



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

**APLIKACE PRINCIPU "TIME-TEMPERATURE
SUPERPOSITION" PŘI STUDIU REOLOGICKÝCH
VLASTNOSTÍ POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ**

TIME-TEMPERATURE SUPERPOSITION PRINCIPLE USED FOR STUDY OF RHEOLOGICAL PROPERTIES
OF POLYMER MATERIALS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Martin Kadlec

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jiří Smilek, Ph.D.

BRNO 2018

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1230/2017
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Student: **Martin Kadlec**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie pro medicínské aplikace
Vedoucí práce: **Ing. Jiří Smilek, Ph.D.**
Akademický rok: 2017/18

Název bakalářské práce:

Aplikace principu "time–temperature superposition" při studiu reologických vlastností polymerních materiálů

Zadání bakalářské práce:

- 1) Provést literární rešerši související s principem time–temperature superposition.
- 2) Sumarizovat na základě literární rešerše, pro které materiály je metoda vhodná.
- 3) Na základě literární rešerše vybrat vhodný modelový materiál, na kterém bude metoda optimalizována.
- 4) Ověřit aplikovatelnost a reprodukovatelnost metody pro reálné materiály.
- 5) Zhodnotit a diskutovat výsledky s ohledem na širší využití metody.

Termín odevzdání bakalářské práce: 21.5.2018

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

Martin Kadlec
student(ka)

Ing. Jiří Smilek, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2018

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá studiem principu „time-temperature superposition“ a jeho možnou aplikovatelností na hydrogely. Na základě literární rešerše byl jako vhodný materiál pro optimalizaci tohoto principu vybrán včelí med z důvodu své jednoduché viskoelastické povahy (newtonovská kapalina). Poznatky získané během optimalizace byly následně využity při studiu reálných hydrogelových materiálů, konkrétně byl vybrán agarózový gel jako zástupce termoreverzibilních hydrogelů, dále pak hyaluronanový a dextranový gel jako zástupci hydrogelů vzniklých interakcí polyelektrolytu s opačně nabitým tenzidem. Aplikací principu „time-temperature superposition“ bylo dosaženo značného zvětšení rozsahu sledované frekvence oscilace u všech vybraných vzorků, což vedlo k získání informací o paměťovém a ztrátovém respektive komplexním modulu, kterých by nebylo možno dosáhnout pomocí klasického oscilačního testu. Ačkoliv byly vytvořeny generalizované křivky pro všechny zkoumané vzorky, pouze u hydrogelů vzniklých interakcí polyelektrolytu s opačně nabitým tenzidem bylo možno vytvořit zvlášť křivku pro paměťový respektive ztrátový modul. Z tohoto důvodu se jako vhodnější materiály pro aplikaci principu „time-temperature superposition“ jeví právě tato skupina hydrogelů.

ABSTRACT

This bachelor thesis provides a study of the “time-temperature superposition” principle and its applicability to hydrogels. According to current research, honey was chosen due to its simple viscoelastic properties (Newtonian liquid) as a suitable material for optimization procedure. The knowledge obtained during optimization was further applied to real hydrogel materials, namely the agarose gel was selected as an example of thermoreversible hydrogel, as well as the hyaluronan and dextran gels as examples of hydrogels formed by the interaction of the polyelectrolyte with the opposite charged surfactant. By using the “time-temperature superposition” principle, a considerable increase in the range of the observed oscillation frequencies was achieved for all chosen samples, which led to gain of information about storage and loss or complex modulus, which could not be achieved by classical oscillatory test. Although master curves were generated for all the samples examined, curves for storage and loss modulus could be created separately only for hydrogels formed by the interaction of the polyelectrolyte with the opposite charged surfactant. For this reason, this group of hydrogels appears to be more suitable materials for the application of the “time-temperature superposition” principle.

KLÍČOVÁ SLOVA

Rheologie, princip „time-temperature superposition“, agaróza, hyaluronan, dextran, hydrogely.

KEYWORDS

Rheology, “time-temperature superposition” principle, agarose, hyaluronan, dextran, hydrogels.

KADLEC, M. *Aplikace principu “time-temperature superposition“ při studiu reologických vlastností polymerních materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 53 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jiří Smilek, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. 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.

.....
Podpis studenta

Poděkování:

Na tomto místě bych rád poděkoval svému vedoucímu bakalářské práce Ing. Jiřímu Smilkovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, připomínky a především čas, který mi věnoval při konzultacích. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Tomáši Velcerovi a jeho kolegům, kteří se podíleli na přípravě vzorků hydrogelů, které byly v této bakalářské práci zpracovávány.

V neposlední řadě bych chtěl poděkovat celé své rodině za podporu, kterou mi během studia poskytovala.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1	REOLOGIE	8
2.1.1	Úvod	8
2.1.2	Dynamická viskozita	8
2.1.3	Nenewtonovské kapaliny	9
2.1.4	Tokové testy	11
2.1.5	Viskoelasticita látek	12
2.1.6	Oscilační testy	13
2.1.7	Princip „time-temperature superposition“	14
2.2	GELY	16
2.2.1	Rozdělení gelů	16
2.2.2	Vznik gelů	17
2.2.3	Vlastnosti gelů	18
2.2.4	Hydrogely	19
2.3	AGARÓZA	19
2.4	HYALURONAN	20
2.5	DEXTRAN	20
2.6	MED	21
3	SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	22
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	26
4.1	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE	26
4.2	POUŽITÉ PŘÍSTROJE	26
4.3	POUŽITÝ SOFTWARE	26
4.4	PŘÍPRAVA VZORKŮ	26
4.4.1	Příprava medu	26
4.4.2	Příprava agarózového gelu	26
4.4.3	Příprava dextranového a hyaluronanového gelu	26
4.5	OPTIMALIZACE METODY	27
4.5.1	Výběr vzorku na optimalizaci	27
4.5.2	Amplitudové testy	27
4.5.3	Limity měření	28
4.5.4	Frekvenční testy	29
4.5.5	Generalizovaná křivka	30
4.5.6	Ukončení optimalizace	32
5	VÝSLEDKY A DISKUZE	33
5.1	AGARÓZOVÝ GEL	33
5.1.1	Amplitudové testy	33
5.1.2	Frekvenční testy	33

5.1.3	Generalizovaná křivka	35
5.2	HYALURONANOVÝ GEL	36
5.2.1	Amplitudové testy.....	36
5.2.2	Frekvenční testy.....	367
5.2.3	Generalizovaná křivka.....	39
5.3	DEXTRANOVÝ GEL.....	40
5.3.1	Amplitudové testy.....	40
5.3.2	Frekvenční testy.....	40
5.3.3	Generalizovaná křivka.....	42
6	ZÁVĚR.....	44
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	46
8	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	49
8.1	POUŽITÉ ZKRATKY.....	49
8.2	POUŽITÉ SYMBOLY.....	49
9	PŘÍLOHY	51

1 ÚVOD

Už od počátku minulého století se k popisu vlastností viskoelastických látek využívá vědního oboru zvaného reologie. A ačkoliv za tuto dlouhou dobu vzniklo mnoho dalších nových odvětví, metody klasické reologie se stále hojně využívají i dnes. Reologie poskytuje důležité informace o zkoumaném materiálu, jako je viskozita nebo paměťové a ztrátové moduly, díky kterým je možné viskoelastické materiály přesně charakterizovat a tyto znalosti následně využít při volbě vhodného materiálu na požadovanou aplikaci.

Mezi viskoelastické materiály, kterým je již několik posledních let věnována značná pozornost, patří hydrogely, což jsou látky, na které je nahlíženo jako na vhodné materiály pro medicínské aplikace, mimo jiné jako na nosičové systémy při řízeném podávání léčiv. Popis viskoelastických a tokových vlastností hydrogelů je tak klíčovým vodítkem pro jejich správné použití. Velmi často však nelze pomocí klasické reologie získat požadované informace o materiálu v dostatečně širokém měřítku, načež tak dostáváme jen zlomky poznatků o tom, jak se daný materiál bude chovat v reálných podmínkách. Tento problém však může být vyřešen použitím principu „time-temperature superposition“ (TTS), díky kterému lze získat informace o reologických vlastnostech materiálů, kterých by nikdy nebylo možno dosáhnout pomocí klasického oscilačního testu.

Teoretická část této bakalářské práce je zaměřena především na základní uvedení do problematiky reologie, která je následně orientována na princip TTS. Na teoretickou část pak navazuje literární rešerše, která je zaměřená výhradně na využití tohoto principu u rozličných druhů látek.

Experimentální část se zabývá optimalizací principu TTS tj. volbou vhodného frekvenčního a také teplotního rozsahu. Další část je pak zaměřena na aplikovatelnost již optimalizované metody na vybrané hydrogelové materiály. Poslední část je věnována zhodnocení a diskuzi získaných výsledků.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Reologie

2.1.1 Úvod

Pojem reologie bývá odvozován od slovního spojení pocházejícího z řečtiny. „Rheos“ znamená řeka, tok nebo proudění, slovo „logos“ pak může být přeloženo jako věda. V doslovném překladu by se tedy reologie dala označit jako věda o toku. Ovšem reologie se nezabývá pouze tokem kapalin, ale zahrnuje a popisuje i deformace tuhých těles [1].

Výraz reologie byl poprvé použit v roce 1922 americkým fyzikem E. C. Binghamem v jeho publikaci Fluidity and plasticity a tento pojem se posléze ujal při založení společnosti pro reologii (Society of rheology (U.S.)) v roce 1929 [2, 3].

Studium reologie zahrnuje mnoho oborů na pomezí mechaniky, fyzikální chemie, chemického inženýrství, vědě o materiálech a další. Mezi některé disciplíny patří např. elementární reologie, která se soustřeďuje na základní kinematické prototypy deformace, díky kterým pak zjišťuje odchylky v chování od ideálního tělesa. Reometrie se pak zabývá reálnými materiály, které podrobuje testům, z nichž určuje konkrétní reologické vlastnosti daných látek, jako je např. elastický a ztrátový modul nebo viskozita, která patří mezi základní materiálové charakteristiky [3].

2.1.2 Dynamická viskozita

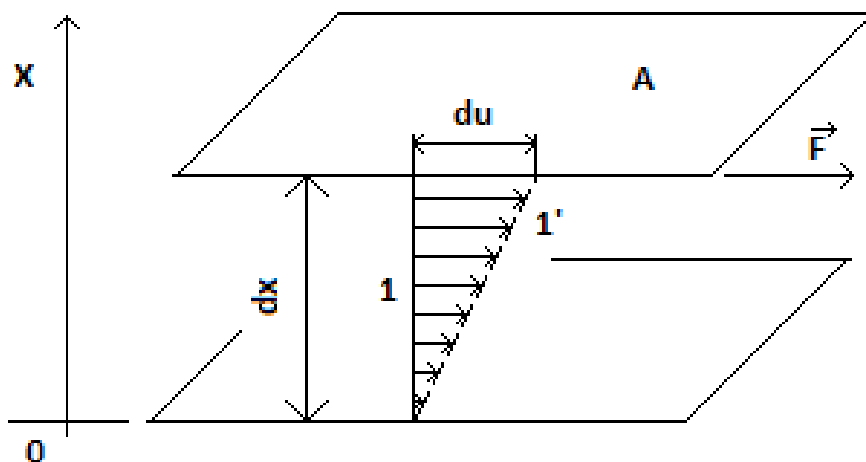
Dynamická viskozita η [Pa/s] udává odpor, který kladou dvě sousední vrstvy kapaliny při vzájemném pohybu [4]. Tuto závislost vystihuje Newtonův viskozitní zákon:

$$\tau_{xy} = -\eta \frac{du_x}{dx} = -\eta \cdot D, \quad (1)$$

kde τ_{xy} [Pa] je tečné napětí, které působí ve směru osy x v rovině kolmé k ose y . Tečné napětí lze také definovat jako elementární sílu, která působí na určitou plochu [5].

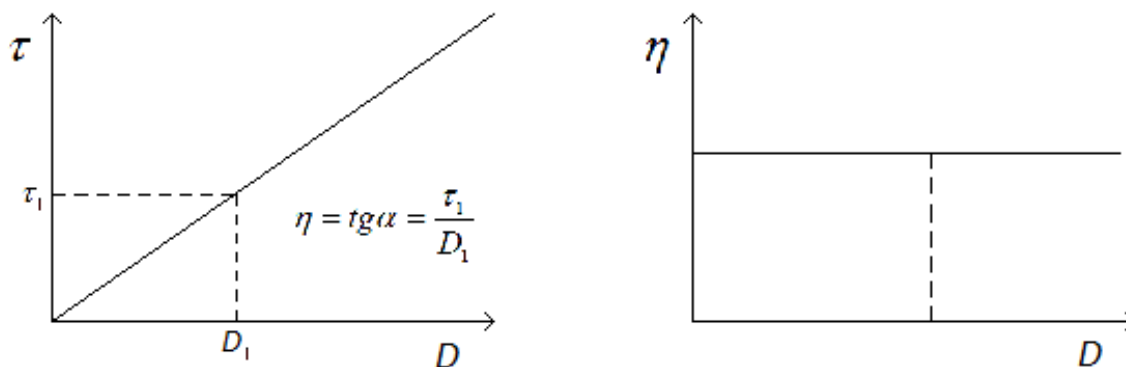
$$\tau = \frac{dF}{dS} \quad (2)$$

du je vzájemná rychlost pohybu smykových rovin, které jsou vzdálené o dx . Podíl du_x/dx je pak gradient rychlosti (smyková rychlost) ve směru osy x [6].



Obrázek 1: Kinematika prostého smyku v kapalině mezi pohyblivou a stacionární deskou [6].

Podíl dynamické viskozity a hustoty dané tekutiny je označován jako kinematická viskozita ν [m²/s]. Převrácená hodnota dynamické viskozity je fluidita neboli tekutost φ [s/Pa]. Dynamická viskozita je závislá na teplotě a tlaku. S rostoucí teplotou u plynů viskozita roste, u kapalin naopak klesá. U ideálních plynů dynamická viskozita na tlaku nezávisí, u reálných se však tato závislost projevuje. Vyjma velmi vysokých hodnot je vliv tlaku na viskozitu kapalin zanedbatelný [4].



Obrázek 2: Závislost tečného napětí na rychlostním gradientu a závislost dynamické viskozity na rychlostním gradientu pro ideální kapalinu [6].

Podle Newtonova viskozitního zákona je dynamická viskozita pro nestlačitelné vazké kapaliny materiálovou konstantou [3]. Takové kapaliny jsou označovány jako newtonovské a za předpokladu laminárního toku není dynamická viskozita závislá na velikosti tečného napětí nebo rychlostního gradientu [4].

2.1.3 Neneutronovské kapaliny

Kapaliny, které se neřídí Newtonovým viskozitním zákonem, tj. dynamická viskozita pro ně není nezávislá, se označují jako kapaliny neneutronovské. U těchto systémů viskozita závisí na koncentraci, tvaru a také případném elektrickém náboji částic dispergovaných v roztoku.

$$\tau = \eta \cdot D, \quad (3)$$

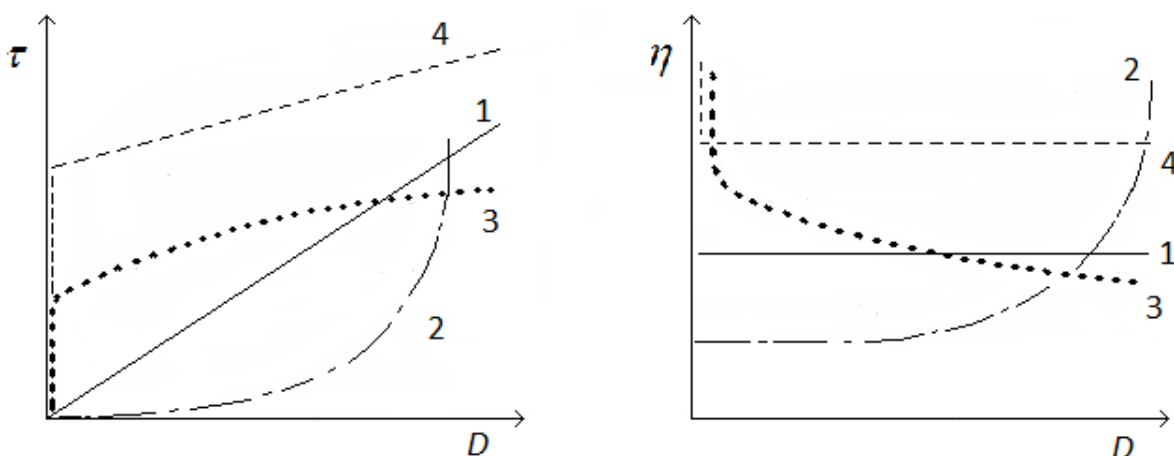
Směrnice závislosti tečného napětí na gradientu rychlosti η se u těchto kapalin označuje jako viskozita zdánlivá a s rostoucím gradientem rychlosti může růst (dilatantní) nebo klesat (pseudoplastické). Podle způsobu, jakým reagují na měnící se gradient rychlosti, se neneutronovské kapaliny rozdělují na několik skupin (obrázek 3) [4].

Pseudoplastické kapaliny

Kapaliny, u kterých zdánlivá viskozita klesá se zvětšujícím se gradientem smykové rychlosti, se nazývají kapaliny pseudoplastické [3-5]. Toto chování lze vysvětlit např. tím, že se zvyšující se smykovou rychlostí dochází v kapalině k orientaci částic ve směru působícího napětí, což vede ke snížení její viskozity. Z technického pohledu je pseudoplasticita kapalin vítanou vlastností, protože snižuje energetické nároky na míchání nebo vedení kapaliny potrubím. Mezi pseudoplastické látky patří mimo jiné roztoky a taveniny polymerů nebo také roztoky mýdel [5].

Dilatantní kapaliny

Dilatantní kapaliny jsou kapaliny, u kterých na rozdíl od předešlých případů viskozita s rostoucím gradientem rychlosti roste. Pokud je taková kapalina v klidu, částice v ní jsou velmi blízko sebe a jsou obaleny vrstvičkou vody. Při malých hodnotách gradientu rychlosti se původní struktura stíhá regenerovat a kapalina teče. Při vysokých smykových rychlostech se však systém do původního stavu vracet nestíhá a viskozita prudce stoupá [4]. Toto chování kapalin je méně časté a v praxi nežádoucí. Nejčastěji se tento problém řeší jiným složením směsi, například jejím zředěním. Příkladem dilatantní kapaliny může být koncentrovaná suspenze škrobu [5].



Obrázek 3: Tokové a viskozitní charakteristiky různých kapalin. (1 - newtonovská kapalina, 2 - dilatantní kapalina, 3 - pseudoplastická kapalina s mezí toku, 4 - plastická kapalina) [6].

Plastické kapaliny

Plastické kapaliny, někdy označované jako Binghamské, jsou kapaliny s plastickou složkou deformace, ke které však dochází až po překročení meze toku τ_k . Po překročení této hodnoty dochází k poklesu viskozity a to na konstantní hodnotu, která se již při dalším zvýšení gradientu smykové rychlosti nemění. Do hodnoty meze toku se tyto systémy chovají jako tuhá tělesa a deformují se pouze elasticky. Platí pro ně vztah

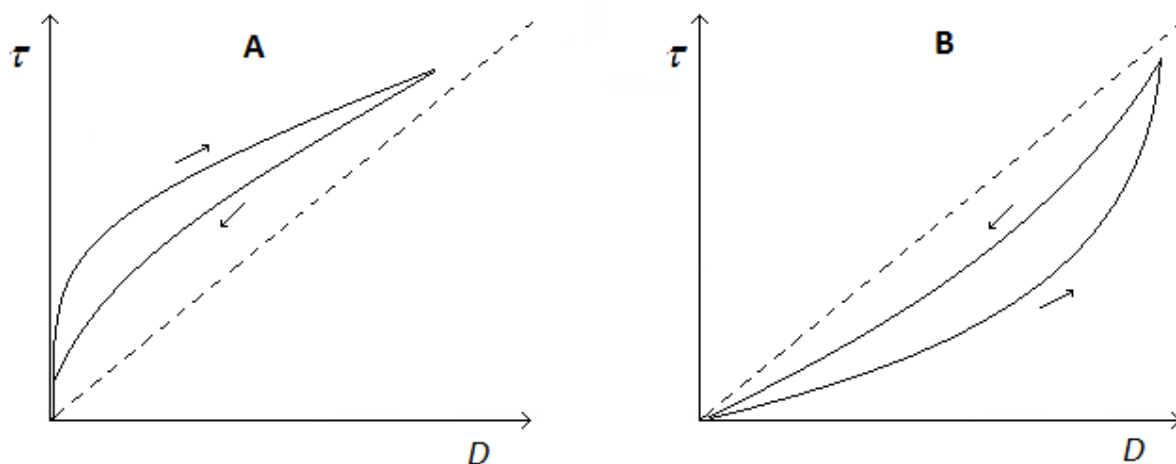
$$\tau - \tau_k = \eta_0 \cdot D. \quad (4)$$

Mezi tyto kapaliny mohou být řazeny odpadní kaly nebo také některé fyzikálně zesíťované gely [4, 5].

Tixotropní a reopektické kapaliny

Kapaliny, které mění zdánlivou viskozitu s dobou působení napětí, se nazývají tixotropní resp. reopektické. Tokové křivky těchto kapalin vykazují hysterezi. To znamená, že toková křivka, která byla získána při zvyšování napětí, se liší od křivky, u které bylo napětí v rozmezí stejných hodnot snižováno (obrázek 4). U tixotropních látek dochází ke snižování zdánlivé viskozity v závislosti na prodlužující se době namáhání. Pokud dojde k přerušení namáhání materiálu, zdánlivá viskozita se časem vrátí na svoji původní hodnotu. Látky reopektické se chovají

opačně. Při prodlužující se době namáhání dochází ke zvětšování zdánlivé viskozity, která se po přerušení namáhání vrací na svoji původní hodnotu [4, 6].



Obrázek 4: Tokové křivky pro tixotropní (A) a reopektický (B) systém ve srovnání s newtonovskou kapalinou (čárkovaná přímka) [4].

