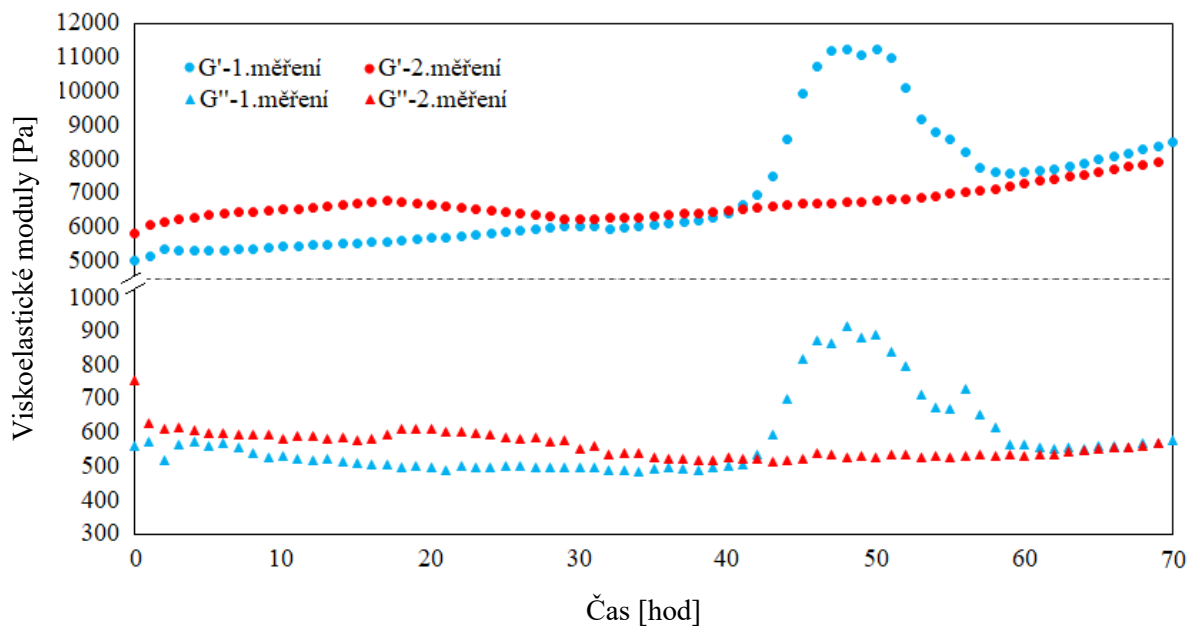
Obrázek 16: Závislost průměrných hodnot viskoelastických modulů v závislosti na čase, po který byl agarózový hydrogel vystaven 45% relativní vlhkosti.

5.2.3 Měření při 95% relativní vlhkosti

Z výsledků měření viskoelastických vlastností agarózového hydrogelu v exsikátoru s vodou vyplývá, že při 97,7% vlhkosti byl gel po dobu 3 dnů z hlediska mechanických vlastností stabilní. Při pohledu na obrázek 17 však můžeme vidět, že měření ve vlhkostní cele při nastavení 95% relativní vlhkosti (nejvyšší hodnotě, kterou lze pomocí vlhkostní cely nastavit) vykazuje rozdílné výsledky. Zatímco v případě exsikátoru s vodou byl po 3 dnech paměťový modul přibližně o 40 Pa větší než po prvním dni, v případě vlhkostní cely odpovídal růst paměťového modulu asi 2400 Pa.

To by se dalo vysvětlit tím, že exsikátor s vodou je uzavřený systém, tudíž voda vyloučená hydrogelem nemůže tento systém opustit a tím pádem dojde ke zvýšení vlhkosti v systému. Naproti tomu vlhkostní cela si neustále hlídá požadovanou hodnotu relativní vlhkosti a v případě, že hydrogel začne vylučovat vodu do okolního prostředí, začne se do měřicí komory vlhkostní cely pouštět vzduch o nižší vlhkosti, aby vyrovnal její hodnotu zpět na požadovaných 95 %. Současně se musí zohlednit skutečnost, že ve vlhkostní cele je vzorek hydrogelu vystaven nucenému proudění vzduchu potřebného k udržení konkrétní hodnoty relativní vlhkosti a tím dochází k urychlení jeho sušení, jak je uvedeno v kapitole 2.1.2.

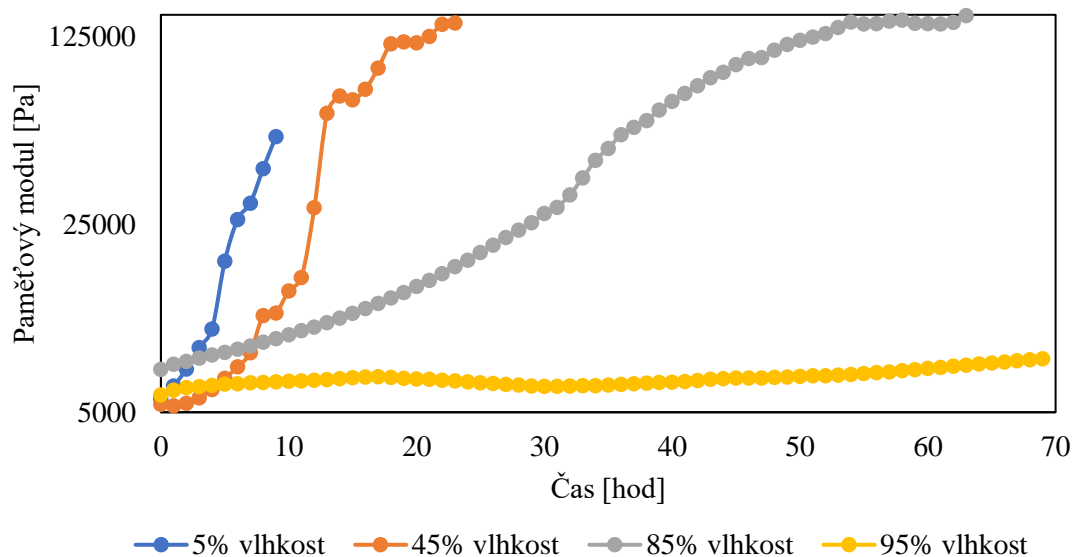
Zajímavý je také výskyt píku mezi 41. a 58. hodinou měření. Vzhledem ke skutečnosti, že nebyl objasněn důvod vzniku tohoto píku, byl experiment zopakován. Výsledky druhého měření nezaznamenaly výskyt žádného podobného píku, avšak zbylý průběh se až na malé odchylky shodoval s předchozím experimentem. Můžeme tedy předpokládat, že v prvním případě došlo pouze k chybě měření.