2.1.4 Tokové testy

Tokové neboli také viskozitní testy slouží ke zjištění hodnot dynamické viskozity. Podle typů měření můžeme rozlišovat měření absolutní, kde se měří veličiny, ze kterých se následně podle Poiseuilleova zákona (rovnice 5) hodnota viskozity vypočítá, nebo lze využít relativního měření, kde se zjištěná hodnota viskozity porovnává se známou hodnotou viskozity jiné látky [5]. K měření viskozity se může využívat mnoho druhů viskozimetrů, které jsou popsány v následujících odstavcích.

Průtokové viskozimetry jsou založeny na Poiseuillově rovnici pro laminární výtok kapaliny z kolmé trubice kruhového průřezu vlastní hmotností

$$\eta = \frac{\pi \cdot r \cdot \rho \cdot g}{8 \cdot V \cdot l}, \quad (5)$$

kde r je poloměr trubice, ρ je hustota kapaliny, g je tíhové zrychlení, V je objem kapaliny a l je délka trubice [5]. Měření se provádí komparativně tj. zjišťovaná hodnota viskozity je porovnávána se standardem. Průtokové viskozimetry jsou poměrně přesné, nelze je však použít pro neneutronovské kapaliny, protože gradient rychlosti zde není konstantní [4].

Tělískové viskozimetry jsou založené na měření rychlosti pádu tělesa kulovitého tvaru ve zkoumané kapalině [4]. Tento druh viskozimetrů je založen na Stokesově zákonu, ze kterého lze z rovnováhy působících sil na kuličku padající v kapalině určit vztah

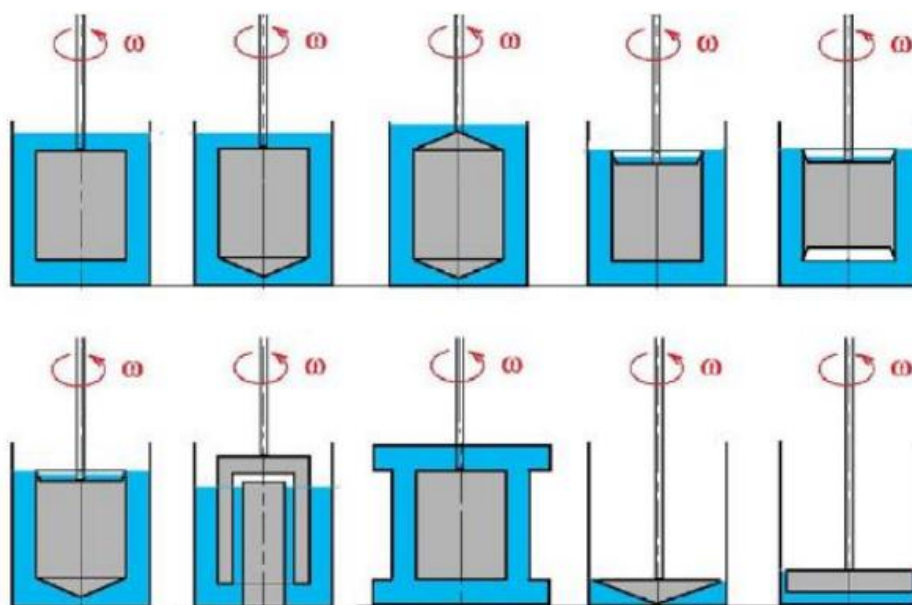
$$\eta = \frac{2 \cdot g}{9 \cdot v_m} (\rho - \rho_k) \cdot r^2, \quad (6)$$

kde g je tíhové zrychlení, v_m je rychlost kuličky, ρ je hustota kuličky, ρ_k je hustota zkoumané kapaliny a r je poloměr kapiláry. Tento typ viskozimetrů je vhodný zejména ke studiu kapalin o větší hustotě a viskozitě, lze je však opět využít pouze pro newtonovské kapaliny [4, 5].

Přístroj, který je vhodný i pro měření viskozity neneutronovských kapalin se nazývá reometr a skládá se ze dvou válců, desek nebo kužele a desky, kde vždy jedna komponenta je stacionární a druhá mobilní. Mezi nimi se pak nachází vzorek zkoumané kapaliny. Některá možná uspořádání lze vidět na obrázku 5. Vnitřním třením kapaliny se otáčivý moment z mobilní komponenty přenáší na komponentu stacionární. Viskozitu lze získat se vztahu

$$\varphi = k \cdot \eta \cdot \omega, \quad (7)$$

kde φ je úhel pootočení komponenty od původní polohy, k je přístrojová konstanta a ω je úhlová frekvence otáčení [4].



Obrázek 5: Různá uspořádání rotačních viskozimetrů [5].

2.1.5 Viskoelastická látka

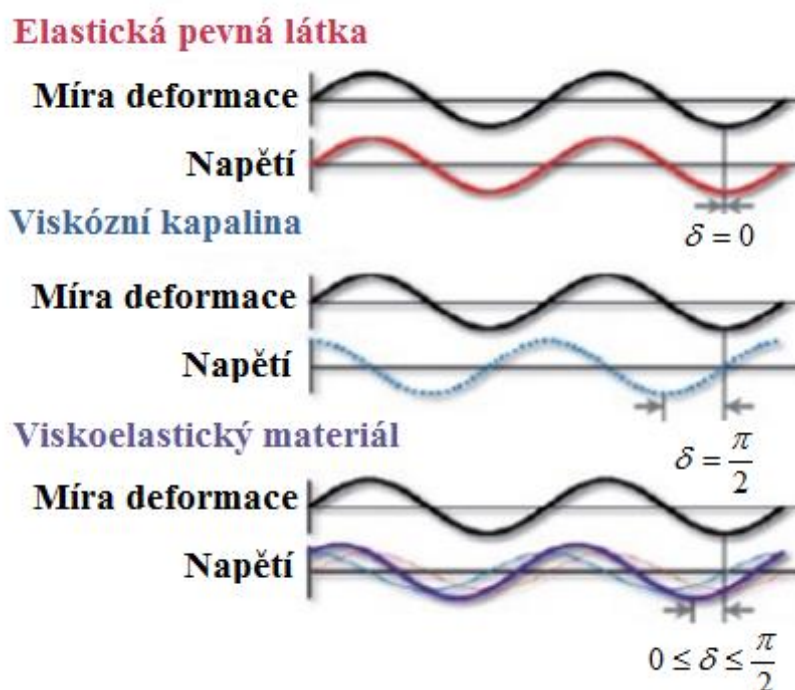
Ideální kapaliny (newtonovské kapaliny) jsou nestlačitelné, vazké a na rozdíl od ideálních tuhých těles (Hookovské těleso) se nedeformují elasticky. To znamená, že po doznění působící síly zůstane ideální kapalina ve stavu, do kterého je danou silou přivedena. V tomto případě dojde k přeměně dodané energie na teplo. Materiály vykazující v některých případech chování pružných těles, v jiných pak chování vazkých kapalin, se označují jako viskoelastické materiály. V zásadě lze říci, že všechny reálné materiály vykazují do jisté míry viskoelastický charakter. Důvod toho, že u některých materiálů tuto nebo onu vlastnost nepostřehneme, je způsoben především hodnotou podílu materiálového času T [s], který si lze představit jako paměť materiálu ke svému původnímu tvaru, k délce trvání deformačního procesu Δt [s]. Tento poměr je nazýván Debořiným číslem.

$$De = \frac{T}{\Delta t} \quad (8)$$

Pro ideální newtonovské kapaliny platí $T = 0$, $De = 0$. Pro ideální Hookovské těleso pak $T = \infty$, tj. $De = \infty$. Hodnota Debořiného čísla reálných materiálů se pak nachází mezi těmito dvěma extrémy. U kapalin dosahuje nízkých hodnot, u pevných látek pak hodnot vysokých [3].

2.1.6 Oscilační testy

Pro stanovení viskoelastických vlastností různých materiálů se v reometrii využívá oscilačních testů. Vzorek je umístěn mezi stacionární část reometru a jeho horní senzor, který při testech osciluje. Principem těchto testů je pozorování odezvy ve formě napětí, které bylo způsobeno mírou deformace oscilací rotoru. Sledováním této časové odezvy napětí se pak určuje charakter látky [7]. U dokonale pružného tělesa je míra deformace ve stejné fázi jako odezva materiálu. U ideální kapaliny je pak tato odezva posunuta o $\pi/2$. Visokoelastické materiály vykazují vlastnosti jak pružného tělesa, tak kapaliny. Fázový posun se pak pohybuje mezi hodnotou 0 a $\pi/2$ (obrázek 6) [7].



Obrázek 6: Napěťová odezva při deformačních oscilacích pro elastickou pevnou látku, viskózní kapalinu a viskoelastický materiál [7].

Veličina, kterou jsou tyto změny charakterizovány, se nazývá komplexní modul G^* [Pa]. Jak již název napovídá, jedná se o komplexní číslo, které se skládá ze složky reálné a složky imaginární. Reálná složka je označována jako paměťový modul (modul elasticity) G' [Pa], imaginární složka pak jako ztrátový modul (modul viskozity) G'' [Pa]. Vztah mezi paměťovým a ztrátovým modulem může být vyjádřen pomocí ztrátového úhlu δ [8].

$$\operatorname{tg}(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad (9)$$

Podle ztrátového úhlu pak lze určovat charakter viskoelastické látky. Nabývá hodnot od 0° do 90° , přičemž u hodnot do 45° se jedná o viskoelastickou látku s převahou elasticity, při vyšších hodnotách o viskoelastickou látku s převahou viskozity. Pokud odpovídá naměřený úhel přesně hodnotě 45° , jedná se o viskoelastickou látku, kde nepřevažuje žádný z modulů [8].

Amplitudový test

Jeden ze základních oscilačních testů je amplitudový test, který spočívá ve sledování odezvy paměťového a ztrátového modulu při měnící se amplitudě deformace. Frekvence oscilace a teplota je při tomto testu konstantní [8]. Amplitudový test bývá využíván k výběru vhodné amplitudy z lineární viskoelastické oblasti (LVO) pro další oscilační testy. Lineární viskoelastická oblast je rozmezí hodnot amplitud deformací, při kterých jsou paměťové a ztrátové moduly konstantní, což značí, že při těchto hodnotách nedochází k porušení vazeb tvořících strukturu materiálu (jedná se tedy o reverzibilní deformaci) [8, 9].

Frekvenční test

Frekvenční testy jsou hojně využívané oscilační testy, jejichž výsledky poskytují významné informace o studovaném materiálu. Ať už se jedná o informace ohledně stupni zesílení nebo obecné stability [8]. Frekvenční testy sledují závislost paměťových a ztrátových modulů na měnící se frekvenci oscilace. Amplituda deformace, která bývá vybírána z LVO z amplitudového testu, a teplota jsou pro daný test konstantní [8, 9].

2.1.7 Princip „time-temperature superposition“

Při studiu reologických vlastností viskoelastických látek lze zkoumané veličiny stanovit pouze v poměrně úzkém rozmezí frekvencí resp. časů. Toto rozmezí se zpravidla pohybuje v rozsahu čtyř dekad, přičemž horní hranice frekvencí, kterou jsou přístroje schopné měřit, je asi 100 Hz [10,11]. Dolní hranice pak zpravidla nebývá nižší než 0,01 Hz. Pro komplexní stanovení vlastností studovaného vzorku je však tento rozsah frekvencí nedostačující. Vyřešením tohoto problému lze dosáhnout použitím principu TTS. Aplikací zmíněného principu se získá generalizovaná křivka, která poskytuje ucelené informace o chování dané látky při frekvencích oscilace experimentálně neproveditelných. Konkrétní zvětšení rozsahu oproti běžným oscilačním testům pak závisí na charakteru zkoumané látky [12]. Tento princip může být aplikován na tzv. termoreologicky jednoduché materiály (materiály vykazující teplotní závislost), jejichž chování je typické pro lineární a zesíťované amorfní polymery [13]. Polymery s vysokou krystalinitou a s vyšší molární hmotností znatelnou teplotní závislost nevykazují [10]. Měřený materiál může být jak ve stavu pevné fáze, tak i ve fázi kapalné a to ve formě tavenin nebo roztoků [10 - 12, 14].

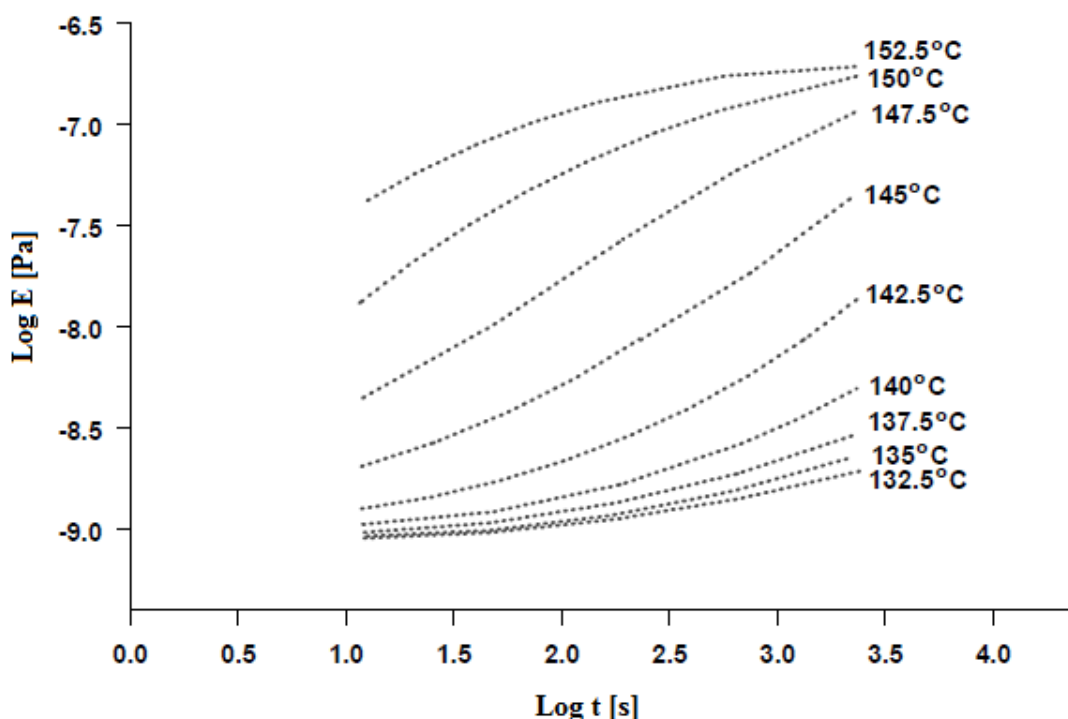
Princip TTS je založen na předpokladu, že teplota i frekvence mají stejný vliv při studiu reologických vlastností viskoelastických materiálů a lze je tedy mezi sebou zaměňovat. Při nízkých frekvencích mají jednotlivé molekuly polymerního materiálu čas na odezvu působícího napětí, jsou mobilní a mohou po sobě klouzat. Stejný efekt je pozorován, pokud pracujeme s polymery při vyšších teplotách. Naopak při vyšších frekvencích nemají jednotlivé molekuly čas na odezvu, materiál se stává více imobilním a chová se více jako pevná látka. Stejného efektu lze dosáhnout při práci s polymerními materiály za nižších teplot [10].

Samotné měření probíhá tak, že je nejprve provedena série viskoelastických testů (v závislosti na charakteru látky a studované odezvě) při různých teplotách. Z těchto naměřených závislostí je následně libovolně vybrána jedna, jejíž teplota, při které test probíhal, se stává teplotou referenční [10]. K této zvolené teplotě jsou pak v horizontálním směru posunuty ostatní závislosti tak, aby došlo k vzájemnému překryvu (obrázek 7, 8). Tímto krokem

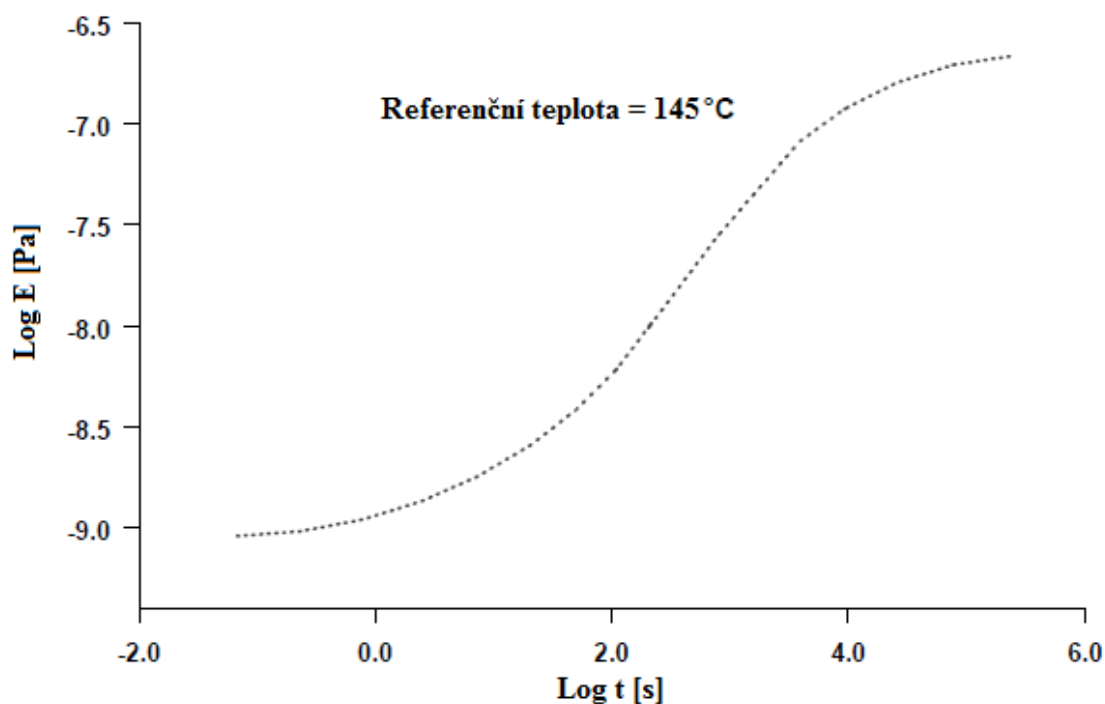
se kromě vytvoření generalizované křivky získá také závislost horizontálního posuvného faktoru a_t pro každou teplotu, pro kterou měření probíhalo. Teplotní závislost tohoto faktoru lze popsat empirickou WLF (Williams-Landel-Ferry) rovnicí

$$\log a_t = -\frac{K_1 \cdot (T - T_0)}{K_2 + (T - T_0)}, \quad (10)$$

kde konstanty K_1 a K_2 lze získat z lineární regrese linearizovaného tvaru WLF rovnice pro danou referenční teplotu. T je teplota, pro kterou dané měření probíhalo, T_0 je pak teplota referenční [13, 15].



Obrázek 7: Série testů závislostí modulu pružnosti v tahu na čase při různých teplotách [12].



Obrázek 8: Generalizovaná křivka závislosti modulu pružnosti v tahu na čase sestavená horizontálním posunem pro referenční teplotu 145 °C [12].

2.2 Gely

Gely jsou disperzní systémy, které vytvářejí trojrozměrné sítě prostupující celým disperzním prostředím. Na rozdíl od ostatních disperzí je tedy spojitě nejen disperzní prostředí, ale i disperzní podíl. Částice bývají zpravidla koloidní velikosti, jsou však známy také případy tvorby gelu v mikroheterogenních systémech.

Obecně jsou jako gely chápány lyogely, což jsou gely obsahující kapalně disperzní prostředí. V širším slova smyslu je však možno mezi gely řadit i xerogely, které vznikají z lyogelů odstraněním tohoto prostředí, tj. vysušením [16, 17].

2.2.1 Rozdělení gelů

Gely se nejčastěji dělí podle chování ve vysušeném stavu na reverzibilní a ireverzibilní. Reverzibilní gely jsou schopné při vysoušení poskytovat kompaktní xerogely, které je opětovně možno přeměnit na lyogely dodáním dostatečného množství daného disperzního prostředí. Toto chování vykazují zejména makromolekulární gely.

U ireverzibilních gelů dochází při vysoušení k tvorbě pórů, čímž tyto systémy neztrácejí výrazně na objemu oproti stavu v lyogelu. Opětovným dodáním disperzního prostředí sice dokáží tyto gely určité množství kapaliny absorbovat, nedochází však již k vytvoření lyogelu. Ireverzibilní gely vznikají gelací lyofobních solí.

Gely je však možno klasifikovat podle mnoha dalších kritérií. Podle charakteru disperzního prostředí lze gely rozlišit na hydrogely, kde je disperzním prostředím voda, nebo na organogely, u kterých je toto prostředí tvořeno organickými kapalinami. Z pohledu chemického složení disperzního podílu se gely dělí na anorganické nebo organické. Podle povahy sil, které tvoří síťovou strukturu, je možno gely rozdělit na fyzikálně síťované a na gely s kovalentními vazbami [16, 18].

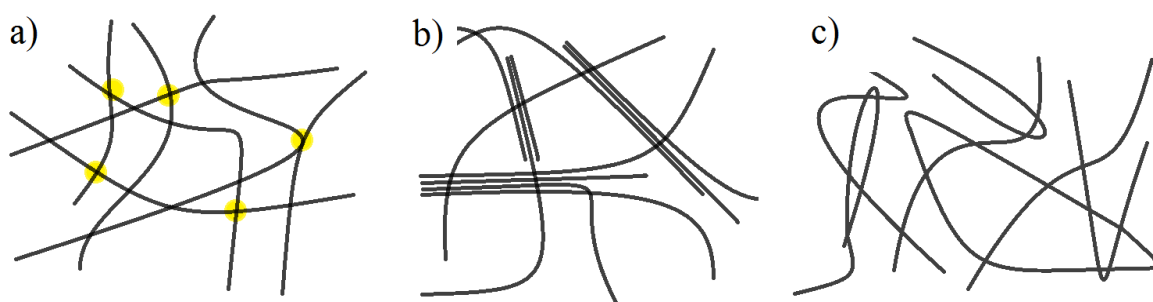
2.2.2 Vznik gelů

Proces, při kterém vzniká gel, se nazývá gelace. Při tomto ději dochází ke spojování disperzních částic v jednotlivé řetězce makromolekul, které jsou následně propojeny v místech zvaných uzly, uzlové body nebo uzlové oblasti, což vede k vytvoření prostorové sítě gelu [16]. Gelace je také ovlivněna řadou podmínek jako je teplota, pH nebo koncentrace makromolekul. Pro termoreverzibilní gely platí, že s rostoucí teplotou roste intenzita tepelného pohybu molekul, což obvykle brání vzniku gelu. Snižování teploty naopak gelaci podporuje. Pro jiné skupiny gelů však může zvýšená intenzita tepelného pohybu vést k častějším interakcím mezi jednotlivými částicemi, což může tvorbu gelu naopak urychlit. Neoptimálnější pH pro vznik gelu je pH odpovídající hodnotě izoelektrického bodu daného polyelektrolytu, ze kterého vzniká gelová struktura. Rostoucí koncentrace použitých makromolekulárních látek vždy napomáhá procesu vytvoření gelu [4].

Fyzikálně síťované gely

Fyzikálně síťované gely vznikají působením různých fyzikálních sil (vodíkové vazby, van der Waalsovy, polární), přičemž jedno makromolekulární vlákno bývá zapojeno do několika uzlových oblastí. Při snížení afinity vysokomolekulární látky k rozpouštědлу dochází k větší asociaci mezi jednotlivými řetězci a výsledný gel je pevnější. Toho může být dosaženo snížením teploty, zvýšením koncentrace disperzních částic nebo zhoršením kvality rozpouštědla, kdy se polymerní vlákna budou snažit být co možná nejméně v kontaktu s rozpouštědlem, což se projeví sbalením polymeru do sebe a následným vytvořením větších domén (zapletenin) polymeru. Příkladem fyzikálně síťovaného gelu může být např. agarózový gel [4].

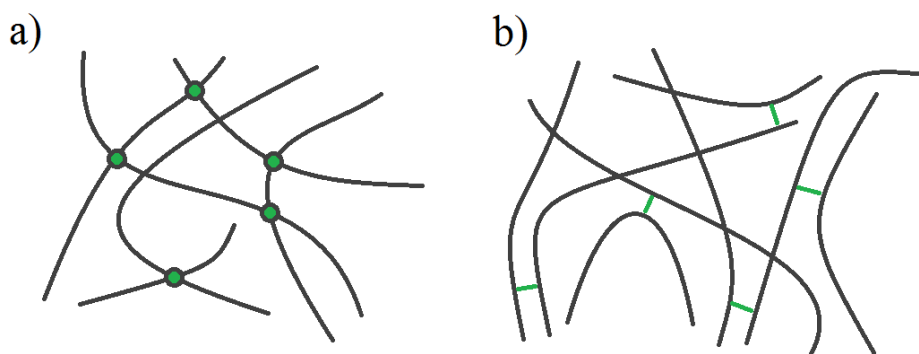
Nepřavidelnou asociací jednotlivých makromolekul vznikají amorfní gely (obrázek 9a). Pokud dochází k určitému uspořádávání částí několika makromolekul, ve vznikajícím gelu se také vytváří oblasti s krystalickou strukturou (obrázek 9b). Četnost a rozsah těchto krystalických oblastí je závislý jak na povaze makromolekulární látky, tak i na podmínkách, při kterých daný gel vzniká. Kromě spojování polymerů pomocí fyzikálních sil se při tvorbě gelů může také uplatňovat mechanické propletení řetězců jako důsledek jejich tepelného pohybu (obrázek 9c). Taková spojení jsou však pouze krátkodobá, a pokud není soustava zesítněná také fyzikálními silami nebo kovalentně, dochází po určité době k jejich rozpletení [4].



Obrázek 9: Síťová struktura fyzikálních gelů: a) amorfní gel, b) gel se submikroskopickými krystalickými oblastmi, c) gel s mechanickými propleteninami [4].

Kovalentně síťované gely

Kovalentně síťované gely jsou tvořeny chemickými vazbami, které vytváří trojrozměrnou síťovou strukturu (obrázek 10). Mohou vznikat nelineární polykondenzací, polyadící nebo také síťováním lineárního polymeru za pomoci síťovacího činidla. Struktura těchto gelů je výrazně pevnější než u gelů síťovaných fyzikálně. Příkladem kovalentně síťovaného gelu může být gel vzniklý interakcí polyvinylalkoholu s glutaraldehydem v kyselém prostředí [4, 18].



Obrázek 10: Síťová struktura kovalentních gelů: a) gel s chemickými vazbami, b) gel s oligomerními můstky [4].

2.2.3 Vlastnosti gelů

Nově vytvořený gel se nenachází ve stavu termodynamické rovnováhy a probíhá v něm řada dějů. Procesem zvaným stárnutí dochází k postupnému vytváření více uzlových bodů, což způsobuje určité smršťování celé struktury. Stárnutí gelů je také doprovázeno vytlačováním disperzního prostředí z gelu, které již gel není schopen pojmout. Tento jev se nazývá synerese. Vznik nových uzlů a ztráta určitého podílu disperzního prostředí se také projevuje zvýšenou hodnotou paměťového modulu [19].

Ačkoliv převážnou část hmotnosti gelů tvoří kapalné prostředí, vykazují gely při působení tečného napětí až do určité kritické hodnoty chování charakteristické pro elastická tuhá tělesa. Tato kritická hodnota je závislá na počtu, pevnosti a charakteru uzlů. Gely, které obsahují malé množství kovalentních spojení, vykazují většinou značnou elasticitu. S rostoucím počtem těchto spojení se stává vzniklá síť více rigidní. Mnoho gelů také vykazuje anizotropii, která může být způsobena nerovnoměrnou deformací při tvorbě gelu nebo nerovnoměrnou objemovou kontrakcí při vysoušení. Tento jev pak vede k rozdílnému bobtnání, lomu světla nebo rozdílných mechanických vlastnostech v různých směrech pozorování [17].

Pro některé fyzikální gely je také charakteristickým chováním tixotropie. Jsou-li vazby mezi jednotlivými makromolekulami slabé, je možné je působící silou rozrušit a tím tyto gely převést na formu solu. Pokud na takto vzniklý sol síla působit přestane, systém se postupně opět zgelovává [4, 17].

Přestože při procesu gelace prudce vzrůstá viskozita, hodnoty difuzivity gelu se od formy solu liší jen velmi málo. Také elektrická vodivost gelů zůstává téměř stejná, neboť malé molekuly a ionty rozpuštěných látek se pohybují disperzním prostředím téměř beze změny [4].

2.2.4 Hydrogely

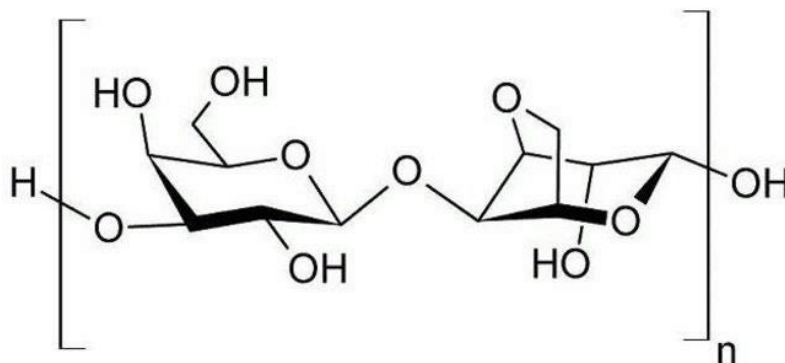
Strukturu hydrogelů tvoří trojrozměrné sítě polymerních řetězců, které prostupují vodným prostředím, přičemž množství vody v těchto systémech může tvořit až tisíce násobek hmotnosti jeho suché váhy [20]. Hydrogely se jako ostatní gely dělí podle povahy vazeb na fyzikální (reverzibilní) a chemické (permanentní). Voda obsažená v hydrogelech může být klasifikována do tří skupin. Tzv. primárně vázaná voda je voda, která se váže pomocí hydrofilních vazeb příslušných skupin daného polyelektrolytu. Mezi tyto vazby patří zejména vodíkové můstky a iontové vazby. Pohlcování této primární vody vede ke zvětšení objemu struktury doprovázené odhalením hydrofobních skupin na polymerním řetězci. Následně jsou hydratovány i tyto skupiny a tvoří tak sekundárně vázanou vodu. Třetí typ vody (volná voda) je gelem absorbována vlivem působících osmotických sil [20, 21].

Reologické vlastnosti hydrogelů jsou značně závislé na rozdílné povaze struktury daných vazeb. Lze však obecně říct, že roztoky polymerů vykazují při nízkých frekvencích viskózní charakter, při vyšších frekvencích pak paměťový modul často převyšuje modul ztrátový. Paměťové a ztrátové moduly u síťovaných disperzí gelů jsou pak se vzrůstající frekvencí ovlivňovány jen mírně [21].

Celá řada hydrogelů (hyaluronanový, chitosanový, dextranový) se vyznačuje výbornou biokompatibilitou a biodegradabilitou, což tyto materiály řadí mezi látky využívající se v medicínských aplikacích ať už jako krycí filmy na rány nebo nosiče s řízenou dopravou léčiv. Dalším potenciálním využitím hydrogelů může být produkce syntetické extracelulární matrix, tělní implantáty nebo použití hydrogelů v biosenzorech [21, 22].

2.3 Agaróza

Agaróza je lineární polysacharid, který je sestaven z opakujících se jednotek agarobiosy, což je disacharid složený z β -D-galaktopyranózy a 3,6-anhydro- α -L-galaktopyranózy (obrázek 11). Tyto jednotky jsou pak mezi sebou spojeny vazbami α -1,3 a β -1,4. Ačkoliv se na těchto řetězcích mohou také v malé míře objevovat karboxylové, pyruvátové nebo sulfátové zbytky, je agaróza prakticky nenabitá. Průmyslově je možno agarózu získávat z agaru, což je směs galaktózových derivátů získávaná z různých druhů mořských řas [23, 24].



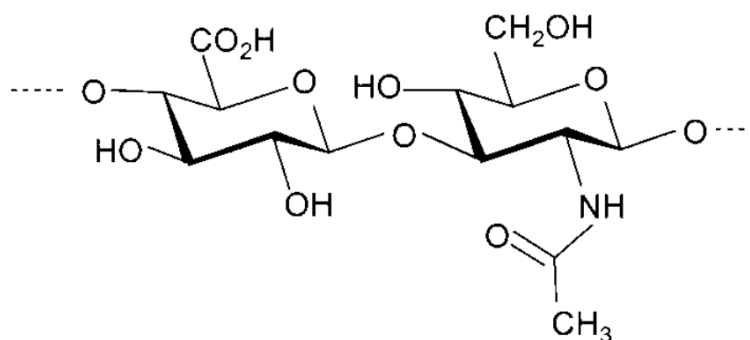
Obrázek 11: *Struktura agarózy (Vlevo β -D-galaktopyranóza, vpravo 3,6-anhydro- α -L-galaktopyranóza) [23].*

Řetězce agarózy ve vodném roztoku zaujímají při vyšších teplotách náhodnou klubkovitou strukturu, která se při ochlazování rozbaluje a vytváří již při nízkých koncentracích (menší než 1 hm. %) zapletenou strukturu gelu [25]. Stabilita gelové struktury je pak zajištěna zejména působícími vodíkovými můstky mezi jednotlivými molekulami. Přechod sol-gel je za působení vhodných teplot opakovatelným dějem, jedná se tedy o gel termoreverzibilní. Agaróza se také vyznačuje hysterezí tj. teplota tuhnutí (teplota, kdy z roztoku vzniká gel) je nižší než teplota ztekucení. Teplota tuhnutí i ztekucení se odvíjí od použitého zdroje agarózy, rozdíl mezi těmito teplotami se zpravidla pohybuje mezi 35 až 50 °C [16, 24].

2.4 Hyaluronan

Hyaluronan je lineární polysacharid skládající se disacharidových jednotek, které jsou tvořeny D-glukuronovou kyselinou a N-acetyl-D-glukosaminem (obrázek 12). Ty jsou pak spojeny střídajícími se β -1,3 a β -1,4 glykosidovými vazbami. Díky tomu, že vodíky zaujímají v cukerné jednotce axiální polohu a postranní řetězce polohu ekvatoriální, vyznačují se řetězce haluronanu v roztoku střídajícími hydrofilními a hydrofobními oblastmi. Hyaluronan se běžně vyskytuje v lidském těle a to převážně ve formě sodné nebo draselné soli. Proto také bývá spíše nazýván hyaluronanem než kyselinou hyaluronovou. Jednotlivé řetězce hyaluronanu mohou dosahovat molekulové hmotnosti až 4 MDa [26, 27].

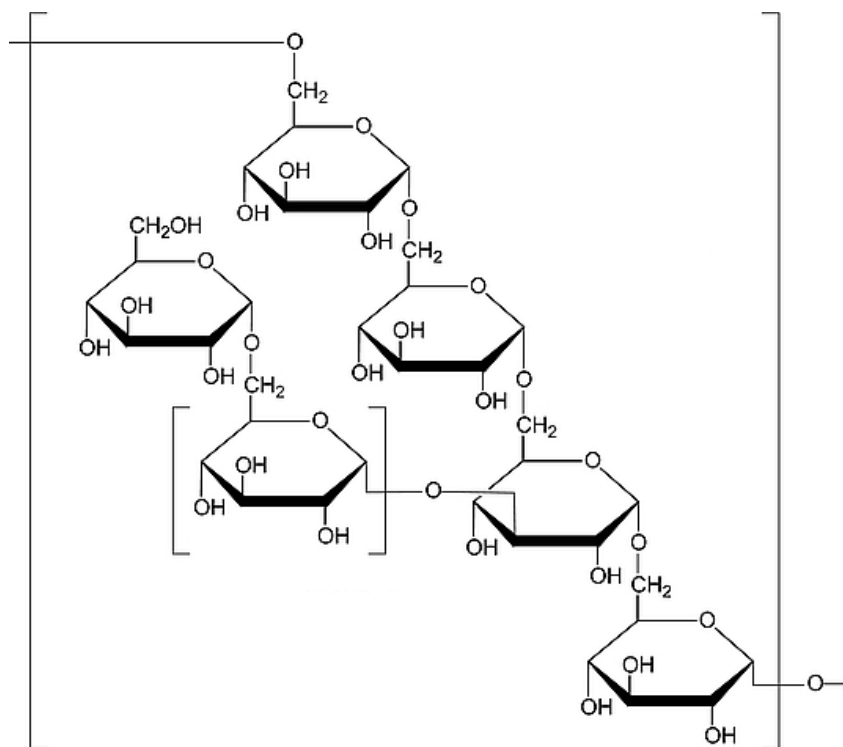
Díky zmiňovaným karboxylovým skupinám, které mohou disociovat, vykazuje hyaluronan charakter polyaniontu, čehož lze využít při tvorbě síťovaných struktur pomocí vhodných síťovacích činidel. Vysušený xerogel v rozpouštědle bobtná, převedení na roztok však není možný kvůli těmto vzniklým vazbám držící gelovou strukturu pohromadě [16, 27].



Obrázek 12: *Struktura kyseliny hyaluronové (Vlevo D-glukuronová kyselina, vpravo N-acetyl-D-glukosamin)* [26].

2.5 Dextran

Dextran je polysacharid, jehož hlavní řetězec je tvořen z D-glukózových jednotek, které jsou vzájemně spojeny vazbou α -1,6. Pomocí vazeb α -1,3 pak z tohoto hlavního řetězce mohou vystupovat řetězce postranní (obrázek 13). Dextran je látka rozpustná např. ve vodě, formamidu nebo ethylenglykolu. Nerozpustný je naopak ve většině primárních alkoholů. Molekulová hmotnost se může pohybovat v rozmezí 1 až 2000 kDa, přičemž konkrétní hodnota a také četnost a délka větvení je závislá od zdroje, ze kterého dextran pochází. Průmyslově se dextran nejčastěji vyrábí fermentací ze sacharózy pomocí bakteriálních kultur [28 - 30].



Obrázek 13: Struktura dextransu [28].

Stejně jako v případě hyaluronanu se i dextranové roztoky chovají jako polyelektrolyty a je možné z nich za použití správných síťovacích činidel připravit zesítné hydrogelové struktury. Takové gely mohou být připraveny jak z dextransu nemodifikovaného, tak z jeho modifikovaných verzí jako je například DEAE-dextran hydrochlorid [31, 32].

2.6 Med

Med je látka obsahující komplexní směs uhlovodíků, zejména glukózy a fruktózy, dále pak řadu aminokyselin, enzymů, organických kyselin, vitamínů, minerálů, vosk a také různé druhy pigmentů. Obsah vody v medu se pohybuje zpravidla v rozmezí 15 až 18 %. Množství obsažené vody v konkrétním medu a také jeho nutriční složení však závisí na mnoha faktorech, jako může být místo původu, půda, klima a také zacházení při jeho zpracování [33].

Reologické vlastnosti medu závisí nejen na množství obsažené vody, ale také na konkrétním chemickém složení jednotlivých látek. Důležitým faktorem je také teplota, při které měření probíhá, protože s rostoucí teplotou dochází ke znatelnému poklesu hodnoty viskozity. Med vykazuje většinou newtonovské chování, jsou však známy i případy, kdy vzorky medů vykazovaly neneutronovské chování zejména kvůli přítomnosti bílkovin nebo dextransu. Ztrátový modul bývá značně vyšší než modul paměťový, což vypovídá o viskoelastické povaze s převahou viskozity [34].

3 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

Aby byla problematika principu TTS dobře prostudována, byla v této literární rešerši sledována jeho aplikovatelnost na co možná nejširší spektrum látek s následným větším zaměřením na hydrogelové materiály. Z jednotlivých prací byly zjišťovány zejména informace týkající se nastavení frekvencí a teplot prováděných testů, dále pak také získaný zvětšený rozsah frekvencí oscilace generalizované křivky oproti klasickým oscilačním testům.

Při produkci a následném uskladňování magnetických pásek a vláken dochází při rychlém namotávání na špulky k tenzi uvnitř motaného materiálu. Působení tohoto napětí při dlouhodobém skladování následně vede k jeho znatelnému protažení. Využitím principu TTS při testech poddajnosti, které analogicky popisují zmíněné chování, se zabýval Sujan E. Bin Wadud. Pomocí dynamické mechanické analýzy (DMA) byla sledována závislost poddajnosti magnetické pásky na měnícím se čase. Měření, která se vyznačovala výbornou opakovatelností, byla prováděna v rozmezí teplot od 30 do 165 °C s krokem 5 °C. Výsledná generalizovaná křivka pak poskytovala informace o chování tohoto materiálu v rozsahu 0,1 až 10^{12} s tj. až v řádech několika desítek staletí. [35].

Ve snaze rozšířit rozsah měřených viskoelastických závislostí pro lepší predikci chování při procesním zpracování polymerů se autoři K. Wollny a M. Ringhofer zabývali využitím principu TTS na tavenině polystyrenu [10]. Měření frekvenčních testů bylo provedeno pro čtyři různé teploty v rozmezí 170 až 260 °C. Superpozicí naměřených dat principem TTS pro zvolenou referenční teplotu 200 °C byly získány závislosti komplexní viskozity a také paměťových a ztrátových modulů v rozsahu frekvencí oscilace téměř sedmi dekád (0,005 až 10 000 rad/s). Samotné dílčí testy přitom poskytovaly informaci pouze v rozmezí čtyř desítek frekvencí oscilace [10].

Autoři P. H. P. Macaúbas a N. R. Demarquette se zabývali aplikací principu TTS na směsi vzájemně nemísitelných polymerů. Studium byly podrobeny směsi polypropylen/polystyren (PP/PS) a polypropylen/vysoko hustotní polyetylen (PP/HDPE) bez a s příměsí kompatibilizátorů (látka usnadňující vzájemné smíchání) SEBS pro PP/PS a EPDM pro PP/HDPE. Jednotlivá měření byla prováděna v rozmezí teplot od 190 do 240 °C, frekvence oscilací se pohybovala v rozsahu 0,01 až 100 rad/s. Bez použití kompatibilizátorů byla aplikovatelnost TTS zjištěna pouze u směsi PP/HDPE. Podle autorů to může být způsobeno tím, že bez použití kompatibilizátorů se posuvné faktory jednotlivých složek v systému PP/PS při různých teplotách značně liší, což je způsobeno odlišným chováním polymerů při měnící se teplotě. V případě PP/HDPE je chování při různých teplotách u obou složek obdobné. Při studiu aplikovatelnosti TTS na zmíněné směsi polymerů se specifickými kompatibilizátory pak byla použitelnost potvrzena v obou případech [36].

Stanovením matematického modelu viskoelastických funkcí pro polyetylen s ultra vysokou molekulovou hmotností (UHMWPE) využívaného pro biomedicínské účely se zabýval R. M. Guedes a kol. Vytvořeným modelem byla potvrzena aplikovatelnost principu TTS na UHMWPE pro viskoelastické závislosti získané z dynamické mechanické termální analýzy (DMTA). Protože závislost hustoty studovaného materiálu při měnících se teplotách nebyla shledána zanedbatelnou, bylo pro tvorbu generalizované křivky zapotřebí kromě horizontálního

i vertikálního posuvného faktoru. Dílčí testy tedy byly při sestavování generalizované křivky posouvány ve směru horizontálním i ve směru vertikálním. [37].

Autorka D. Susan-Resiga se zabývala aplikací principu TTS na dva vzorky kapalin s magnetickými nanočásticemi o různém magnetickém nasycení (míra magnetizace materiálu vyvolaná působící magnetickou indukcí, jednotkou je Gauss [G]), přičemž u vyššího nasycení byl také sledován vliv působícího magnetického pole [38].