Obrázek 17: Závislost průměrných hodnot viskoelastických modulů v závislosti na čase, po který byl agarózový hydrogel vystaven 95% relativní vlhkosti.

5.2.4 Shrnutí výsledků vlhkostní cely

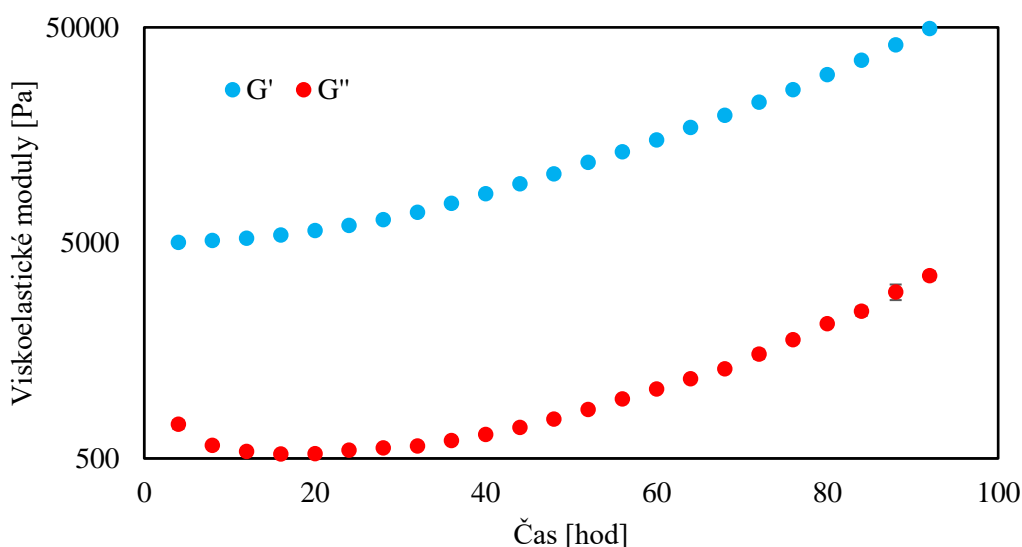
Z výsledků na obrázku 18 je patrné, že s klesající hodnotou relativní vlhkosti docházelo k rychlejšímu vysychání agarózového hydrogelu, a tedy i výraznějšímu nárůstu paměťového modulu. Zatímco při vyšších hodnotách relativní vlhkosti (85 a 95 %) ani po více než 60 hodinách měření nedošlo k úplnému vysušení hydrogelu, při nižších hodnotách vlhkosti (5 a 45 %) došlo k vysušení hydrogelu na xerogel.



Obrázek 18: Závislost průměrných hodnot paměťového modulu v závislosti na čase, po který byl agarózový hydrogel o koncentraci 1 hm. % vystaven různým hodnotám relativní vlhkosti.

5.2.5 Měření čerstvě připraveného hydrogelu při 85% relativní vlhkosti

Jak bylo uvedeno v kapitole 5.1.2, v případě, že byl hydrogel vystaven 85% relativní vlhkosti ihned po přípravě (tedy v době, kdy ještě nedošel do stavu termodynamické rovnováhy), došlo k narušení jeho povrchové struktury a v prvních 2 dnech byl pozorován pokles paměťového modulu. Experiment byl zopakován i ve vlhkostní cele, do níž byl vzorek agarózového hydrogelu taktéž vložen ihned po přípravě, a to při relativní vlhkosti 85 % a teplotě 25 °C.