Při měření bez vlivu magnetického pole vykazovaly oba pozorované vzorky chování viskózní kapaliny, přičemž paměťový modul se pohyboval na hranici měřitelnosti. Generalizovaná křivka byla tedy vytvořena pouze pro ztrátový modul a to pro referenční teplotu 20 °C. Horizontální posuvný faktor vykazoval značně větší teplotní závislost než vertikální posuvný faktor. Při studiu vzorku o magnetickém nasycení $M_s = 1100$ G v magnetickém poli pak reologické chování záviselo na velikosti působící magnetické indukce. Při nižších hodnotách ($B = 125$ a 253 mT) vykazoval vzorek obdobné reologické chování jako vzorek, který nebyl magnetickému poli vystaven. Působící magnetická indukce o $B = 503$ mT již měla na reologické chování studovaného vzorku značný vliv. Dynamická viskozita vykazovala pseudoplastický charakter na rozdíl od předešlých měření, při kterých se vzorky chovaly jako newtonovské kapaliny. Došlo také ke změně průběhu závislosti ztrátového modulu na frekvenci oscilace a na rozdíl od ostatních měření dosahoval paměťový modul srovnatelných hodnot se ztrátovým modulem. Z důvodu všech těchto změn však nemohl být na tento vzorek princip TTS aplikován [38].

V další práci se A. Vananroye, P. Leen a kol. věnovali studiu principu TTS pro roztok polyisobutylenu o vysoké molekulové hmotnosti v pristanu. Měření probíhala v rozsahu frekvencí oscilace 0,1 až 100 rad/s při teplotním rozpětí 10 až 40 °C. Amplituda 6 % byla vybrána z lineární viskoelastické oblasti (LVO). Generalizovaná křivka zachycující závislosti modulů elasticity a viskozity na frekvenci oscilace byla vytvořena pomocí horizontálního posuvného faktoru, vliv vertikálního posuvného faktoru byl shledán zanedbatelným. Autoři se kromě studia principu TTS v lineární viskoelastické oblasti zaměřili také na možnou použitelnost tohoto principu v nelineární viskoelastické oblasti. Měření probíhala při hodnotách amplitud v rozmezí 100 až 1200 %, přičemž aplikovatelnost TTS byla v této nelineární oblasti ověřena. Podle autorů může mít toto zjištění velké uplatnění zejména v procesním průmyslu, kde k těmto podmínkám často dochází [39].

Popisem reologických vlastností roztoku chitosanu o různé koncentraci a jeho vliv na povrchové napětí vody se zabýval Nuria Calero a kol. Při studiu závislostí z tokových i oscilačních testů bylo využito také principu TTS. Dílčí testy měřené při teplotách v rozmezí 5 až 25 °C byly u generalizované křivky vztaženy na referenční teplotu 25 °C. Použitím tohoto principu bylo dosaženo komplexního pohledu na studované reologické vlastnosti v rozsahu až šesti desítek frekvencí oscilace (10^{-3} až 10^3 Hz), což jsou hodnoty, kterých by nemohlo být dosaženo klasickým frekvenčním testem. Roztoky s koncentrací menší než 0,25 hm. % chitosanu vykazovaly newtonovské chování, roztoky s koncentrací mezi 0,25 až 2,5 hm. % pak vykazovaly viskoelastické chování s převahou viskozity.

Dále bylo zjištěno, že rozpuštěný chitosan snižoval povrchové napětí vody, což podle autorů může vést k využití chitosanu jako stabilizátoru O/V emulzí [40].

Použitím principu TTS na hydrogely se zabývali autoři S. K. Agrawal a kol. Jejich studie byla zaměřena na vodný roztok blokového kopolymeru skládajícího se z poly(L-laktid)-poly(ethylen oxid)-poly(L-laktidu), zkráceně PLLA-PEO-PLLA, o různé molekulové hmotnosti použitého laktidu. Kromě samotného kopolymeru byl také studován kopolymer PLLA-PEO-PLLA s přidanými jílovitými částicemi Laponite®. Gelace byla způsobena jednak tvorbou hydrofobních vazeb mezi jednotlivými polymerními vlákny, dále také pomocí vznikajících semikrystalických struktur poly-L-laktidu. Pomocí maloúhlového rozptylu rentgenového záření (SAXS) bylo zjištěno, že v gelech nedochází se vzrůstající teplotou k mikroskopickým strukturním změnám, a proto bylo možno aplikovat princip TTS. Ve všech měřeních byly sledovány závislosti paměťového a ztrátového modulu na měnící se frekvenci oscilace. Měření probíhala v rozmezí teplot od 15 do 70 °C při amplitudě 0,1 %, která byla vybrána z LVO z předcházejícího amplitudového testu. Pro omezení výparu vody z hydrogelů byla vždy kolem měřeného vzorku aplikována vrstvička oleje. Generalizované křivky byly vytvořeny horizontálním posunem na referenční teplotu 25 °C. Gel se v obou případech (s a bez přidaných jílovitých částic) choval jako viskoelastická látka s převahou elasticity v celém měřeném rozsahu frekvencí, přičemž s rostoucí teplotou hodnota paměťového modulu mírně klesala, což autoři odůvodnili větší mobilitou PLLA bloků při vyšší teplotě. Dále byly pomocí získaných směrnic posuvných faktorů dosazených do Arrheniovy rovnice zjištěny hodnoty aktivačních entalpií, přičemž kopolymer s přidanými částicemi Laponite® dosahoval obecně nižších hodnot. Podle autorů to potvrzuje jejich domněnku, že tyto jílovité částice se aktivně účastní při tvorbě vazeb a nefungují pouze jako plnivo. Nižší hodnoty vysvětlují tak, že vazba o nízké aktivační entalpii mezi PEO a částicemi Laponite® snižuje celkovou průměrnou hodnotu aktivační entalpie [41].

Princip TTS byl také použit při klasifikaci a studiu mechanických vlastností dalších hydrogelů. Autoři H. J. Zhang, T. L. Sun a kol. se zabývali popisem hydrogelu se dvěma vzájemně spojenými sítěmi. První síť byla tvořena amfifilním kopolymerem skládajícího se z hydrofobních krajních částí z poly(butyl metakrylátu) (PBMA) a střední hydrofilní částí tvořenou poly(metakrylovou kyselinou) (PMAA). Druhá síť se pak skládala z lineárního polyakrylamidu (PAAm), přičemž s první sítí byla propojena pomocí vodíkových vazeb s PMAA. K popisu závislosti paměťového a ztrátového modulu bylo využito principu TTS, díky kterému bylo možno vytvořit příslušné generalizované křivky modulů v rozmezí až 11 dekad frekvencí oscilace (10^{-7} až 10^4 rad/s). Dílčí měření probíhala v rozsahu tří a půl desítek frekvencí a to při teplotách v rozpětí 1 až 81 °C s krokem 10 °C. Díky dvěma typům fyzikálních interakcí vyskytujících se ve struktuře (hydrofobní a vodíkové vazby) vykazoval tento hydrogel vysokých hodnot paměťového modulu v řádech MPa, ztrátový modul pak dosahoval hodnot zhruba o řád menší. Tyto hodnoty byly značně vyšší než u hydrogelu bez použitého polyakrylamidu tvořícího druhou síť [42].

Principu TTS bylo také využito v práci výzkumného týmu kolem Evgeny Karpushkina, který se zabýval bobtnáním a mechanickými vlastnostmi hydrogelů na bázi poly(2-hydroxyetyl metakrylátu) (PHEMA). V této práci byl studován vliv množství nabsorbované vody v gelu, množství síťovacího činidla i druh použitého rozpouštědla. Pro všechna reologická měření přitom bylo využito principu TTS z důvodu zvětšení rozsahu frekvence oscilace při popisu paměťového a ztrátového modulu. Dílčí měření probíhala v rozmezí 0,05 až 40 Hz použité

frekvence oscilace při maximálním teplotním rozsahu 5 až 90 °C. Generalizované křivky vztažené na referenční teplotu 25 °C pak zachycovaly odezvy studovaných modulů v rozpětí až sedmi dekád frekvencí oscilace (10^{-4} až 10^3 Hz).

Podle předpokladů se vzrůstajícím množstvím vody obsažené v gelu docházelo obecně ke snížení hodnot paměťového modulu. Opačný efekt byl pozorován při zvyšování koncentrace použitého síťovacího činidla. Velký vliv na strukturu i vlastnosti gelů pak mělo použité rozpouštědlo. Vodný roztok chloristanu hořečnatého působil jako lepší rozpouštědlo než voda, což vedlo ke vzniku homogenních struktur. Oproti tomu roztok chloridu sodného způsoboval horší kvalitu rozpouštědla, což se projeвило tvorbou makropórezních gelů [43].

Reologické testy bývají také často aplikovány na různé druhy potravin. Zájem o toto studium je dáno zejména nutností znát chování těchto látek při jejich výrobě a zpracování. Dále kvůli tomu, že viskoelastické vlastnosti studovaných potravin se mohou odrážet v sensorickém hodnocení spotřebitelů.

Autoři článku M. Oriano, S. Amariei a kol. se zabývali vytvořením viskoelastických modelů pro různé druhy španělských medů. Pro zvětšení rozsahu studovaných vlastností bylo při této práci využito principu TTS. Teploty, při kterých bylo měření prováděno, se pohybovaly v rozmezí 5 až 40 °C. Amplituda deformace pro měření frekvenčních testů byla vybrána z lineární viskoelastické oblasti, která byla předem určena z amplitudového testu. Z naměřených závislostí vyplývalo, že reologické chování vzorků medu se podobalo chování roztoku makromolekul. Ztrátový modul značně převyšoval paměťový modul, který se pohyboval na hranici měřitelnosti, a proto se autoři při tvorbě generalizované křivky omezili pouze na modul ztrátový. Původní dílčí měření byla prováděna v rozsahu dvou desítek frekvencí oscilace, vytvořená generalizovaná křivka pak poskytovala informace v rozsahu čtyř dekád (0,01 až 100 Hz). Všechny vzorky medů vykazovaly stejný trend této závislosti, mírné odchylky hodnot byly způsobeny zejména rozdílným množstvím vody ve sledovaných vzorcích [44].

Na základě provedené rešerše vztahující se k problematice aplikace principu TTS bylo zjištěno, že tento princip lze využít k popisu reologických vlastností mnoha druhů látek s rozličnými specifikacemi. Ačkoliv byl princip TTS primárně využíván u tavenin polymerů, je možno ho také využít při studiu polymerních roztoků, ať už se jedná o vodné nebo i roztoky s nepolárními rozpouštědly. Dále bylo zjištěno, že tento princip již byl také úspěšně aplikován při studiu hydrogelů, čehož bylo využito při zpracování této bakalářské práce. Do široké škály možných látek, které lze tímto principem studovat, mohou také patřit např. roztoky nanočástic, med nebo dokonce i látky pevného skupenství.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité chemikálie

- agaróza (Type II, Medium EEO, Sigma-Aldrich)
- destilovaná voda
- med květový
- silikonový olej

4.2 Použité přístroje

- reometr TA Instruments AR-G2
- senzory:
 - ocelová deska o průměru 40 mm (sériové číslo: 991914)
 - ocelová deska o průměru 8 mm (sériové číslo: 109411)
- topná deska ETA 2107
- analytické váhy SCALTEC SPB42

4.3 Použitý software

- Rheology Advantage Instrument Control AR
- Rheology Advantage Data Analysis
- MS Excel

4.4 Příprava vzorků

4.4.1 Příprava medu

Vzorek medu používaný pro optimalizaci principu TTS byl za občasného míchání skleněnou tyčinkou zahříván v kádince na teplotu 50 °C, aby došlo k rozpuštění případných krystalků, které by mohly měření negativně ovlivnit. Po dosažení této teploty byl vzorek sejmут z topné desky a následně byl překryt parafilmem. Aby došlo k odstranění vzniklých bublin a ke snížení teploty před samotným měřením, byl vzorek ponechán jednu hodinu při laboratorní teplotě.

4.4.2 Příprava agarózového gelu

Ke studiu principu TTS na agarózovém gelu bylo využito hydrogelu o koncentraci 1 hm. %. Pro jeho přípravu bylo naváženo 0,250 g prášku agarózy, která byla rozmíchána v 25 ml destilované vody. Tento roztok byl za stálého míchání zahříván na topné desce až na teplotu 85 °C, kdy se agaróza kompletně rozpustila a vznikl čirý roztok. Ten byl následně sejmут z topné desky a kádinka byla překryta vrstvou parafilmu kvůli omezení ztrát vody z hydrogelu. Kádinka byla ponechána po dobu jedné hodiny při laboratorní teplotě, načež vznikl tuhý agarózový gel.

4.4.3 Příprava dextranového a hyaluronanového gelu

Příprava hydrogelů na bázi hyaluronanu a dextranu nebyla předmětem této bakalářské práce, cílem bylo pouze jejich reologické měření a ověření tak aplikovatelnosti principu TTS. Z tohoto důvodu byly vzorky dextranového a hyaluronanového gelu připraveny externě.

Dextranový gel byl připraven tzv. mokrou cestou tj. zásobní roztoky DEAE-dextranu hydrochloridu a tenzidu dodecylsulfátu sodného (SDS) byly před smícháním rozpuštěny

ve fyziologickém roztoku. Pro účely této bakalářské práce byl zvolen dextranový gel o konečné koncentraci 2 hm. % DEAE-dextranu hydrochloridu a 50 mM SDS ve vzorku.

Hyaluronanový gel použitý pro studium principu TTS obsahoval v konečné koncentraci vzorku 1 hm. % hyaluronanu sodného a 100 mM Septonexu. Stejně jako v předešlém případě byly jednotlivé komponenty před smícháním rozpuštěny ve fyziologickém roztoku. Gel byl připraven dle postupů, které se běžně využívají na půdě Fakulty chemické [45].

4.5 Optimalizace metody

4.5.1 Výběr vzorku na optimalizaci

Protože princip TTS nebyl dosud na Ústavu fyzikální a spotřební chemie, Fakulty chemické, VUT v Brně studován, bylo nutno před samotným měřením hydrogelů provést optimalizaci této metody. Pro optimalizaci byl jako měřený subjekt vybrán med a to z několika důvodů. Jedním z nich byl fakt, že na med již byl princip TTS úspěšně aplikován [44]. Dalšími důvody pak byla jeho jednoduchá viskoelastická povaha, snadná příprava vzorku a také lepší dostupnost v porovnání s hydrogely. Všechna měření byla prováděna na reometru zmiňovaném v kapitole 4.2.

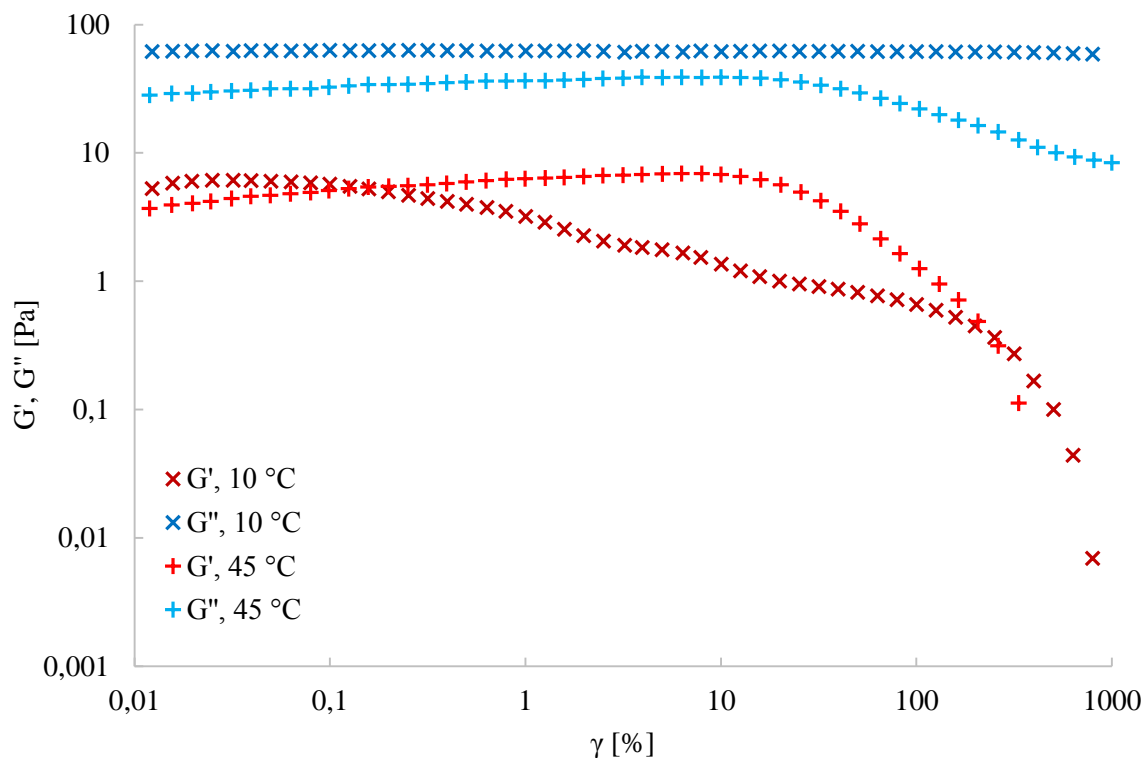
4.5.2 Amplitudové testy

Aby bylo možné měřit frekvenční testy, z nichž je následně sestavována generalizovaná křivka, bylo nutné nejprve provést testy amplitudové, které poskytují informaci o lineární viskoelastické oblasti (LVO). Pro amplitudové testy medu bylo zvoleno uspořádání deska-deska, přičemž jako vhodný senzor byla vybrána ocelová geometrie o průměru 40 mm. Amplitudové testy byly měřeny pro nejnižší a nejvyšší teplotu, pro které následně probíhaly testy frekvenční tj. 10 a 45 °C, aby bylo zajištěno, že zvolená amplituda deformace leží v lineární viskoelastické oblasti i při měnící se teplotě. Stálá teplota pro jednotlivá měření byla zajištěna termostatem zabudovaným ve spodní desce reometru (Peltierova deska). Aby bylo zamezeno ztrátám vody ze vzorku zejména při vyšších teplotách, byl med při každém měření překryt tenkou vrstvou silikonového oleje. Před každým měřením byl také proveden tzv. temperační krok, který zajišťuje zotavení vzorku po nadávkování a také poskytuje dostatek času pro dosažení požadované teploty vzorku. Podrobné nastavení amplitudových testů při měření medu zachycuje tabulka 1.

Na obrázku 14 je zachycena závislost paměťového a ztrátového modulu medu na měnící se amplitudě deformace a to pro teploty 10 a 45 °C. Při teplotě 10 °C ztrátový modul vykazoval lineární viskoelastický charakter v celém rozsahu amplitud, paměťový začal klesat již od hodnoty zhruba 0,1 %. U měřených závislostí pro 45 °C je lineární viskoelastická oblast patrná pro oba moduly zhruba do hodnoty odpovídající 20 %. Jako amplituda deformace pro frekvenční testy byla vybrána hodnota 0,05 %, která se nachází v lineární viskoelastické oblasti pro všechny čtyři zobrazené závislosti.

Tabulka 1: Přehled nastavení amplitudových testů pro optimalizaci metody TTS.

Temperační krok	
teplota	10; 45 °C
čas relaxace	120 s
Amplitudový test	
teplota	10; 45 °C
amplituda deformace	0,01 - 1000 %
body na dekádu	10
mód	logaritmický
čas relaxace	300 s
frekvence oscilace	1 Hz
měřící štěrba	500 μm



Obrázek 14: Závislost paměťového a ztrátového modulu na měnící se amplitudě deformace u mezu pro teploty 10 a 45 °C.

4.5.3 Limity měření

Po získání hodnoty amplitudy deformace bylo pro měření frekvenčních testů dále zapotřebí zjistit teplotní a frekvenční rozsah.

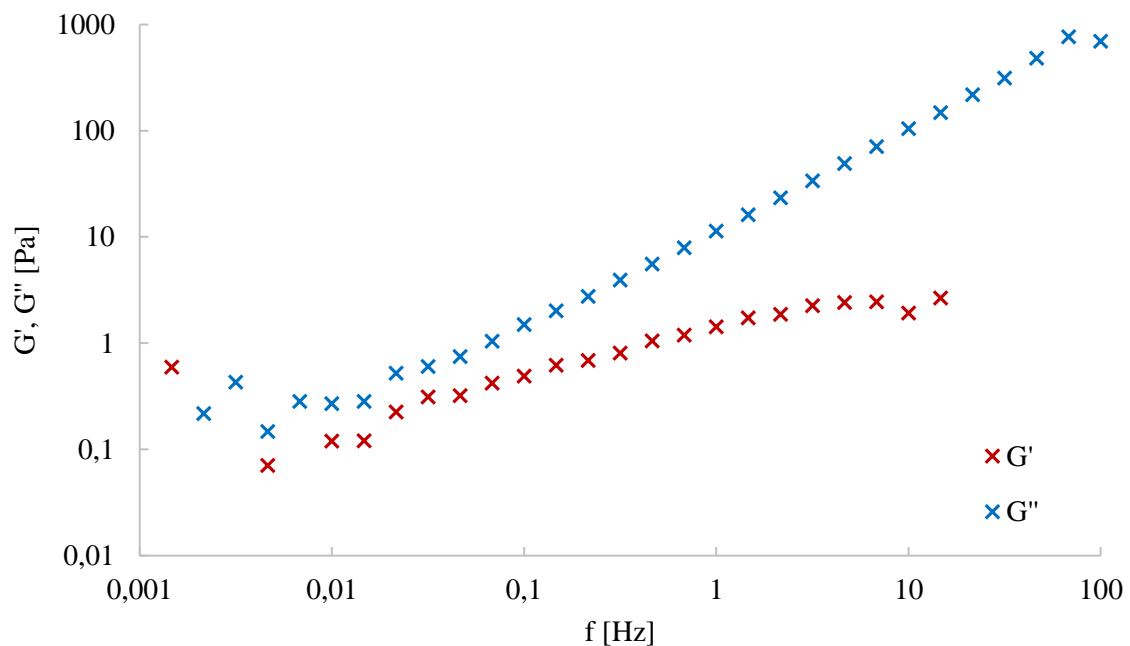
Teplotní limity

Rozsah teplot měřených frekvenčních testů primárně vycházel z poznatků M. Orioana, S. Amarieie a kol. [44], kteří pro studium TTS využili teplotního rozpětí 5 až 40 °C. Tento rozsah musel být při zpracovávání této bakalářské práce posunut o pět stupňů Celsia do vyšších

teplot kvůli tomu, že temperovaná deska reometru nebyla schopna uchladiť svůj povrch na 5 °C. Jako nejnižší hodnota měření byla tedy zvolena teplota 10 °C. Aby byl zachován stejný teplotní rozsah jako u zmiňované práce, nejvyšší měřená teplota byla posunuta na hodnotu 45 °C. Frekvenční testy tedy byly měřené v teplotním rozsahu 10 až 45 °C s krokem 5 °C.

Frekvenční limity

Dalším důležitým parametrem při měření frekvenčních testů bylo samotné určení rozsahu frekvencí. Majoritním zájmem bylo získat tento rozsah co možná největší. Horní hranice 100 Hz byla v tomto případě určena krajními možnostmi přístroje, přestože při takto vysokých frekvencích může být pozorován prokluz měřicího senzoru a výsledná data pak musí být z dalšího zpracování odstraněna. Tuto problematiku je možno sledovat z obrázku 15, kde vlivem prokluzu senzoru byla získána odezva paměťového modulu v kratším rozsahu frekvencí oscilace než u modulu ztrátového. Ačkoliv dolní hranice měření u velké skupiny reologických testů nebývá nižší než 0,01 Hz, při snaze získání co největšího možného rozpětí frekvencí byla tato hodnota z počátku posunuta až na 0,001 Hz. Následně však bylo zjištěno, že při takto nízkých frekvencích je již měření, zejména pak při vyšších teplotách, značně nepřesné (obrázek 15). Konečná spodní hranice frekvenčních testů byla tedy nakonec zvolena frekvence 0,005 Hz.



Obrázek 15: Ukázka nepřesnosti měření při nízkých hodnotách frekvence oscilace pro závislost paměťového a ztrátového modulu na frekvenci oscilace při 40 °C.

4.5.4 Frekvenční testy

Po získání potřebných informací v podobě limitů měření a amplitudy deformace zabývajících se v předchozích kapitolách bylo možné na vzorku medu provést frekvenční testy. Obdobně jako pro amplitudové testy bylo využito uspořádání senzorů deska-deska s horní geometrií o průměru 40 mm. Z důvodu odpařování vody ze vzorku během měření a tím způsobené změny

v reologických vlastnostech medu, byla na vzorky při všech měřeních aplikována tenká vrstva silikonového oleje. Podrobné nastavení temperačního kroku a frekvenčních testů při měření medu zachycuje tabulka 2.

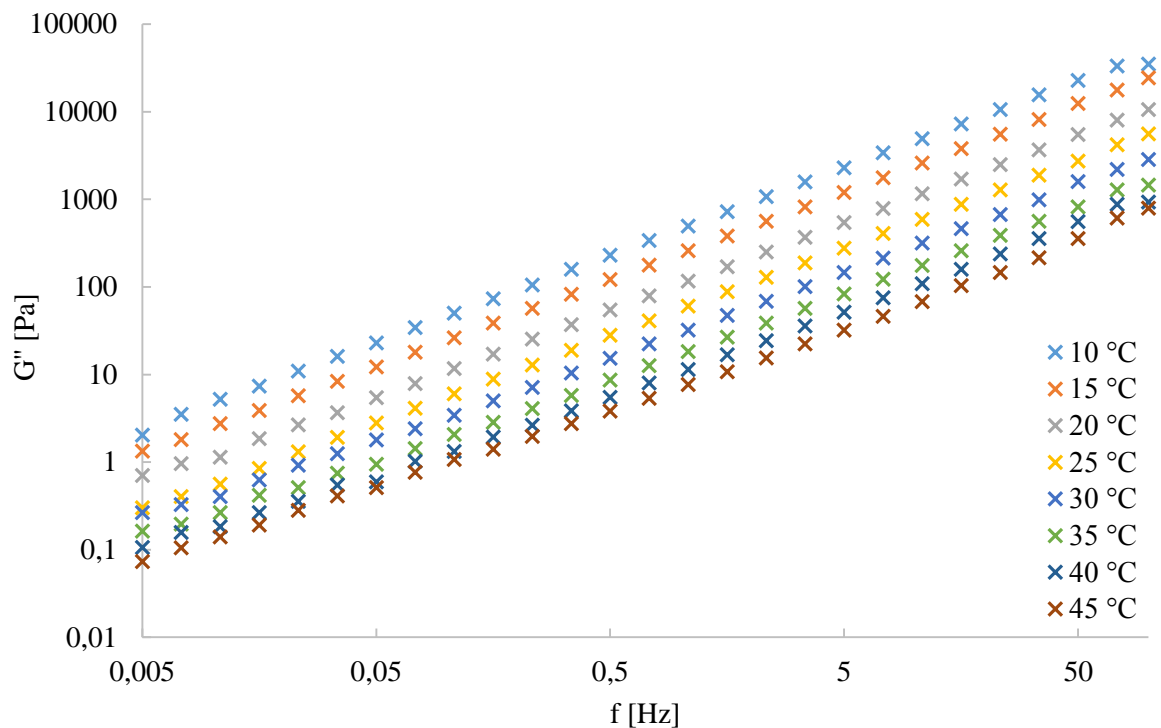
Tabulka 2: Přehled nastavení frekvenčních testů pro optimalizaci.

Temperační krok	
teplota	10 - 45 °C
čas relaxace	120 s
Frekvenční test	
teplota	10 - 45 °C
krok	5 °C
frekvence oscilace	0,005 - 100 Hz
mód	logaritmický
body na dekádu	6
čas relaxace	300 s
amplituda deformace	0,05 %
měřicí štěrba	500 μm

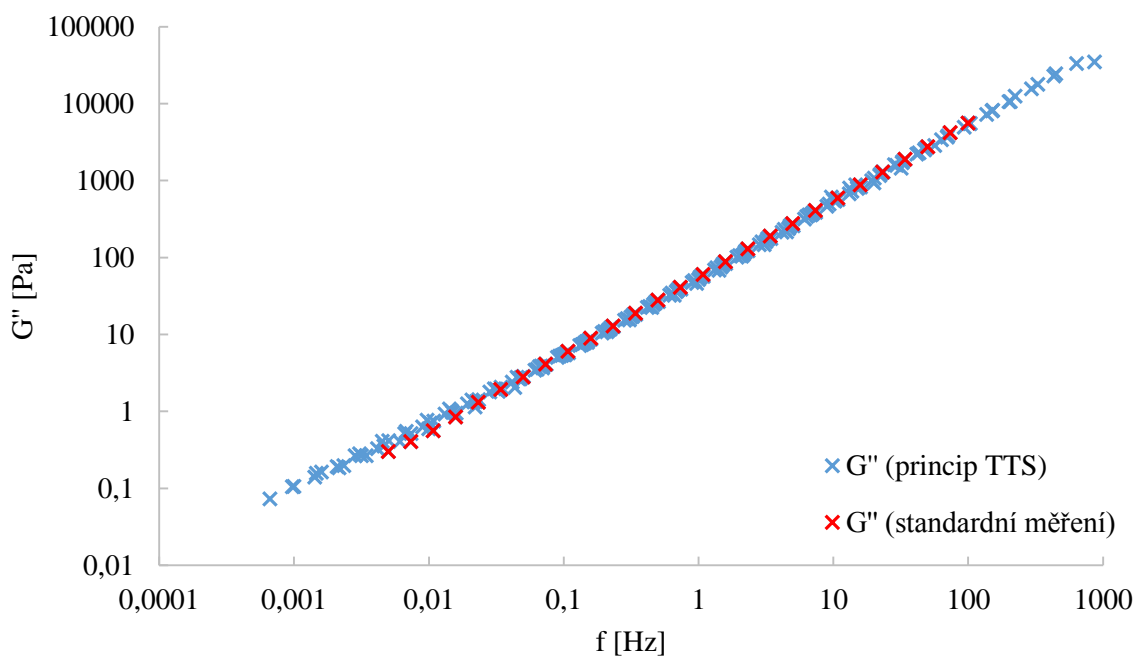
Z naměřených závislostí frekvenčních testů je patrné (obrázek 16), že po celý sledovaný rozsah frekvencí oscilace je možno pozorovat rostoucí trend ztrátového modulu a to pro všechny měřené teploty. Zároveň je z tohoto grafu zřejmé, že s rostoucí teplotou dochází obecně ke snížení hodnot ztrátového modulu. Paměťový modul se u všech měřeních pohyboval na samé hranici měřitelnosti, což bylo pozorováno také u práce M. Orioana, S. Amarieie a kol. [44]. Z tohoto důvodu byl při dalším zpracování dat brán v úvahu pouze modul ztrátový.

4.5.5 Generalizovaná křivka

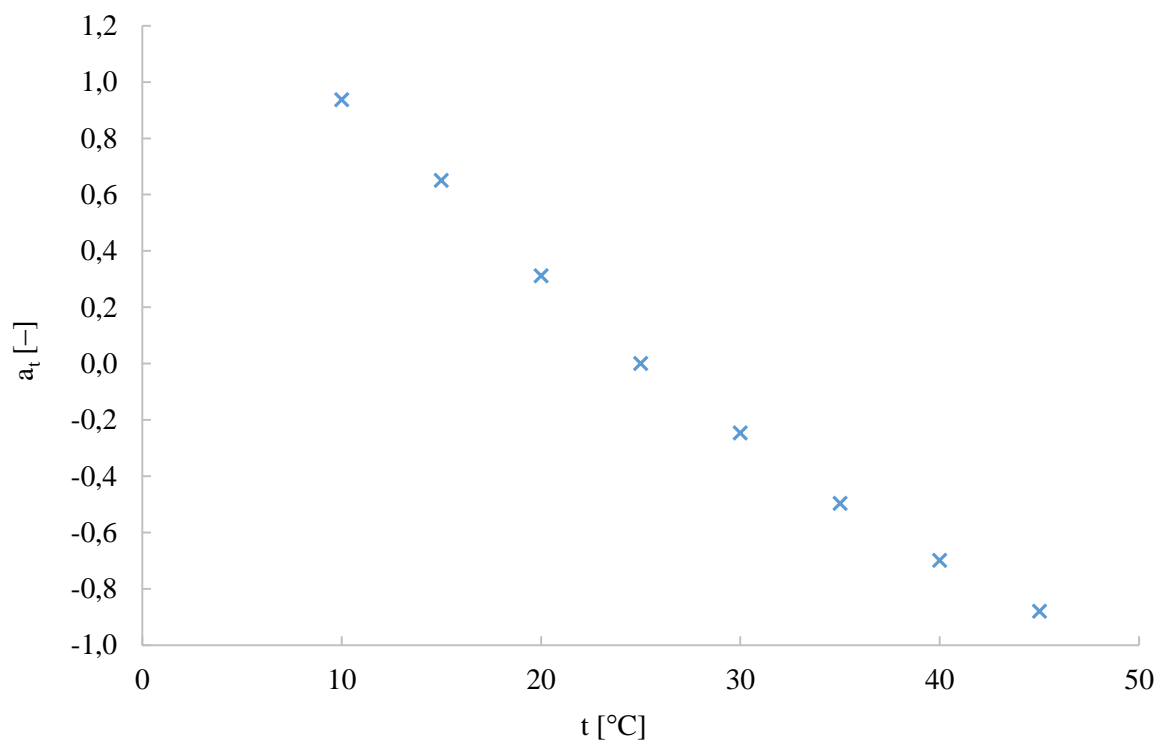
Z frekvenčních testů získaných v předešlé kapitole byla následně pomocí principu TTS sestrojena generalizovaná křivka ztrátového modulu medu vztažená na referenční teplotu 25 °C. K této operaci byl využit software TA Rheology Advantage Data Analysis, výsledné grafy byly vytvořeny v programu MS Excel. Ze získaného grafu je patrné (obrázek 17), že s rostoucí hodnotou frekvence oscilace roste také ztrátový modul medu a to v celém rozsahu sledovaných frekvencí, který díky aplikaci principu TTS vzrostl z hodnot 0,005 až 100 Hz na rozpětí téměř 0,0005 až 1000 Hz. Tedy téměř o jeden řád sledovaných frekvencí do původního minima i maxima. Na obrázku 18 jsou pak zachyceny posuvné faktory pro jednotlivé teploty, při kterých probíhaly dílčí frekvenční testy. Z tohoto grafu můžeme pozorovat, že s rostoucí teplotou dochází k nepatrnému snižování rozdílů mezi jednotlivými hodnotami posuvných faktorů. To znamená, že při rostoucí teplotě se zmenšují také rozdíly mezi hodnotami ztrátových modulů medu v závislosti na frekvenci oscilace, což lze pozorovat i z obrázku 16 „nahuštěním“ těchto závislostí při vyšších teplotách.



Obrázek 16: Závislosti ztrátových modulů vzorku medu na frekvenci oscilace pro teplotní rozmezí 10 až 45 °C.



Obrázek 17: Generalizovaná křivka zachycující ztrátový modul medu v závislosti na frekvenci oscilace. Křivka je vztažená na referenční teplotu 25 °C. Rozsah generalizované křivky je porovnán s dílčím frekvenčním testem při 25 °C.



Obrázek 18: *Závislost posuvného faktoru na vzrůstající teplotě u vzorku medu.*

4.5.6 Ukončení optimalizace

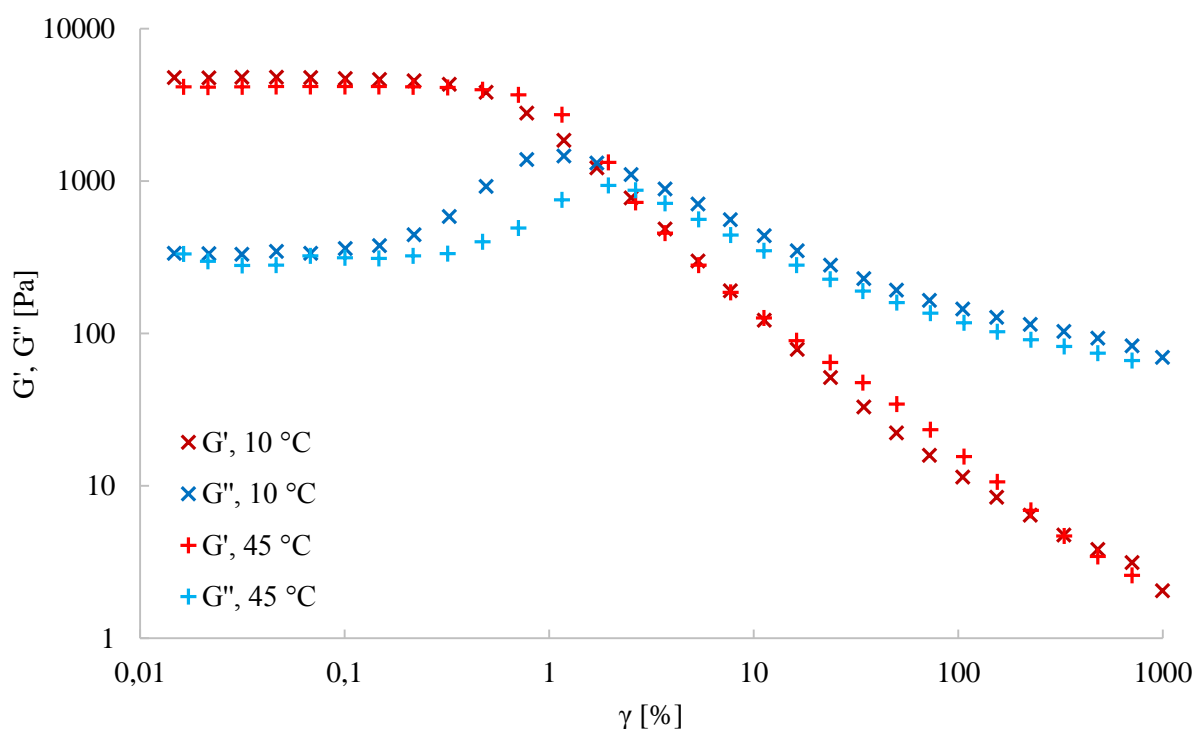
Poznatků získaných při optimalizaci metody aplikace principu TTS na med bylo následně využito při studiu hydrogelových materiálů. Pro tato reálná měření byl vybrán agarózový gel jakožto zástupce fyzikálně síťovaných hydrogelů, dále pak hyaluronanový a dextranový gel, jako zástupci hydrogelů vzniklých interakcí polyelektrolytu s opačně nabitými tenzidy. Nastavení jednotlivých testů pro tyto materiály primárně vycházelo z tabulek 1 a 2 vyobrazené v předchozích kapitolách. U jednotlivých hydrogelů byly následně prováděny ještě drobné úpravy nastavení testů, které budou diskutovány v následujících kapitolách při popisu konkrétních vzorků.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Agarózový gel

5.1.1 Amplitudové testy

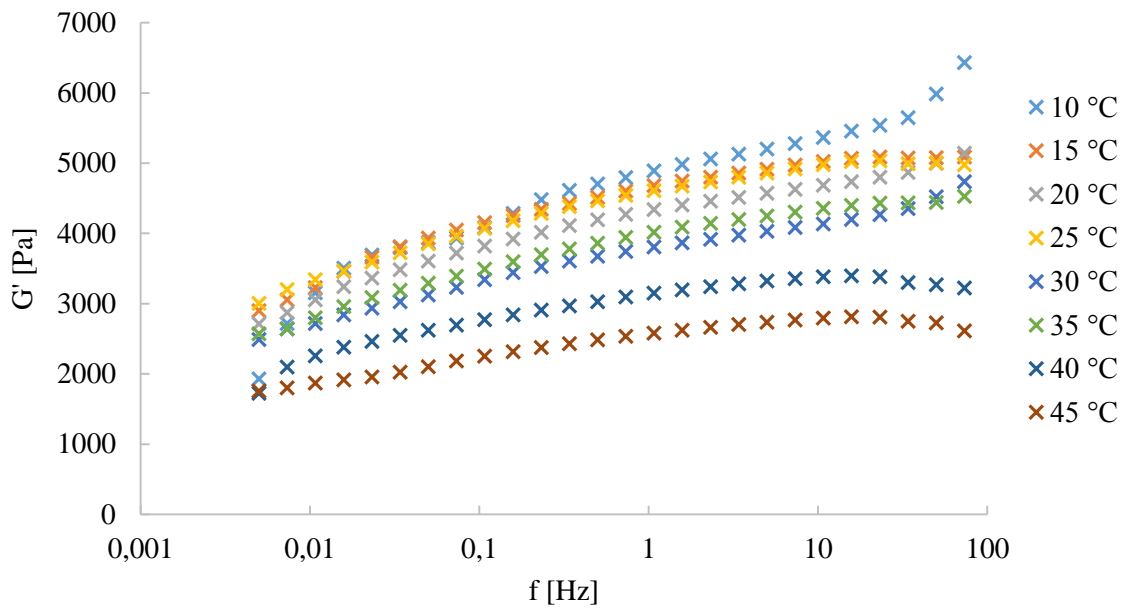
Aby bylo možné vybrat vhodnou amplitudu deformace z lineární viskoelastické oblasti pro frekvenční testy, byly na vzorky agarózového gelu provedeny amplitudové testy při teplotě 10 a 45 °C. Na obrázku 19 můžeme pozorovat, že hodnoty paměťových ani ztrátových modulů se při měnící se teplotě od sebe nijak výrazně neodlišují. Jediným pozorovatelným rozdílem tak zůstává prodloužení lineární viskoelastické oblasti pro ztrátový modul při teplotě 45 °C oproti jeho průběhu při 10 °C. Lineární viskoelastická oblast byla zachována u všech čtyřech sledovaných závislostí do hodnoty zhruba 0,1 % amplitudy deformace, přičemž pro navazující frekvenční testy byla zvolena hodnota amplitudy deformace odpovídající 0,05 %.



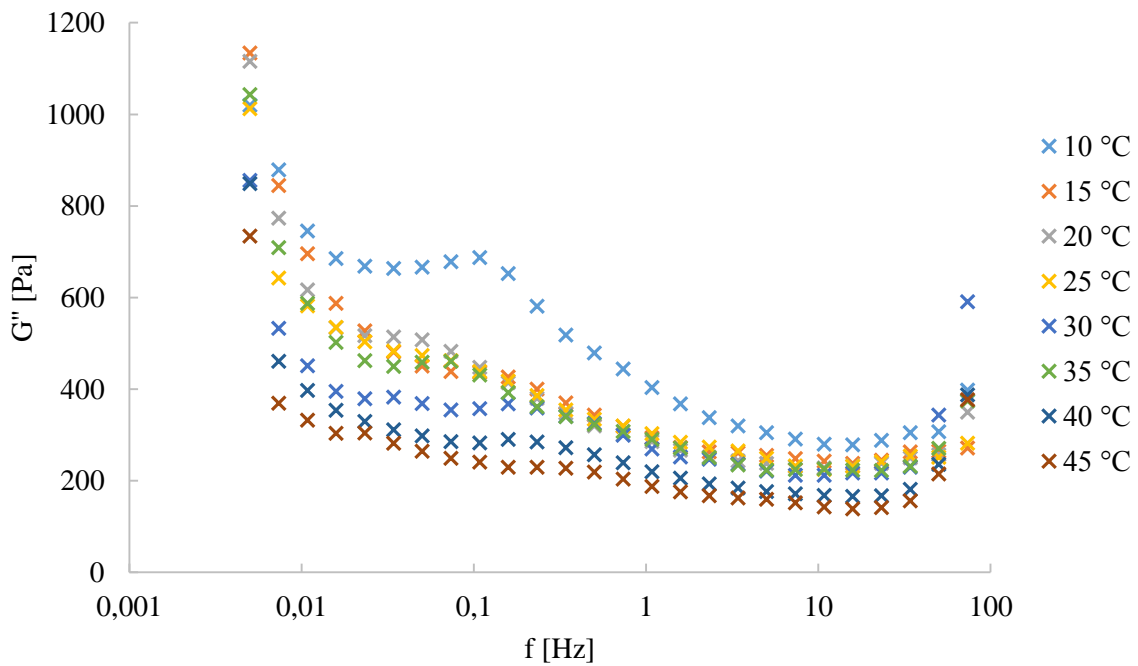
Obrázek 19: Závislost paměťového a ztrátového modulu na měnící se amplitudě deformace u agarózového gelu pro teploty 10 a 45 °C.