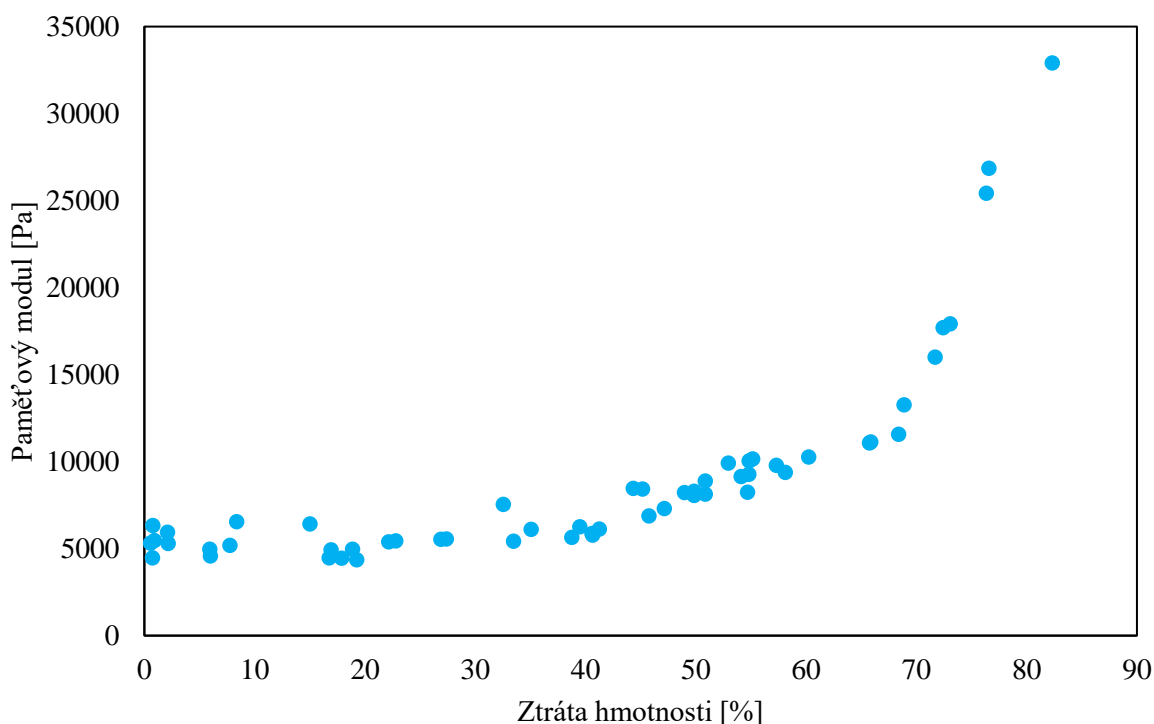


Obrázek 19: Závislost průměrných hodnot viskoelastických modulů v závislosti na čase, po který byl agarózový hydrogel ihned po přípravě vystaven 85% relativní vlhkosti.

Výsledky na obrázku 19 ukazují, že v tomto případě k žádnému poklesu paměťového modulu nedošlo. Ve vlhkostní cele nedocházelo k tak prudkému sušení, jako v případě exsikátoru se sušicím médiem, tudíž pravděpodobně nedocházelo k porušení struktury horní vrstvy hydrogelu, a proto nebyl u paměťového modulu zaznamenán žádný pokles.

5.3 Sušení agarózového hydrogelu

Jak je uvedeno na obrázku 20, agarózový hydrogel v průběhu sušení postupně ztrácel disperzní prostředí, což vedlo k růstu paměťového modulu. Zpočátku nebyl tento nárůst nijak výrazný, ovšem po ztrátě hmotnosti odpovídající přibližně 50 % začal paměťový modul prudce růst. Stejně jako v případě použití vlhkostní cely neprobíhalo sušení tak prudce jako v případě použití exsikátoru se sušicím médiem, tudíž nedocházelo na povrchu gelu k narušení struktury a tím pádem ani k poklesům paměťového modulu.



Obrázek 20: Závislost paměťového modulu na ztrátě hmotnosti agarózového hydrogelu o koncentraci 1 hm. % během sušení.

5.4 Bobtnání xerogelů

Bobtnání xerogelů připravených podle autorů článku [24] bylo porovnáno s bobtnáním čistého agarózového xerogelu a hygroskopickými vlastnostmi chloridu sodného. Vzhledem ke skutečnosti, že autoři článku přisuzovali výrazné bobtnání agarózového hydrogelu s přidavkem chloridu sodného při relativních vlhkostech vyšších než 70 % právě hygroskopické povaze chloridu sodného, byla sledována bobtnavost čistého agarózového hydrogelu, a naopak schopnost samotného chloridu sodného absorbovat vodu. V případě, že by za výrazné bobtnání xerogelu s přidavkem chloridu sodného mohla pouze hygroskopická povaha chloridu, měl by součet hmotností vody pohlcené čistým agarózovým xerogelem a vody absorbované chloridem sodným odpovídat hmotnosti vody pohlcené agarózovým xerogelem s přidavkem chloridu sodného.

Při pohledu na tabulku 7 však vidíme, že tomu tak není. Pokud sečteme hmotnost vody absorbované agarózovým xerogelem (průměrná hodnota 76,0 mg) a vody absorbované chloridem sodným (průměrná hodnota 716,3 mg) po měsíci v exsikátoru s vodou, dostaneme 792,3 mg. Ovšem hmotnost vody absorbované xerogelem s přidavkem chloridu sodného odpovídá 835,1 mg, což je o 42,8 mg (přibližně 5 %) víc. Pravděpodobně tedy za výrazné bobtnání agarózového xerogelu s přidavkem chloridu sodného při hodnotách relativní vlhkosti vyšší než 70 % může nejen hygroskopická povaha této soli, ale přidavek chloridu přibližně o 5 % zlepšil bobtnací schopnost agarózového xerogelu.

Výsledky získané po 2 měsících se však liší. Čistý agarózový xerogel již neabsorboval další množství vody, naopak malé množství vyloučil, zatímco u chloridu sodného a agarózového xerogelu s přidavkem chloridu sodného docházelo k absorpci vody i nadále. Z tohoto důvodu

se hmotnost absorbované vody agarózovým xerogelem s přidavkem chloridu sodného (1155,5 mg) a součet hmotností vody absorbované chloridem sodným a čistým agarózovým xerogelem (1158,5 mg) nějak výrazně nelišily.

Tabulka 6: Hmotnost absorbované vody a procentuální nárůst hmotnosti oproti sušině.

číslo kádinky	m agaróza [mg]	m NaCl [mg]	m sušina [mg]	po měsíci		po 2 měsících	
				m vody [mg]	Δm [%]	m vody [mg]	Δm [%]
1	100,3	-	92,5	77,4	83,7	74,6	80,6
2	100,1	-	90,2	77,3	85,7	71,7	79,5
3	100,3	-	90,7	73,3	80,8	72,2	79,6
4	101,1	51,8	148,2	843,7	569,3	1180,2	796,4
5	100,6	50,1	143,4	828,8	578,0	1136,1	792,3
6	103,2	51,4	149,7	832,8	556,3	1150,1	768,3
7	-	51,3	51,3	725,8	1414,8	1069,5	2084,8
8	-	50,2	50,2	691,5	1377,5	1054,1	2099,8
9	-	51,9	51,9	731,5	1409,4	1133,6	2184,2

Tabulka 7: Průměrná hmotnost absorbované vody a procentuální nárůst hmotnosti oproti sušině.

	po měsíci		po 2 měsících	
	m vody [mg]	Δm [%]	m vody [mg]	Δm [%]
agarózový xerogel	76,0	83,4	72,8	79,9
chlorid sodný	716,3	567,9	1085,7	785,7
agarózový xerogel s přidavkem NaCl	835,1	1400,6	1155,5	2122,9

Pro zajímavost byly stejným způsobem jako v kapitole 4.6 připraveny 2 agarózové xerogely s přidavkem chloridu sodného, ovšem při rozdílných teplotách sušení (50 a 105 °C).