5.1.2 Frekvenční testy

Na základě vybrané amplitudy deformace byla provedena série frekvenčních testů, jejichž nastavení vychází z optimalizace metody na med. Ze získaných závislostí lze pozorovat, že s rostoucí frekvencí oscilace dochází k velmi pozvolnému růstu paměťových modulů (obrázek 20) a zároveň pozvolnému poklesu ztrátových modulů (obrázek 21). Ačkoliv by se obecně dalo mluvit o snižování hodnot obou modulů s rostoucí teplotou, tak jsou tyto rozdíly mezi každými dvěma teplotami poměrně nahodilé. V některých případech (testy při 25 a 35 °C) dokonce došlo se zvýšením teploty ke zvýšení hodnot obou modulů. Možné důvody tohoto jevu jsou diskutovány s tvorbou generalizované křivky v následující kapitole.



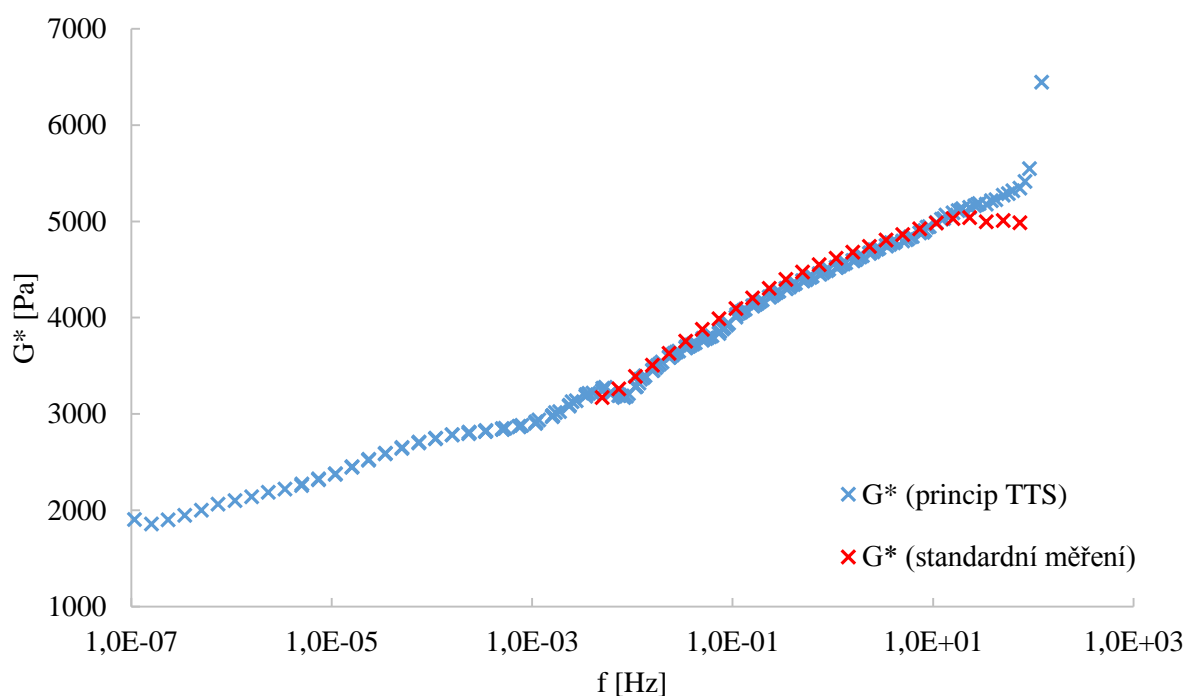
Obrázek 20: Závislosti paměťových modulů agaróзовého gelu na frekvenci oscilace pro teplotní rozmezí 10 až 45 °C.



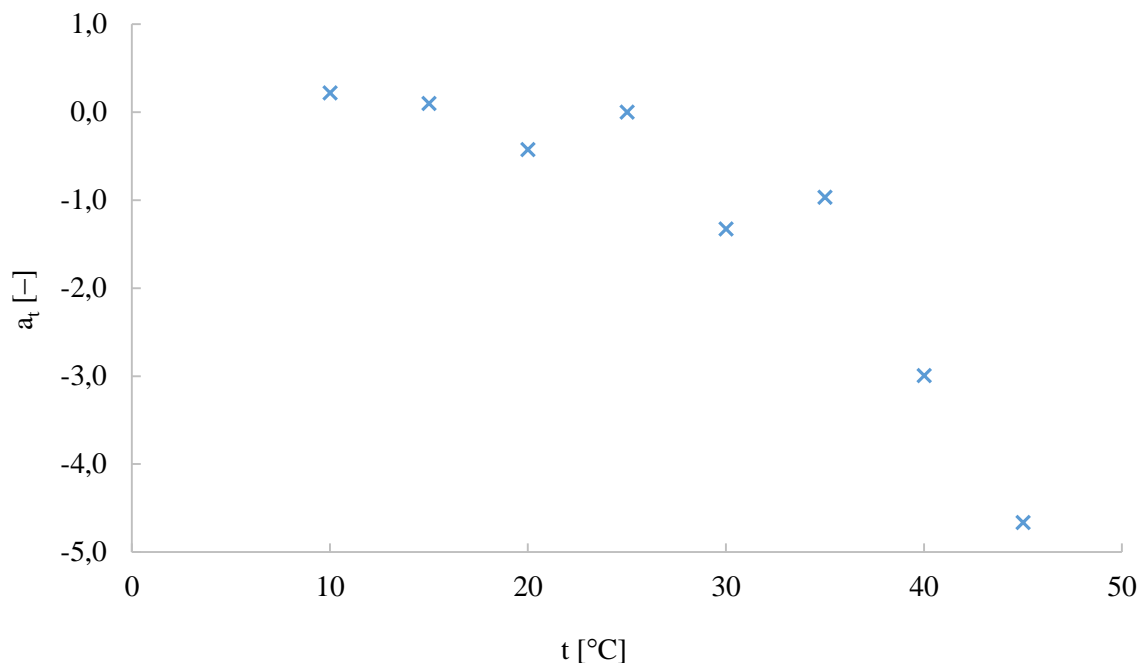
Obrázek 21: Závislosti ztrátových modulů agaróзовého gelu na frekvenci oscilace pro teplotní rozmezí 10 až 45 °C.

5.1.3 Generalizovaná křivka

Na základě dat z frekvenčních testů byla vytvořena generalizovaná křivka komplexního modulu se zvolenou referenční teplotou 25 °C (obrázek 22). Generalizovaná křivka komplexního modulu byla upřednostněna před křivkami paměťového a ztrátového modulu, protože s rostoucí frekvencí byla pozorována klesající závislost ztrátového modulu a posunem těchto závislostí pomocí principu TTS by nevznikla jedna překrývající se křivka, ale pouze série osamocených dílčích závislostí (závislosti naměřené při vyšší teplotě se posunují do nižších frekvencí oscilace). Takto vytvořená generalizovaná křivka zachycuje závislost komplexního modulu agarózového gelu v rozmezí až devíti dekad frekvencí, což je oproti dílčím měřením, a také oproti rozsahu při měření medu, značné zvětšení. Takto výrazné zvětšení rozsahu bylo způsobeno tím, že hodnoty komplexních modulů se s rostoucí frekvencí oscilace zvětšovaly jen mírně, a proto bylo umožněno výraznějšího posunu při tvorbě generalizované křivky. Lze si však povšimnout, že ke zvětšení rozsahu došlo v podstatě pouze do nižších hodnot frekvencí a ne do obou stran, jak tomu bylo v případě medu. Tento fakt je způsoben tím, že malé rozdíly, a také ne vždy snižující se předpokládaná závislost jednotlivých modulů na frekvenci oscilace s rostoucí teplotou, neumožnily znatelný posun modulů do vyšších hodnot, než byly měřené frekvence (obrázek 20 a 21). Zmiňovaná problematika je také dobře pozorovatelná z obrázku 23, kde jsou tyto malé rozdíly (zejména mezi teplotami 10, 15 a 25 °C) zachyceny v podobě hodnot posuvných faktorů v závislosti na rostoucí teplotě měření.



Obrázek 22: Generalizovaná křivka zachycující komplexní modul agarózového gelu v závislosti na frekvenci oscilace vztažená na referenční teplotu 25 °C. Generalizovaná křivka je porovnána s rozsahem frekvencí s dílčím testem při teplotě 25 °C.



Obrázek 23: Závislost posuvného faktoru na vzrůstající teplotě u vzorku agarózy.

Ačkoliv byly tyto testy přeměřovány a vždy se problém s nepředpokládanými zvýšenými hodnotami modulů s rostoucí teplotou objevil (třebaže při jiných teplotách), je stále možno pozorovat obecnou závislost, že s rostoucí teplotou klesají hodnoty obou modulů. Občasné výchyly od tohoto trendu mohly být způsobeny jednak malými rozsahy mezi měřenými teplotami nebo také konzistencí gelu, který při stlačování mezi senzory může poměrně snadno vytvářet vzduchové bubliny značně ovlivňující reologická měření. Co se týče zmiňovaného rozsahu teplot, tak z důvodu termoreverzibilní povahy gelu a s tím souvisejících reologických změn vedoucích až k přeměně gelu na sol, však není možné tento teplotní rozsah výrazně zvětšit.

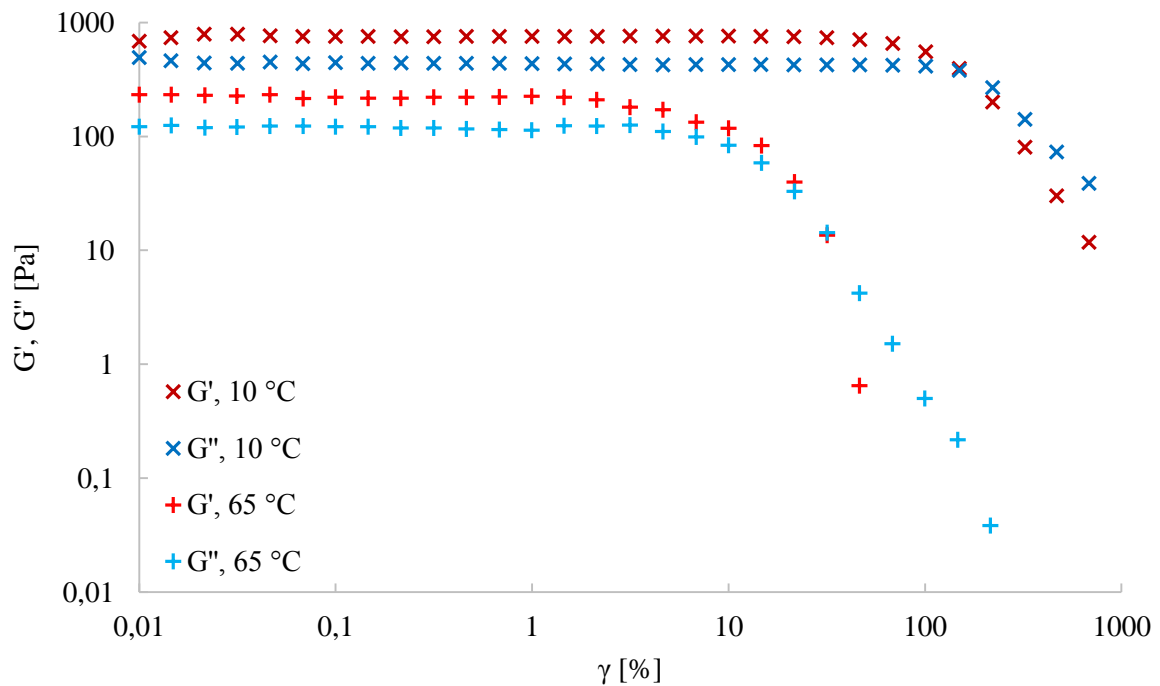
5.2 Hyaluronanový gel

5.2.1 Amplitudové testy

Závislost paměťového a ztrátového modulu hyaluronanového gelu na amplitudě deformace pro zjištění lineární viskoelastické oblasti je zachycena na obrázku 24. Test byl proveden stejně jako u předchozích případů pro nejnižší a nejvyšší teploty, pro které byly následně měřeny testy frekvenční. Oproti agarózovému gelu však byla pro hyaluronanový gel zvýšena horní teplotní hranice ze 45 na 65 °C. Důvod tohoto rozhodnutí vycházel z předpokladu, že na rozdíl od agarózového gelu je hyaluronanový gel zesíťován také chemickými vazbami a nedochází tak k přeměně na formu roztoku a zvětšený teplotní rozsah může zvětšit také žádaný rozsah frekvenční. Další změnou oproti agarózovému gelu bylo použití jiné měřicí geometrie (průměr 8 mm) z důvodu menšího množství připraveného gelu.

Z obrázku 24 je patrné, že zvýšení teploty, při které testy probíhaly, vedlo ke zkrácení lineární viskoelastické oblasti a také ke snížení hodnot obou modulů. Při amplitudovém testu při 10 °C dosahovala LVO až k hodnotám 100 %. Při teplotě 65 °C se tato oblast zkrátila zhruba o jednu

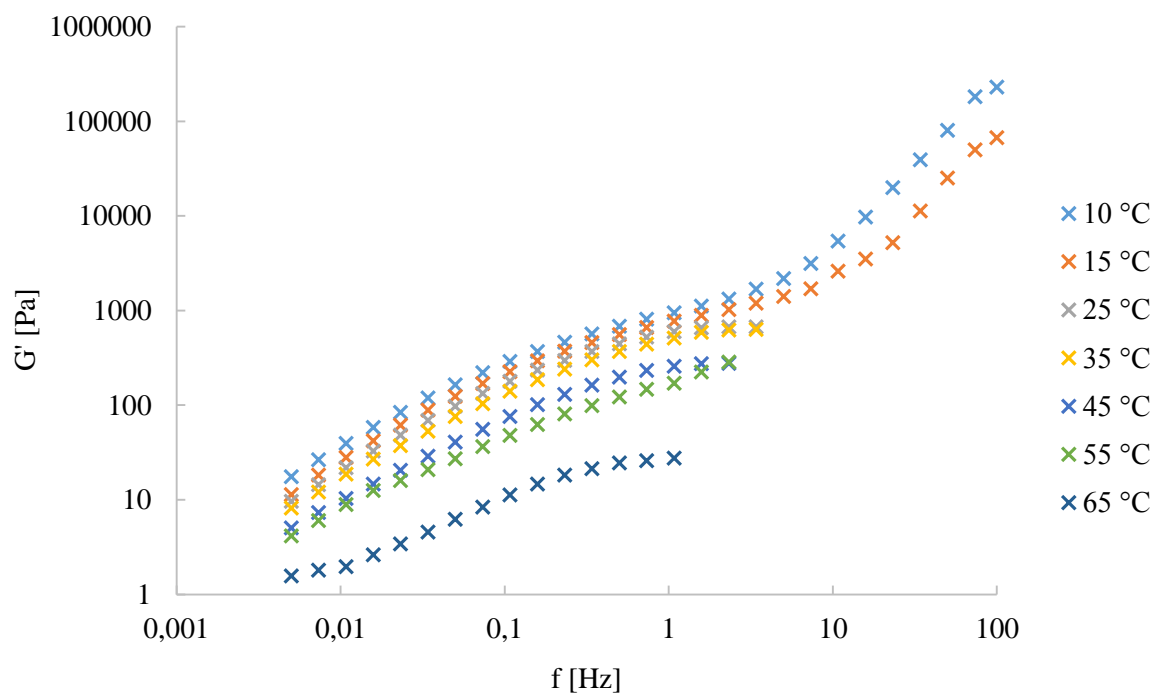
dekádu tj. na hodnotu 10 %. Pro frekvenční testy byla hodnota amplitudy deformace zvolena 1 %, která spadá do lineární viskoelastické oblasti pro všechny čtyři zobrazené závislosti.



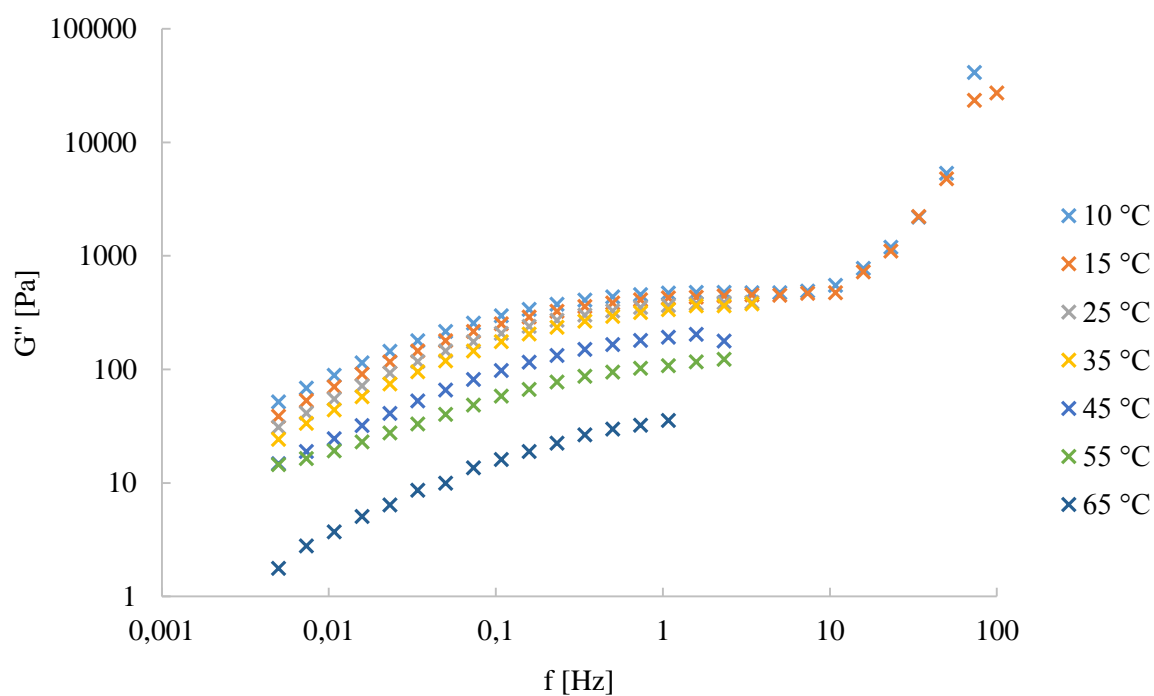
Obrázek 24: Závislost paměťového a ztrátového modulu na měnící se amplitudě deformace u hyaluronanového gelu pro teploty 10 a 65 °C.

5.2.2 Frekvenční testy

Po stanovení vhodné hodnoty amplitudy deformace byla provedena série frekvenčních testů. Pro lepší přehlednost byl vytvořen jeden graf pro paměťový modul (obrázek 25) a jeden pro ztrátový modul (obrázek 26). Z obou grafů je patrné, že s rostoucí teplotou dochází ke snižování obou měřených modulů. Při nižších teplotách je tento trend poměrně malý, proto byl teplotní rozestup oproti agarózovému gelu zvýšen z 5 na 10 °C. U dvou nejnižších teplot zůstal rozestup pouze 5 °C z důvodu zmiňovaném při optimalizaci metody. Při vyšších teplotách měření byl pozorován také častější prokluz senzoru, který s rostoucí teplotou nastal již při nižších hodnotách frekvence oscilace. Ačkoliv tato data musela být z dalšího zpracování odstraněna, na tvorbu generalizované křivky to mělo pouze zanedbatelný vliv.



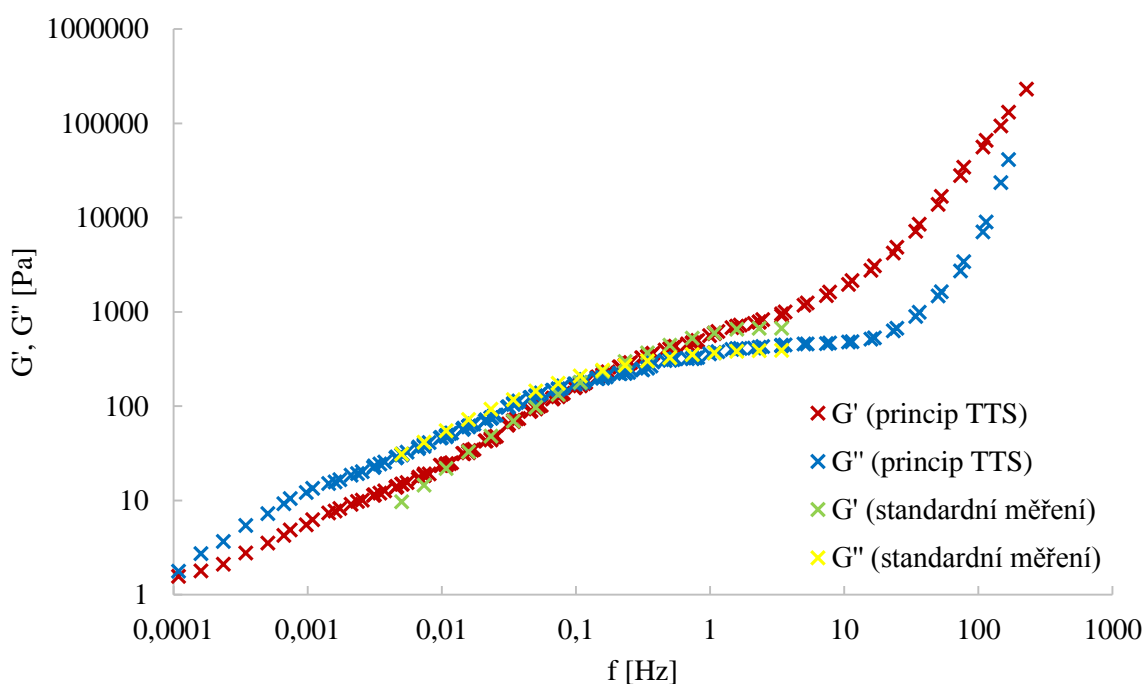
Obrázek 25: Závislosti paměťových modulů hyaluronanového gelu na frekvenci oscilace pro teplotní rozmezí 10 až 65 °C.