Literatura [31, 32] uvádí, že podmínky sušení hydrogelů výrazně ovlivňují vlastnosti výsledných porézních sítí. V případě, že je rozpouštědlo ze struktury hydrogelů odstraněno bez napětí, zůstane struktura hydrogelu zachována a vznikají vysoce porézní xerogely, jejichž struktura odpovídá struktuře původního hydrogelu.

Zatímco atmosférické sušení gelů obvykle vede ke kolapsu pórů v důsledku vysokého kapilárního tlaku, sušení hydrogelů za zvýšené teploty často vede k nevratnému smrštění, které způsobí praskliny a vede k tvorbě velkých pórů.

Při pohledu na tabulku 8 můžeme vidět, že rozdílné teploty sušení neměly žádný vliv na bobtnací schopnost vzniklých xerogelů, což napovídá tomu, že pravděpodobně při obou teplotách docházelo k obdobným změnám struktury vzniklého xerogelu.

Tabulka 8: Hmotnost vody absorbované agarózovým xerogelem.

	xerogel 1		xerogel 2	
teplota sušení [°C]	50		105	
hmotnost agarózy [mg]	100,7		100,1	
hmotnost NaCl [mg]	51,8		50,5	
sušina [mg]	149,2		141,7	
počet dní v exsikátoru	m vody [mg]	Δm [%]	m vody [mg]	Δm [%]
1	90,0	60,3	86,0	60,7
2	163,0	109,2	155,8	110,0
3	202,8	135,9	199,5	140,8
4	225,0	150,8	230,0	162,3
5	297,1	199,1	295,5	208,5
6	306,7	205,6	303,7	214,3
7	311,6	208,8	306,1	216,0
8	324,8	217,7	319,4	225,4

6 ZÁVĚR

Pro správné navržení hydrogelu pro určitou aplikaci jsou jedním z rozhodujících faktorů jeho mechanické vlastnosti. Stěžejní mechanické vlastnosti pro hydrogelové materiály jsou viskoelastické, které lze stanovit pomocí rotační reometrie a které můžeme ovlivnit například změnou teploty, pH, nebo změnou relativní vlhkosti, čímž se zabývá tato práce.

Kromě zpracování literární rešerše na téma stanovení mechanických vlastností hydrogelů v závislosti na relativní vlhkosti, bylo cílem bakalářské práce provést optimalizaci měření viskoelastických vlastností hydrogelových materiálů jako funkce relativní vlhkosti a následně ověřit optimalizovanou metodiku vlhkostní cely na vybraném hydrogelovém systému. V rámci experimentální části byly viskoelastické vlastnosti charakterizovány pomocí reologických oscilačních testů a relativní vlhkost byla řízena vlhkostní celou, popřípadě exsikátorem se sušicím médiem. Sušící média zahrnovala chlorid hořečnatý a silikagel, přičemž chlorid hořečnatý by měl udržet relativní vlhkost 33 % a silikagel kolem 11 %.

Během optimalizace bylo zjištěno, že v případě hydrogelů se řízení relativní vlhkosti pomocí exsikátoru se sušicím médiem neukazuje jako vhodná metoda. Hydrogel uvolňoval do okolí velké množství disperzního prostředí (vody) a sušící médium v exsikátoru nebylo schopné dostatečnou rychlostí veškerou vlhkost absorbovat, což vedlo k tomu, že při měření nebylo dosaženo požadované relativní vlhkosti (v případě použití chloridu hořečnatého se vlhkost pohybovala kolem 85 % a v případě silikagelu kolem 75 %).

Naproti tomu použití vlhkostní cely je při měření závislosti viskoelastických vlastností hydrogelů na relativní vlhkosti mnohem vhodnějším řešením. Díky komoře naplněné vodou a koloně se sušicím médiem dokáže vlhkostní cely vytvářet plynné médium o požadované hodnotě relativní vlhkosti. Je ovšem důležité nastavit kontrolu normálové síly, nikoliv pevnou hodnotu šířky měřicí šterbiny. Postupná ztráta disperzního prostředí gelu totiž v případě nastavení pevné šířky měřicí šterbiny vede ke ztrátě kontaktu horního senzoru se vzorkem. Nastavením kontroly normálové síly docílíme zamezení této ztráty kontaktu, díky postupnému snižování výšky horního senzoru reometru ve snaze udržet během vysychání hydrogelu normálovou sílu na požadované hodnotě.

Experimenty ve vlhkostní cele byly prováděny při relativních vlhkostech 5; 45; 85 a 95 %. Hodnota relativní vlhkosti 85 % byla zvolena z toho důvodu, že stejná vlhkost byla zaznamenána v případě měření v exsikátoru s chloridem hořečnatým jakožto sušicím médiem. Dále byla zvolena nejnižší a nejvyšší hodnota relativní vlhkosti, kterou lze pomocí vlhkostní cely nastavit (5 a 95 %) a hodnota 45 % byla zvolena jako střed mezi 5% a 85% vlhkostí. Bylo prokázáno, že s klesající hodnotou relativní vlhkosti dochází k rychlejšímu vysychání agarózového hydrogelu, a tedy i výraznějšímu nárůstu paměťového modulu.

Výsledky měření také ukázaly, že relativní vlhkost významně ovlivňuje mechanické vlastnosti agarózového hydrogelu během doby, kdy se gel ještě nenachází ve stavu termodynamické rovnováhy. Z tohoto důvodu je důležité hydrogel vložit do exsikátoru se sušicím médiem či do vlhkostní cely až po uplynutí přibližně 24 hodin od jeho přípravy. I v tomto ohledu představuje řízení relativní vlhkosti pomocí vlhkostní cely jisté výhody. V případě použití exsikátoru se sušicím médiem došlo při vystavení hydrogelu zvolené relativní vlhkosti k prudkému sušení, což vedlo k porušení struktury na jeho povrchu, a to mělo v prvních dvou dnech měření za následek pokles viskoelastických modulů. Poté gel dospěl do

stavu termodynamické rovnováhy, dále již nedocházelo k narušení struktury na jeho povrchu a moduly začaly růst. Vlhkostní cela však umožňuje šetrnější způsob sušení vzorku, ke kterému dochází během měření, tudíž ani při vystavení relativní vlhkosti v době, kdy se gel nenacházel v termodynamické rovnováze, nedocházelo na povrchu agarózového hydrogelu k porušení struktury. Toto tvrzení dokazují výsledky měření čerstvě připraveného agarózového hydrogelu při 85% relativní vlhkosti, které ukázaly, že v tomto případě již v prvních 2 dnech nedocházelo k poklesu viskoelastických modulů, naopak oba moduly postupně rostly.

Další zajímavé výsledky ukázalo měření stability agarózového hydrogelu během uskladnění v exsikátoru s vodou, kdy bylo zjištěno, že v tomto případě je agarózový hydrogel z hlediska mechanických vlastností po dobu 3 dnů stabilní.

Součástí bakalářské práce bylo také sledování změny bobtnacích vlastností agarózového xerogelu po přidavku chloridu hořečnatého do agarózového hydrogelu, ze kterého byl následně xerogel připraven. Výsledky ukazují, že po přidavku chloridu sodného docházelo k výrazné absorpci vody, a to nejen díky hygroskopické povaze této soli, ale chlorid sodný také zlepšil bobtnací schopnost samotného agarózového xerogelu, což bylo experimentálně potvrzeno.

Výsledky bakalářské práce dokazují, že se vlhkostní cela ukazuje jako vhodná metoda pro stanovení závislosti viskoelastických vlastností hydrogelů na relativní vlhkosti. Nejen že na rozdíl od exsikátoru se sušicím médiem dokáže vlhkostní cela udržet relativní vlhkost na požadované hodnotě, ale není měřený vzorek vystaven tak prudkému sušení, aby docházelo k narušení struktury na jeho povrchu. Další výhodou vlhkostní cely je možnost rychlé a jednoduché regulace relativní vlhkosti, zatímco sušicí médium v exsikátoru udržuje pouze jednu konstantní hodnotu a v případě, že chceme tuto hodnotu změnit, musíme použít jiné médium.

7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Lidmila BARTOVSKÁ a Marie ŠIŠKOVÁ, 2005. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. Vyd. 5., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická. ISBN 80-708-0579-X.
- [2] Morteza BAHRAM, Naimeh MOHSENI a Mehdi MOGHTADER, 2016. An Introduction to Hydrogels and Some Recent Applications. *Emerging Concepts in Analysis and Applications of Hydrogels*. InTech, 2016-08-24. ISBN 978-953-51-2509-9. Dostupné z: doi:10.5772/64301
- [3] Enas M. AHMED. 2015. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications. *Journal of Advanced Research*. 6(2), 105-121. ISSN 20901232. Dostupné z: doi:10.1016/j.jare.2013.07.006
- [4] PATEL, Panchami a Prachi THAREJA, 2022. Hydrogels differentiated by length scales: A review of biopolymer-based hydrogel preparation methods, characterization techniques, and targeted applications. *European Polymer Journal*. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2021.110935
- [5] Anne M. GRILLET, Nicholas B. WYATT a Lindsey M. GLOE, 2012. *Polymer Gel Rheology and Adhesion*. Dostupné z: doi:10.5772/36975
- [6] Elizabeth CARVAJAL-MILLAN, Stéphane GUILBERT, Marie-Hélène MOREL a Valérie MICARD, 2005. Impact of the structure of arabinoxylan gels on their rheological and protein transport properties. *Carbohydrate Polymers*. 431-438. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbpol.2005.02.014
- [7] Diego CACCAVO, Saraa CASCONI, Serena POTO, Gaetano LAMBERTI a Anna Angela BARBA, 2017. Mechanics and transport phenomena in agarose-based hydrogels studied by compression-relaxation tests. *Carbohydrate Polymers*. 136-144. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbpol.2017.03.027
- [8] G. S. OFFEDDU, E. AXPE, B. A. C. HARLEY a M. L. OYEN, 2018. *Relationship between permeability and diffusivity in polyethylene glycol hydrogels*. Dostupné z: doi:doi.org/10.1063/1.5036999
- [9] S. S. WAJE, M. W. MESHAM, V. CHAUDHARY, R. PANDEY, P. A. MAHANAWAR a B. N. THORAT, 2005. *Drying and shrinkage of polymer gels*. Dostupné z: doi:10.1590/S0104-66322005000200007
- [10] R. MEACHAM, M. LIU, J. GUO, A.T. ZEHNDER a C.-Y. HUI, 2020. Effect of Hydration on Tensile Response of a Dual Cross-linked PVA Hydrogel. *Experimental Mechanics*. 1161–1165.
- [11] *Struktura polymerů a její vliv na vlastnosti* [online]. [cit. 2022-03-19]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/03.html>