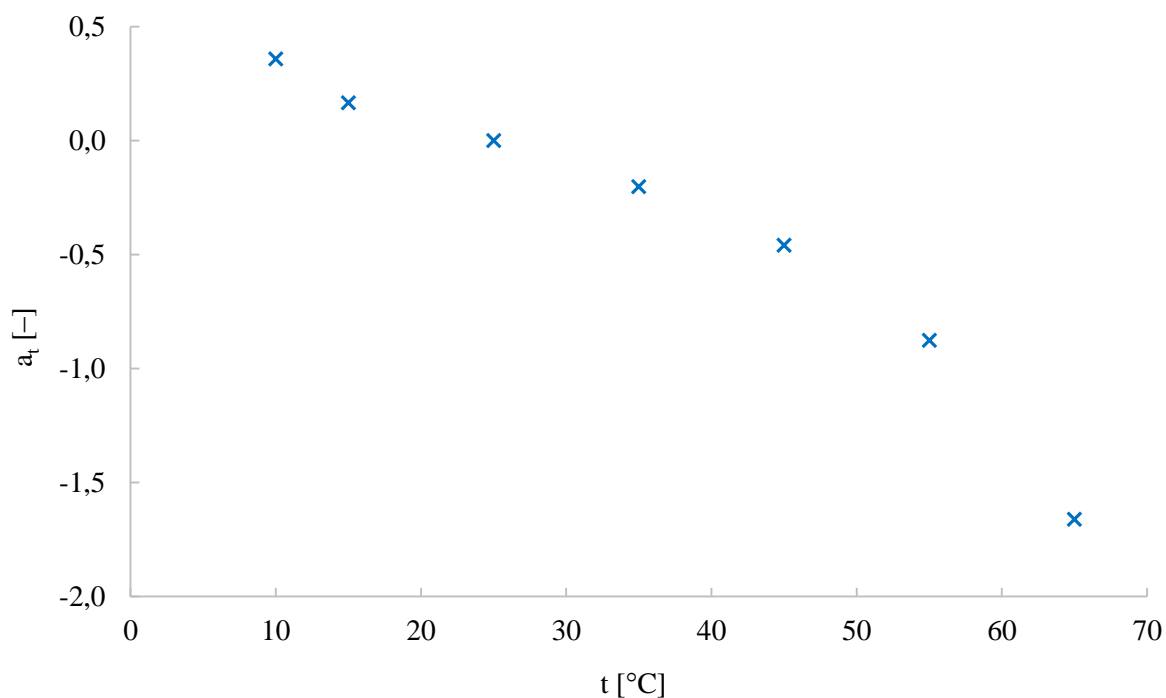
Obrázek 26: Závislosti ztrátových modulů hyaluronanového gelu na frekvenci oscilace pro teplotní rozmezí 10 až 65 °C.

5.2.3 Generalizovaná křivka

Z frekvenčních testů získaných z předešlé kapitoly byla sestavena generalizovaná křivka paměťového a ztrátového modulu s referenční teplotou 25 °C (obrázek 27). Díky využití principu TTS došlo k navýšení rozsahu frekvence oscilace ze čtyř a půl desítek frekvencí na více než šest dekad. Navýšení rozsahu bylo jako u agarózového gelu markantnější do nižších frekvencí, což bylo způsobeno prudším poklesem hodnot obou modulů při vyšších teplotách. Tato teplotní závislost je dobře pozorovatelná na obrázku 28 zachycující posuvné faktory. Ačkoliv nejvyšší dosažená frekvence oscilace odpovídá hodnotě 228 Hz a posun zde na první pohled není příliš zřetelný, je třeba si uvědomit, že u referenční teploty 25 °C bylo při dílčím frekvenčním testu dosaženo z důvodu prokluzu senzoru maximální frekvence oscilace pouze 3,4 Hz. Zvětšený rozsah je tak při použití principu TTS oproti dílčímu frekvenčnímu testu na obě strany značný. Z obrázku 27 také můžeme pozorovat, že při nízkých frekvencích oscilace dosahoval ztrátový modul vyšších hodnot než modul paměťový. K bodu překřížení pak došlo kolem hodnoty 0,12 Hz. Od této frekvence pak již paměťový modul převyšoval modul ztrátový. V celém sledovaném rozsahu frekvencí oba moduly pozvolna rostly, přičemž od hodnoty 25 Hz byl pozorován růst mnohem prudší. Při nejvyšších dosažených hodnotách lze také pozorovat, že oba moduly se k sobě hodnotami opět přibližují až s náznakem dalšího bodu překřížení, což by mohlo být způsobeno porušováním některého z typů vazeb vyskytujících se v gelové struktuře.



Obrázek 27: Generalizované křivky zachycující paměťový a ztrátový modul hyaluronanového gelu v závislosti na frekvenci oscilace vztahované na referenční teplotu 25 °C. Generalizované křivky jsou porovnány s dosaženým rozsahem frekvencí s dílčím testem při 25 °C.



Obrázek 28: Závislost posuvného faktoru na vzrůstající teplotě u vzorku hyaluronanového gelu.

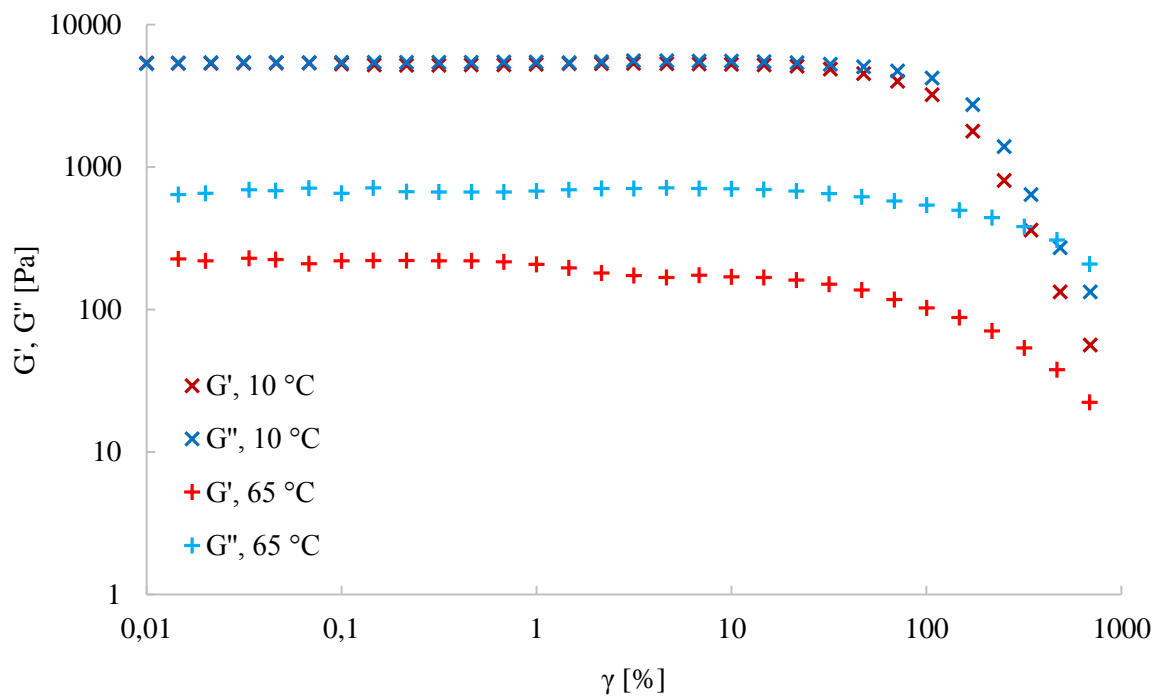
5.3 Dextranový gel

5.3.1 Amplitudové testy

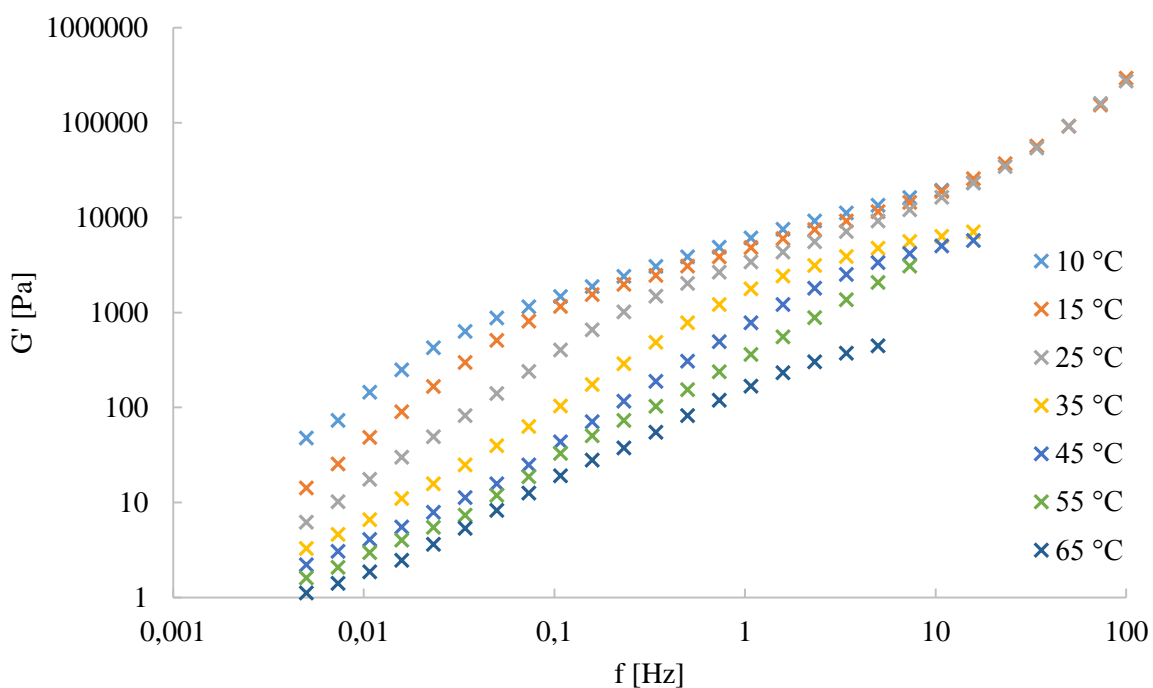
Závislost měřených modulů na velikosti amplitudy deformace zachycuje obrázek 29. Z tohoto grafu můžeme pozorovat, že hodnoty paměťového i ztrátového modulu byly při teplotě 10 °C v celém měřeném rozsahu srovnatelné, průběhy vykazovaly velmi podobné chování a hranice jejich LVO dosahovala hodnoty téměř 100 %. Při zvýšení teploty na 65 °C pak již ztrátový modul znatelně převyšoval modul paměťový. Rozsah lineární viskoelastické oblasti však pro oba moduly zůstal obdobný jako u závislostí při teplotě 10 °C. Pro frekvenční testy byla zvolena hodnota amplitudy deformace odpovídající 1 %.

5.3.2 Frekvenční testy

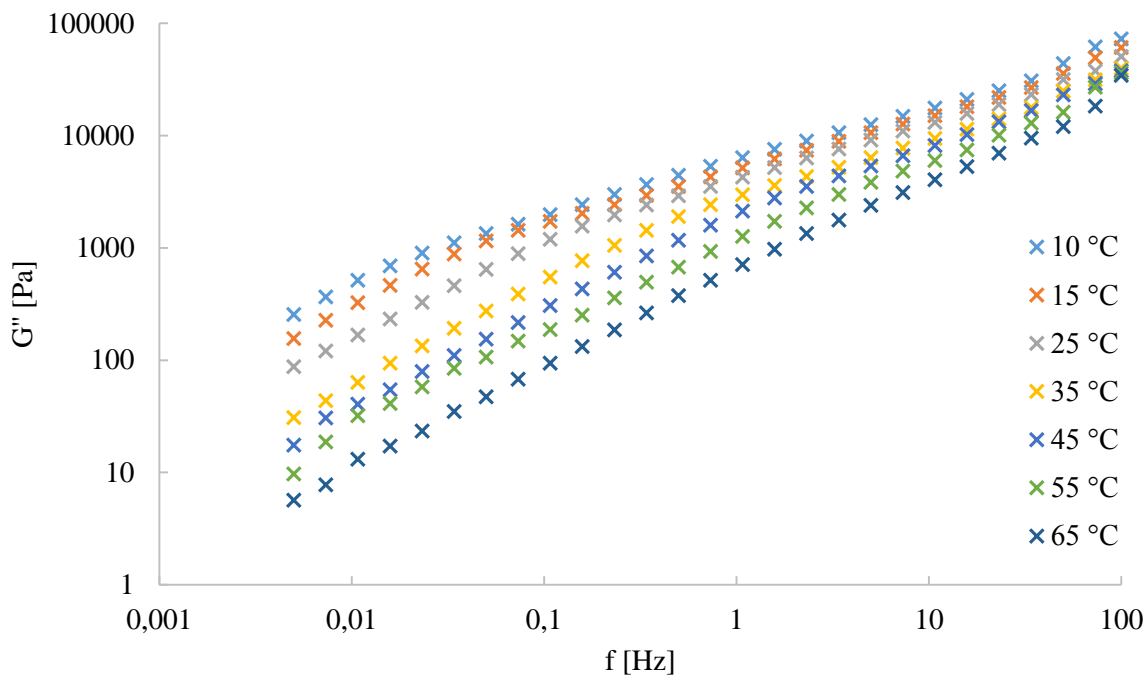
Závislosti paměťového a ztrátového modulu na frekvenci oscilace s rostoucími teplotami zachycuje obrázek 30 resp. 31. Z obou grafů je patrné, že se zvyšující se frekvencí oscilace dochází k postupnému růstu hodnot viskoelastických modulů a to v celém měřeném rozsahu. Růst teploty, při které jednotlivá měření probíhala, pak vedl k jejich snižování. Stejně jako u hyaluronanového gelu, tak i u dextranového gelu byl u většiny měření pozorován při vyšších hodnotách frekvencí oscilace prokluz senzoru, přičemž se vzrůstající teplotou měřených testů nastal prokluz zpravidla již dříve. Tato data musela být z dalšího zpracování odebrána. Pro tvorbu generalizované křivky mělo toto omezení většího vlivu pouze u teploty 10 °C, kde nutné odebrání dat vedlo ke ztrátě informací o viskoelastických modulech v nejvyšších hodnotách frekvencí oscilace. U ostatních teplot pak mělo odstranění hodnot modulů při prokluzu senzoru na výslednou křivku jen zanedbatelný vliv (došlo k vzájemnému překrytí závislostí z ostatních dílčích frekvenčních měření).



Obrázek 29: Závislost paměťového a ztrátového modulu na měnící se amplitudě deformace u dextranového gelu pro teploty 10 a 65 °C.



Obrázek 30: Závislosti paměťových modulů dextranového gelu na frekvenci oscilace pro teplotní rozmezí 10 až 65 °C.

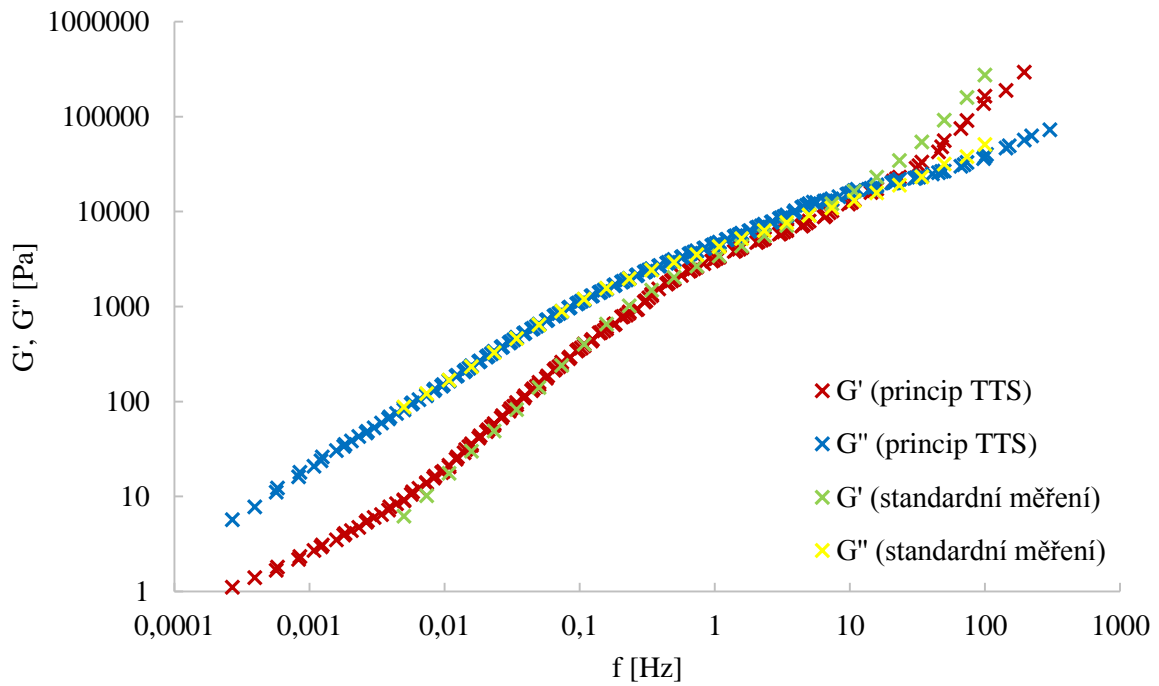


Obrázek 31: Závislosti ztrátových modulů dextranového gelu na frekvenci oscilace pro teplotní rozmezí 10 až 65 °C.

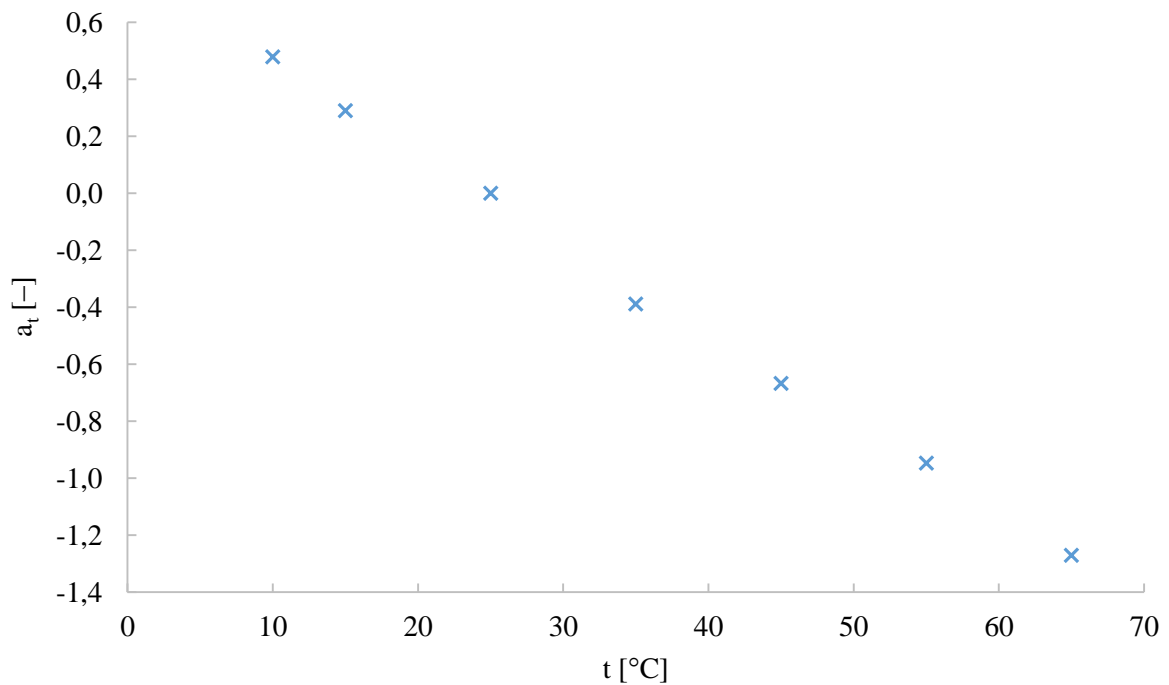
5.3.3 Generalizovaná křivka

Ze získaných frekvenčních závislostí byla pomocí horizontálního posunu principu TTS sestavena generalizovaná křivka vztahovaná na referenční teplotu 25 °C (obrázek 32). Tato křivka zachycuje závislosti paměťového a ztrátového modulu v rozpětí odpovídajícímu zhruba šesti dekádám frekvencí oscilace. Zvětšení rozsahu oproti dílčímu frekvenčnímu testu při teplotě 25 °C bylo opět více patrné do nižších hodnot frekvencí oscilace. Menší posun do vyšších frekvencí oscilace byl způsoben jednak z důvodu prokluzu senzoru závislosti měřené při teplotě 10 °C, dále pak menším teplotním rozdílem mezi nejnižší a referenční teplotou oproti rozdílu mezi referenční a nejvyšší měřenou teplotou, což vedlo k markantnějšímu posunu právě do nižších hodnot frekvencí oscilace. Z této závislosti je dále možno pozorovat, že při nižších frekvencích oscilace ztrátový modul převyšoval modul paměťový a to do hodnoty zhruba 20 Hz, kdy došlo k bodu překřížení. Od této frekvence již paměťový modul převyšoval modul ztrátový.

Z grafu zachycujícího hodnoty posuvných faktorů v závislosti na rostoucí teplotě (obrázek 33) pak můžeme sledovat, že v porovnání s hyaluronanovým gelem, kde docházelo k markantnějšímu snížení hodnot paměťového a ztrátového modulu se zvyšující se teplotou, byl v tomto případě pokles mezi jednotlivými teplotami v podstatě konstantní.



Obrázek 32: Generalizované křivky zachycující paměťový a ztrátový modul dextranového gelu v závislosti na frekvenci oscilace vztažené na referenční teplotu 25 °C. Generalizované křivky jsou porovnány s dosaženým rozsahem frekvencí s dílčím testem při 25 °C.



Obrázek 33: Závislost posuvného faktoru na vzrůstající teplotě u vzorku dextranového gelu.