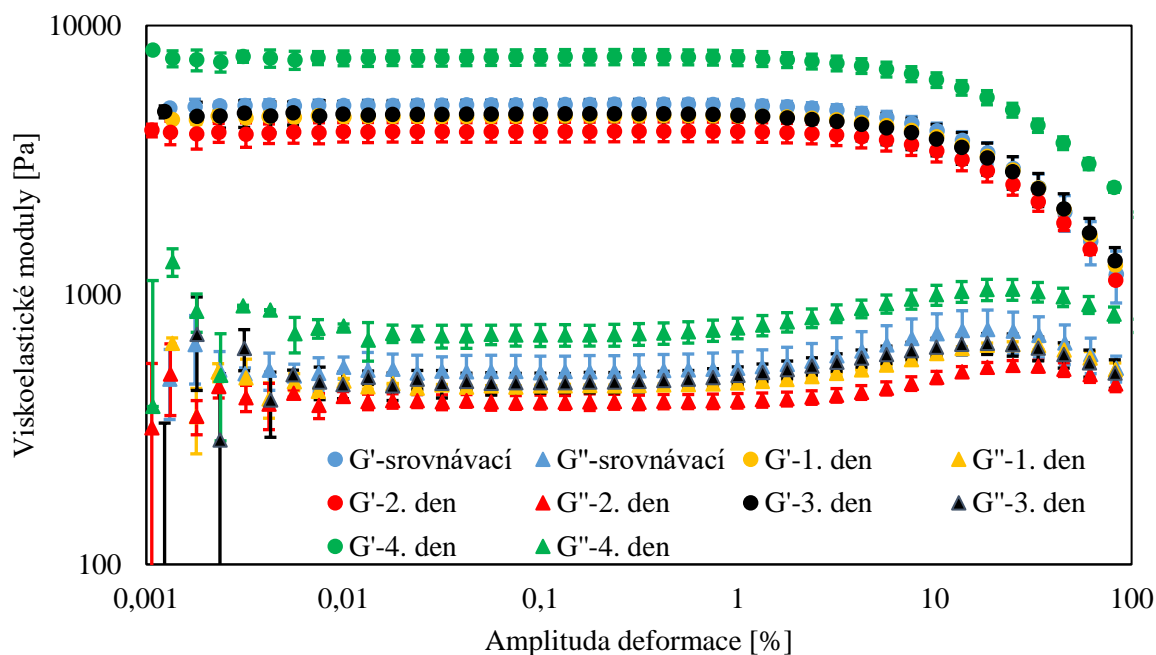
- [12] Ujith S. K. MADDUMA-BANDARAGE, a Sundararajan V. MADIHALLY, 2021. Synthetic hydrogels: Synthesis, novel trends, and applications. *Journal of Applied Polymer Science*. **138**(19). ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/app.50376
- [13] A. ED-DAOUI a P. SNABRE, 2021. Poroviscoelasticity and compression-softening of agarose hydrogels. *Rheol Acta*. (60), 27–351. Dostupné z: doi: doi.org/10.1007/s00397-021-01267-3
- [14] N. ICHINOSE a H. URA. Concentration dependence of the sol-gel phase behavior of agarose-water system observed by the optical bubble pressure tensiometry. *Sci Rep*. **2020**. Dostupné z: doi:doi.org/10.1038/s41598-020-58905-8
- [15] MEZGER, Thomas, 2015. *Applied rheology: with Joe Flow on rheology road*. 5th edition. Graz: Anton Paar. ISBN 978-3-9504016-0-8.
- [16] Clement RIEDEL, Angel ALEGRIA, Juan COLMENERO a Phillipe TORDJEM, 2012. Polymer Rheology by Dielectric Spectroscopy. *Rheology*. InTech, 2012-03-07. ISBN 978-953-51-0187-1. Dostupné z: doi:10.5772/35145
- [17] Hiroshi MURATA, 2012. Rheology - Theory and Application to Biomaterials. *Polymerization*. InTech, 2012-09-12. ISBN 978-953-51-0745-3. Dostupné z: doi:10.5772/48393
- [18] Renata HOLUBOVÁ, 2014. *Základy reologie a reometrie kapalin*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci. ISBN 978-80-244-4178-8.
- [19] Kyu HYUN, Manfred WILHELM, Christopher O. KLEIN, et al., 2011. A review of nonlinear oscillatory shear tests: Analysis and application of large amplitude oscillatory shear (LAOS). *Progress in Polymer Science*. **36**(12), 1697-1753. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2011.02.002
- [20] Eiji TANAKA a Theo VAN EIJDEN, 2003. *Biomechanical Behavior of the Temporomandibular Joint Disc*. Dostupné z: doi:10.1177/154411130301400207
- [21] Pietro MATRICARDI, Franco ALHAIQUE a Tommasina COVIELLO, 2016. *Polysaccharide Hydrogels: Characterization and Biomedical Applications*. ISBN 978-9814613613.
- [22] Christian KUKLA, , Ivica DURETEK, Joamin GONZALEZ-GUTIERREZ a Clemens HOLZER, 2018. Rheology of Highly Filled Polymers. *Polymer Rheology*. InTech, 2018-10-03. ISBN 978-1-78984-001-8. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.75656
- [23] TA Instruments, *Relative Humidity Accessory* [online]. [cit. 2022-01-30] Dostupné z: <https://www.tainstruments.com/relative-humidity-accessory/>
- [24] Nasim ANJUM, Nathaniel JOYAL, Justice IROEGBU, Dapeng LI a Caiwei SHEN, 2021. Humidity-modulated properties of hydrogel polymer electrolytes for flexible supercapacitors. *Power Sources*. ISSN 0378-7753. Dostupné z: doi:doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229962

- [25] C. K. PANDIYARAJAN, Oswald PRUCKER a Jürgen RÜHE, 2016. Humidity Driven Swelling of the Surface-Attached Poly(N-alkylacrylamide) Hydrogels. *Macromolecules*. 8254–8264. Dostupné z: doi:10.1021/acs.macromol.6b01379
- [26] Juan F. GONZALEZ-MARTINEZ, Erum KAKAR, Stefan ERKSELIUS, Nicola REHNBERG a Javier SOTRES. Effect of Relative Humidity on the Viscoelasticity of Thin Organic Films Studied by Contact Thermal Noise AFM. *Langmuir*. 2019, 2012-09-12, 35(18), 6015-6023. ISBN 978-953-51-0745-3. ISSN 0743-7463. Dostupné z: doi:10.1021/acs.langmuir.8b04222
- [27] Ameer LOUHICHI, Alan JACOB, Laurent BOUTEILLER a Dimitris VLASSOPOULOS, 2017. Humidity affects the viscoelastic properties of supramolecular living polymers. *Journal of Rheology*. 2017, 2011-08-01, 61(6), 1173-1182. ISBN 978-953-307-268-5. ISSN 0148-6055. Dostupné z: doi:10.1122/1.4997600
- [28] Benjamin R. CAIRE, Melissa A. VANDIVER a Matthew W. LIBERATORE, 2015. Mechanical testing of small, thin samples in a humidity-controlled oven. *Rheologica Acta*. 2012-09-12, 54(4), 253-261. ISBN 978-953-51-0745-3. ISSN 0035-4511. Dostupné z: doi:10.1007/s00397-014-0834-7
- [29] Lewis GREENSPAN, 1977. *Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions*. 89-96. Dostupné z: doi:10.6028/jres.081A.011
- [30] Yuqing WU, Tianqi LIU, Yunqi SHI a Huiliang WANG, 2022. Dramatically enhancing mechanical properties of hydrogels by drying reactive polymers at elevated temperatures to introduce strong physical and chemical crosslinks. *Polymer*. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2022.124842
- [31] Rosalía RODRÍGUEZ-DORADO, Clara LÓPEZ-IGLESIAS, Carlos GARCÍA-GONZÁLEZ, Giulia AURIEMMA, Rita AQUINO a Pasquale DEL GAUDIO, 2019. Design of Aerogels, Cryogels and Xerogels of Alginate: Effect of Molecular Weight, Gelation Conditions and Drying Method on Particles' Micromeritics. *Molecules*. 24(6). ISSN 1420-3049. Dostupné z: doi:10.3390/molecules24061049
- [32] Takuji YAMAMOTO, Tomofumi NISHIMURA, Tetsuo SUZUKI a Hajime TAMON, 2001. EFFECT OF DRYING METHOD ON MESOPOROSITY OF RESORCINOL-FORMALDEHYDE DRYGEL AND CARBON GEL. *Drying Technology*. 19(7), 1319-1333. ISSN 0737-3937. Dostupné z: doi:10.1081/DRT-100105291

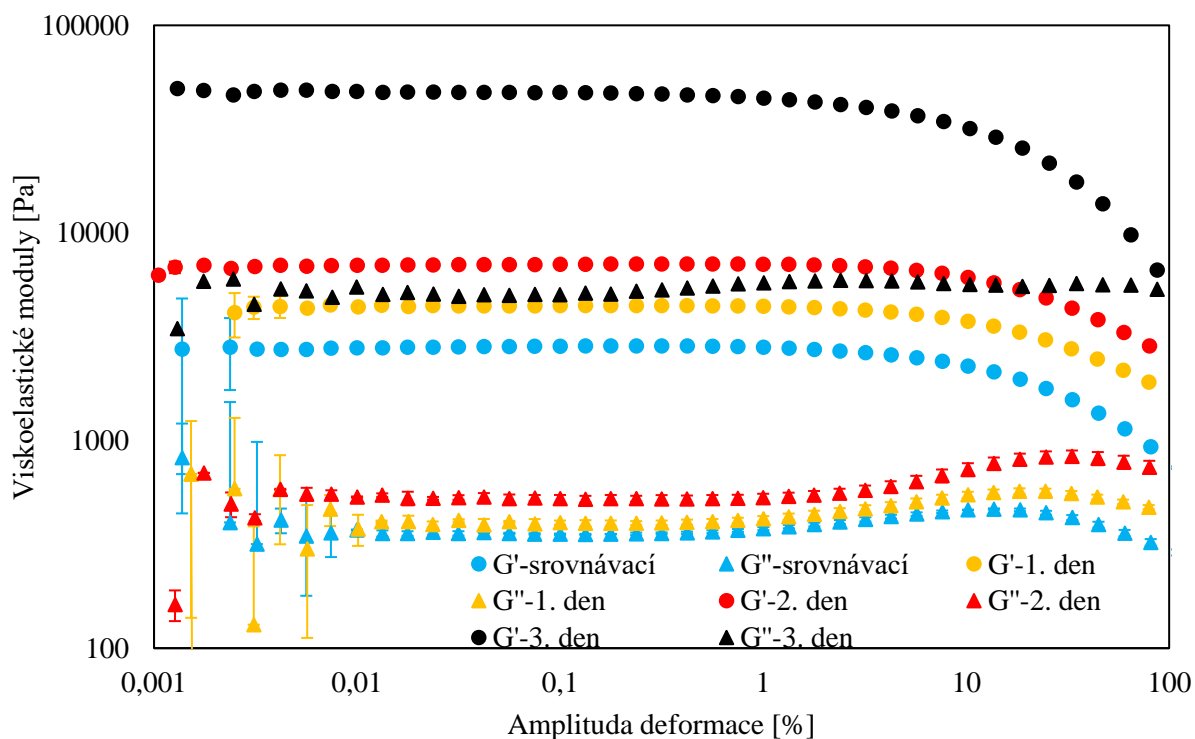
8 SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ

τ	tečné napětí	[Pa]
η	dynamická viskozita	[Pa·s]
u	rychlost toku	[m·s ⁻¹]
D	gradient rychlosti deformace	[s ⁻¹]
σ	napětí	[Pa]
ε	amplituda deformace	[%]
G'	paměťový modul	[Pa]
G''	ztrátový modul	[Pa]
G^*	komplexní modul	[Pa]
ω	frekvence oscilací	[rad·s ⁻¹]
m	hmotnost	[mg]
Δm	rozdíl hmotností	[mg]

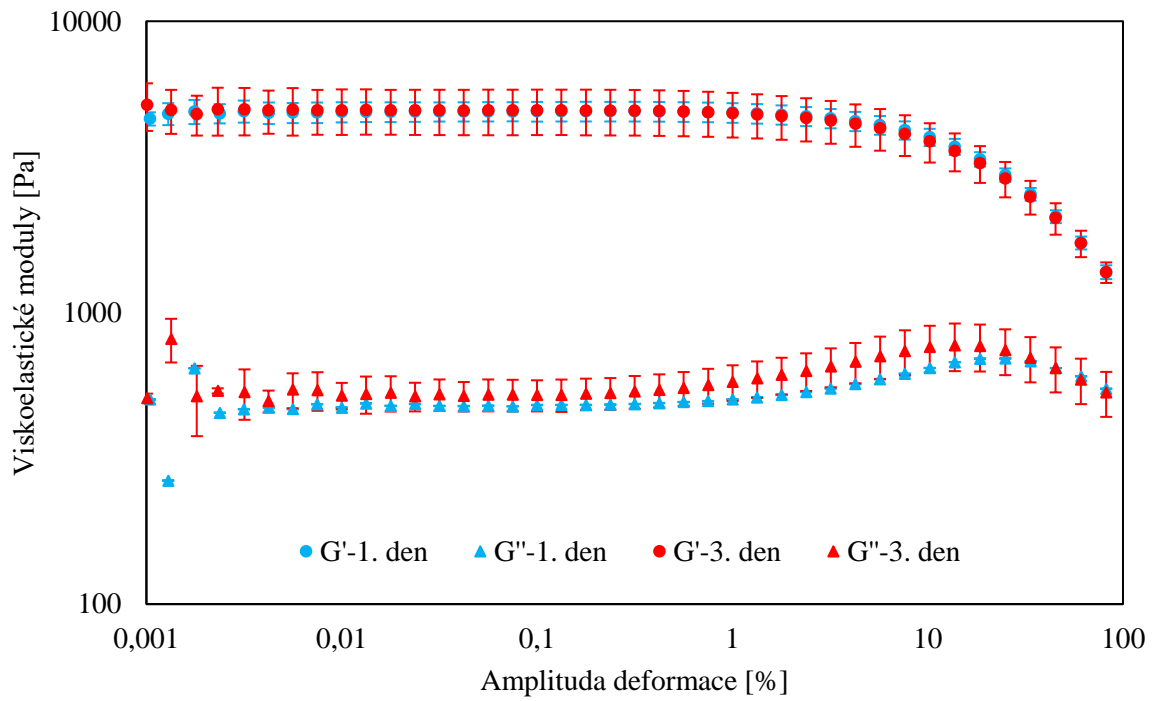
9 PŘÍLOHY



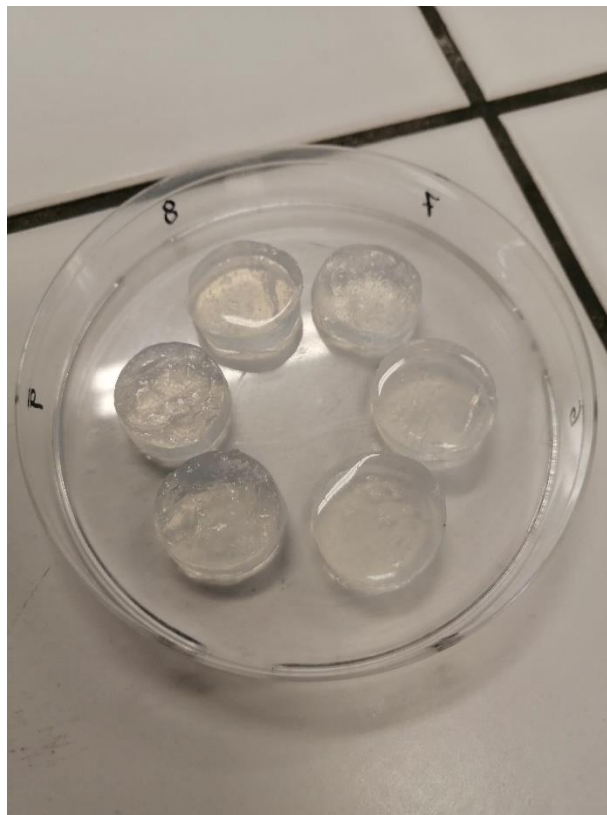
Příloha 1: Závislost viskoelastických modulů na amplitudě deformace agaróзовého hydrogelu o koncentraci 1 hm. % (výsledky měření gelů v exsikátoru se silikagelem při relativní vlhkosti 75 % – 1. měření).



Příloha 2: Závislost viskoelastických modulů na amplitudě deformace agaróзовého hydrogelu o koncentraci 1 hm. % (výsledky měření gelů v exsikátoru se silikagelem při relativní vlhkosti 75 % – 2. měření).



Příloha 3: Závislost viskoelastických modulů na amplitudě deformace agarózového hydrogelu o koncentraci 1 hm. % (výsledky měření gelů v exsikátoru s vodou).



Příloha 4: Vzorčky agarózového hydrogelu o koncentraci 1 hm. %.



Příloha 5: Reometr Discovery HR-2 (TA Instruments) a vlhkostní cela DHR Relative Humidity Accessory (TA Instruments).



Příloha 6: Bližší pohled na měřicí komoru vlhkostní cely.



Příloha 7: Vzorky agarózových hydrogelů v exsikatoru s nasyceným roztokem chloridu hořečnatého.