6 ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo provést literární rešerši na princip TTS, dále optimalizovat tento princip a ověřit jeho aplikovatelnost na reálné hydrogelové materiály (s ohledem na momentálně řešené projekty). Z provedené literární rešerše byl jako vhodný subjekt pro optimalizaci zvolen med a to zejména kvůli své již ověřené aplikovatelnosti TTS, dále pak kvůli jednoduché viskoelastické povaze, dostupnosti, stálosti a snadné manipulaci.

Aby s rostoucí teplotou u frekvenčních testů nedocházelo k překročení hranice lineární viskoelastické oblasti, bylo nutné provést amplitudové testy jak pro nejnižší, tak pro nejvyšší teplotu následných frekvenčních testů. Zvolená hodnota amplitudy deformace se pak musí nacházet v LVO u obou krajních teplot. Rozsah teplot byl pro optimalizaci zvolen na 10 až 45 °C s krokem 5 °C, rozsah frekvencí pak 0,005 až 100 Hz. Dále bylo shledáno, že veškeré vzorky musí být během měření překryty vrstvou silikonového oleje z důvodu odpařování vody a s tím souvisejících reologických změn vzorku. S rostoucími teplotami měřených frekvenčních testů docházelo ke snižování hodnot ztrátového modulu, přičemž při nižších teplotách tyto hodnoty klesaly nepatrně rychleji než u závislostí měřených při teplotách vyšších. Rozsah frekvencí oscilace sestavené generalizované křivky ztrátového modulu byl pomocí principu TTS rozšířen oproti dílčím frekvenčním testům zhruba o jeden řád do nižších a zároveň i vyšších hodnot frekvencí oscilace. Generalizovaná křivka vykazovala konstantní rostoucí tendenci a to v celém rozsahu získaných frekvencí oscilace.

Pro studium reálných vzorků byl vybrán agarózový gel jako zástupce termoreverzibilních gelů, dále pak hyaluronanový a dextranový gel jako zástupci gelů vzniklých interakcí polyelektrolytu s opačně nabitým tenzidem.

Ačkoliv bylo možno z dílčích frekvenčních testů u agarózového gelu pozorovat obecný trend snižování paměťového i ztrátového modulu s rostoucí teplotou, tak byl tento pokles hodnot mezi jednotlivými teplotami různý a nedržel se konkrétní závislosti. V některých případech dokonce došlo k mírnému růstu. Z důvodu snižujícího se ztrátového modulu při vzrůstající frekvenci oscilace nebylo možno vytvořit samostatnou generalizovanou křivku pro každý z modulů zvlášť, a byla tak vytvořena pouze jedna křivka zachycující průběh komplexního modulu. Tato vytvořená křivka poskytovala odezvu ve více jak devíti desítkách frekvencí oscilace (10^{-7} až 10^2). Rozšíření rozsahu frekvencí však bylo dosaženo v podstatě pouze do nižších frekvencí. Hodnoty komplexního modulu s rostoucí frekvencí zpravidla mírně rostly a to v celém získaném rozpětí.

Z dílčích frekvenčních testů u vzorku hyaluronového gelu lze konstatovat, že růst teplot vedl ke snížení hodnot obou pozorovaných modulů a na rozdíl od agarózového gelu byla dobře pozorovatelná závislost, kdy docházelo k markantnějšímu poklesu hodnot obou modulů s rostoucí teplotou. Generalizovanou křivku bylo možno sestavit zvlášť jak pro paměťový tak pro ztrátový modul, přičemž křivky dosahovaly rozsahu více jak šesti desítek frekvencí oscilace. Oproti agarózovému gelu bylo dosaženo značného zvětšení také do vyšších hodnot frekvencí, konkrétně asi o jednu a půl dekádu na každou stranu v porovnání k dílčímu testu při teplotě 25 °C. Při nižších hodnotách frekvence oscilace vykazoval hyaluronanový gel viskoelastické chování s převahou viskozity, po překročení frekvence 0,12 Hz pak již u gelu převažovala elasticita.

Také u dextranového gelu byla pozorována závislost, kdy s rostoucí teplotou docházelo ke snižování paměťového a ztrátového modulu. V porovnání s hyaluronanovým gelem však znatelnější pokles nenastal u vyšších teplot, ale snižování hodnot modulů bylo po celý rozsah teplot víceméně konstantní. Generalizovaná křivka sestavená jak pro paměťový tak pro ztrátový modul zachycovala odezvu dextranového gelu ve zhruba šesti desítkách frekvencí oscilace, zvětšení rozsahu bylo dosaženo zároveň do vyšších i nižších hodnot v porovnání s frekvenčním testem při teplotě 25 °C. Při nižších hodnotách frekvence oscilace bylo u dextranového gelu pozorováno viskoelastické chování s převahou viskozity, bodu překřížení bylo dosaženo při frekvenci oscilace 20 Hz. Při dalším zvýšení frekvence oscilace vykazoval dextranový gel viskoelastickou povahu s převahou elasticity.

Ze získaných výsledků vyplývá, že princip TTS je možné využít také při studiu některých hydrogelů, kde se tento princip jeví jako silný nástroj při popisu jejich reologických vlastností. Lze díky němu získat informace o materiálu v rozsahu frekvencí, které není možné získat běžným frekvenčním testem. Ačkoliv byly sestaveny generalizované křivky pro všechny zkoumané materiály, lepších výsledků bylo dosaženo u hyaluronanového a dextranového gelu, kde mohly být sestaveny křivky zvlášť pro paměťový a ztrátový modul. Vhodnějšími materiály pro aplikaci principu TTS se tedy jeví gely vzniklé interakcí polyelektrolytu s opačně nabitými tenzidy.

Hlavním cílem této bakalářské práce bylo provedení optimalizace principu TTS a následné ověření jeho aplikovatelnosti na vybrané reálné vzorky. Tento majoritní cíl byl splněn. Úspěšná aplikace principu TTS v této práci otevírá možnost jeho využití jako univerzální metody při studiu viskoelastických vlastností hydrogelových materiálů v rozsahu frekvencí, které běžným reometrickým měřením není možné získat. Případné další studium týkající se principu TTS by mohlo být směřováno například na jeho potenciální aplikaci u tokových testů při zjišťování hodnot dynamické viskozity ve zvětšeném rozsahu smykových rychlostí.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] 3. Kapitola: Reologie. Ústav fyziky a materiálového inženýrství: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [2] BINGHAM E. C.: Fluidity and Plasticity. McGraw-Hill, N.Y. 1922. ISBN-10: 1432696750
- [3] WEIN, O.: Úvod do reologie. Brno: Malé centrum, 1996. ISBN 978-802-3809-282.
- [4] BARTOVSKÁ, L., ŠIŠKOVÁ, M.: Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2005, ISBN 80-7080-579-X.
- [5] HOLUBOVÁ, R.: Základy reologie a reometrie kapalin. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci. 2014. ISBN: 978-80-244-4178-8.
- [6] Základy reologie a reometrie kapalin [online]. Brno: Masarykova univerzita, 2010.
- [7] WEITZ, D., WYSS, H., LARSEN, R.: Oscillatory Rheology: Measuring the Viscoelastic Behaviour of Soft Materials. G.I.T Laboratory Journal. 2007, 3(4), 68-70.
- [8] Basics of Applied Rheology. Oregon State University, Corvallis, OR. August 10, 2016.
- [9] FRANK, A. Understanding Rheology of Structured Fluids.
- [10] WOLLNY, K., RINGHOFER, M.: Time Temperature Superposition - Master Curve. Application Note Physica Rheometers. April 22, 2003.
- [11] DEALY J., PLAZEK, D. Time temperature superposition - a users guide. Rheol. Bull. 78 (2), 16–31 (2009).
- [12] Application of Time-Temperature Superposition Principles to DMA. Thermal Analysis Application Brief. TA Instruments.
- [13] MEISSNER, B., ZILVAR, V.: Fyzika polymerů: struktura a vlastnosti polymerních materiálů: celostátní vysokoškolská učebnice pro studenty vysokých škol chemicko-technologických. 1. vyd. Praha: Bratislava: SNTL; Alfa, 1987, 306 s.
- [14] ANSETH, K. S., BOWMAN, C. N., BRANNON-PEPPAS, L.: Mechanical properties of hydrogels and their experimental determination: the origin, evolution, and impact of doi moi. Biomaterials. 1996, 2000, 17(17), 1647-1657. DOI: 10.1016/0142-9612(96)87644-7. ISSN 01429612.
- [15] 4 Viskoelasticita polymerů II – creep. Ústav fyziky a materiálového inženýrství: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [16] BARTOVSKÁ, L., ŠIŠKOVÁ, M.: Co je co v povrchové a koloidní chemii [online]. 1983 [cit. 2018-04-22].
- [17] NOVÁK J. a kol.: Fyzikální chemie - bakalářský a magisterský kurz. 1st ed. Praha: VŠCHT Praha, 2008. P. 400. ISBN 978-80-7080-675-3
- [18] POUCHLÝ Julius: Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav. 3rd ed. Praha: VŠCHT Praha, 2008. P. 150. ISBN 978-80-7080-674-6
- [19] SCHERER, G. W.: Structure and properties of gels. Cement and Concrete Research. 1999, 29(8), 1149-1157. DOI: 10.1016/S0008-8846(99)00003-4. ISSN 00088846.
- [20] ROSIAK, J. M., YOSHII, F.: Hydrogels and their medical applications. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 1999, 151(1-4), 56-64. DOI: 10.1016/S0168-583X(99)00118-4. ISSN 0168583X.

- [21] GULREZ, H. H., SYED. K., AL-ASSAF. S., O'PHILLIPS, G.: Hydrogels: Methods of Preparation, Characterisation and Applications. Progress in Molecular and Environmental Bioengineering - From Analysis and Modeling to Technology Applications. InTech, 2011, 2011-08-01. DOI: 10.5772/24553. ISBN 978-953-307-268-5.
- [22] KOPEČEK, J.: Hydrogel biomaterials: A smart future? *Biomaterials*. 2007, 28(34), 5185-5192. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2007.07.044. ISSN 01429612.
- [23] Ultrapure Agarose. ThermoFisher Scientific [online]. b.r. [cit. 2018-04-22].
- [24] RENN, D. W.: Agar and agarose: indispensable partners in biotechnology. 1984, 23(1), 17-21. DOI: 10.1021/i300013a004. ISSN 0196-4321.
- [25] STELLWAGEN, N. C.: Electrophoresis of DNA in agarose gels, polyacrylamide gels and in free solution. *ELECTROPHORESIS*. 2009, 30(S1), S188-S195. DOI: 10.1002/elps.200900052. ISSN 01730835.
- [26] STEINBÜCHEL, A., VANDAMME, E. J., BAETS, S. De: Biopolymers: Polysaccharides I, Polysaccharides from Prokaryotes. Vol. 5, Wiley-VCH, 2002. 532 p. ISBN 3-527-30226-3
- [27] HASCALL, V., LAURENT, T.: Hyaluronan: Structure and Physical Properties. In: Glycoforum [online]. 1997 [cit. 2018-04-22].
- [28] Dextranase for Dextran Hydrolysis. Sigma Aldrich [online]. [cit. 2018-04-22].
- [29] Physical Properties of Dextran. Pharmacosmos: Dextran [online]. 2011, [cit. 2018-04-22].
- [30] BELDER, A. N. De: Dextran. Handbooks from Amersham Biosciences.
- [31] HOVGAARD, L., BRØNDSTED, H. Dextran hydrogels for colon-specific drug delivery. *Journal of Controlled Release*. 1995, 36(1-2), 159-166. DOI: 10.1016/0168-3659(95)00049-E. ISSN 01683659.
- [32] NICHIFOR, M., BASTOS, M., LOPES S., LOPES, A.: Characterization of Aggregates formed by Hydrophobically Modified Cationic Dextran and Sodium Alkyl Sulfates in Salt-Free Aqueous Solutions. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2008, 112(49), 15554-15561. DOI: 10.1021/jp802543s. ISSN 1520-6106.
- [33] FALLICO, B., ZAPPALÀ, M., ARENA, E., VERZERA A.: Effects of conditioning on HMF content in unifloral honeys. *Food Chemistry*. 2004, 85(2), 305-313. DOI: 10.1016/j.foodchem.2003.07.010. ISSN 03088146.
- [34] NAYIK, G., DAR, A. B. N., NANDA, V.: Physico-chemical, rheological and sugar profile of different unifloral honeys from Kashmir valley of India. *Arabian Journal of Chemistry*. 2015, , -. DOI: 10.1016/j.arabjc.2015.08.017. ISSN 18785352.
- [35] WADUD, S. E. B.: Time-Temperature Superposition Using DMA Creep Data. TA Instruments, Inc., 109 Lukens Drive, New Castle, DE 19720.
- [36] MACAÚBAS, P. H. P., DEMARQUETTE N. R., BRANNON-PEPPAS, L.: Time-temperature superposition principle applicability for blends formed of immiscible polymers: the origin, evolution, and impact of doi moi. *Biomaterials*. 2002, 2000, 42(7), 1509-1519. DOI: 10.1002/pen.11047. ISSN 00323888.
- [37] GUEDES, R. M., DEMARQUETTE N. R., BRANNON-PEPPAS, L.: A viscoelastic model for a biomedical ultra-high molecular weight polyethylene using the time-temperature superposition principle: the origin, evolution, and impact of doi moi. *Polymer*

- Testing. 2011, 2000, 30(3), 294-302. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2011.01.006. ISSN 01429418.
- [38] SUSAN-RESIGA, D.: Application of the time-temperature superposition principle to concentrated magnetic nanofluids. *Romanian Reports in Physics*, vol. 67 (3), 2015, pg. 890-914.
- [39] VANANROYE, A., LEEN, P., VAN PUYVELDE, P., CLASEN, C., VLASE, G.: TTS in LAOS: validation of time-temperature superposition under large amplitude oscillatory shear. *Rheologica Acta*. 2011, 2000, 50(9-10), 795-807. DOI: 10.1007/s00397-011-0565-y. ISSN 0035-4511.
- [40] CALERO, N., MUÑOZ, J., RAMÍREZ, P., GUERRERO, A.: Flow behaviour, linear viscoelasticity and surface properties of chitosan aqueous solutions. *Food Hydrocolloids*. 2010, 24(6-7), 659-666. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2010.03.009. ISSN 0268005X.
- [41] AGRAWAL, S. K., SANABRIA-DELONG, N., BHATIA, S. K., TEW G. N., BHATIA, S. R.: Energetics of Association in Poly(lactic acid)-based Hydrogels with Crystalline and Nanoparticle-Polymer Junctions: validation of time-temperature superposition under large amplitude oscillatory shear. *Langmuir*. 2010, 2000, 26(22), 17330-17338. DOI: 10.1021/la102760g. ISSN 0743-7463.
- [42] ZHANG, H. J., SUN, T. L., ZHANG, A. K., et al. Tough Physical Double-Network Hydrogels Based on Amphiphilic Triblock Copolymers. *Advanced Materials*. 2016, 28(24), 4884-4890. DOI: 10.1002/adma.201600466. ISSN 09359648.
- [43] KARPUSHKIN, E., DUŠKOVÁ-SMRČKOVÁ, M., ŠLOUF, M., DUŠEK, K.: Rheology and porosity control of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels. *Polymer*. 2013, 54(2), 661-672. DOI: 10.1016/j.polymer.2012.11.055. ISSN 00323861.
- [44] OROIAN, M., AMARIEI, S., ESCRICHE, I., GUTT G., BHATIA, S. R.: A Viscoelastic Model for Honeys Using the Time-Temperature Superposition Principle (TTSP): validation of time-temperature superposition under large amplitude oscillatory shear. *Food and Bioprocess Technology*. 2013, 2000, 6(9), 2251-2260. DOI: 10.1007/s11947-012-0893-7. ISSN 1935-5130.
- [45] SMILEK, J., VELCER, T., JARÁBKOVÁ, S., MRAVEC, F., PEKAŘ, M. Flow Behaviour of Highly Viscous Gel-like Material based on Hyaluronan and Surfactant. *ABSTRACTS*. 1. Ostrava: AMOS repro Ltd., 1. maje 3236/103, 703 00 Moravska Ostrava, Czech Republic, EU, 2017. p. 148-148. ISBN: 978-80-87294-78-9.

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

8.1 Použité zkratky

TTS	time-temperature superposition
LVO	lineární viskoelastická oblast
WLF	Williams-Landel-Ferry
DEAE	dietylaminoetyl
DMA	dynamická mechanická analýza
PP	polypropylen
PS	polystyren
HDPE	polyetylen s vysokou hustotou
SEBS	styren-etylen-butadien-styrenový kopolymer
EPDM	etylen-propylen-dienový kaučuk
UHMWPE	ultravysokomolekulární polyetylen
DMTA	dynamická mechanická termální analýza
O/V	emulze oleje ve vodě
PLLA	poly(L-laktid)
PEO	poly(etylen oxid)
SAXS	maloúhlový rozptyl rentgenového záření
PBMA	poly(butyl metakrylát)
PMAA	poly(metakrylová kyselina)
PAAm	polyakrylamid
PHEMA	poly(2-hydroxyetyl metakrylát)
SDS	dodecylsulfát sodný

8.2 Použité symboly

η	dynamická viskozita
τ	tečné napětí
F	síla
S	plocha
D	gradient rychlosti
du	vzájemná rychlost pohybu smykových rovin
dx	vzdálenost smykových rovin
ν	kinematická viskozita
φ	fluidita; úhel pootočení
r	poloměr
ρ	hustota
g	tíhové zrychlení
V	objem
l	délka
v	rychlost
ω	úhlová frekvence otáčení
T	materiálový čas; teplota
Δt	doba deformačního procesu

De	Debořino číslo
G^*	komplexní modul
G'	paměťový modul (elastický modul)
G''	ztrátový modul (viskózní modul)
δ	ztrátový úhel
a_t	posuvný faktor
M_s	magnetické nasycení
B	magnetická indukce

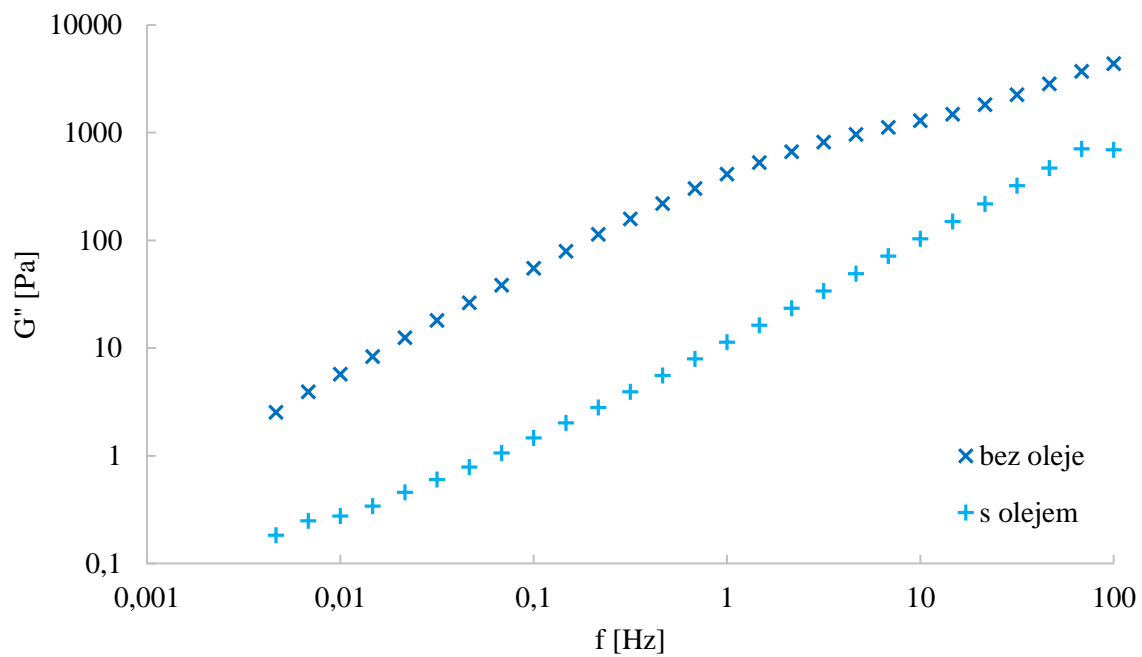
9 PŘÍLOHY



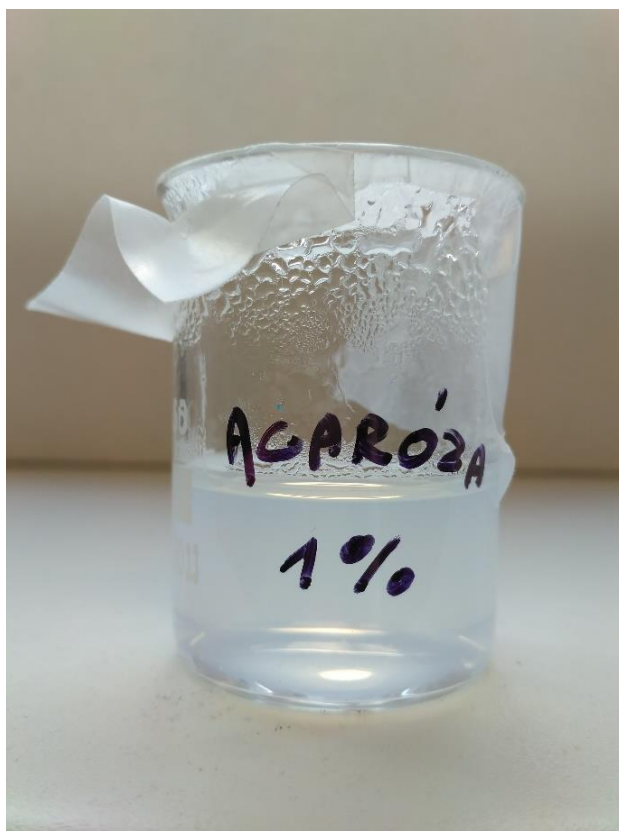
Příloha 1: Reometr TA Instruments AR-G2.



Příloha 2: Vzorek medu.



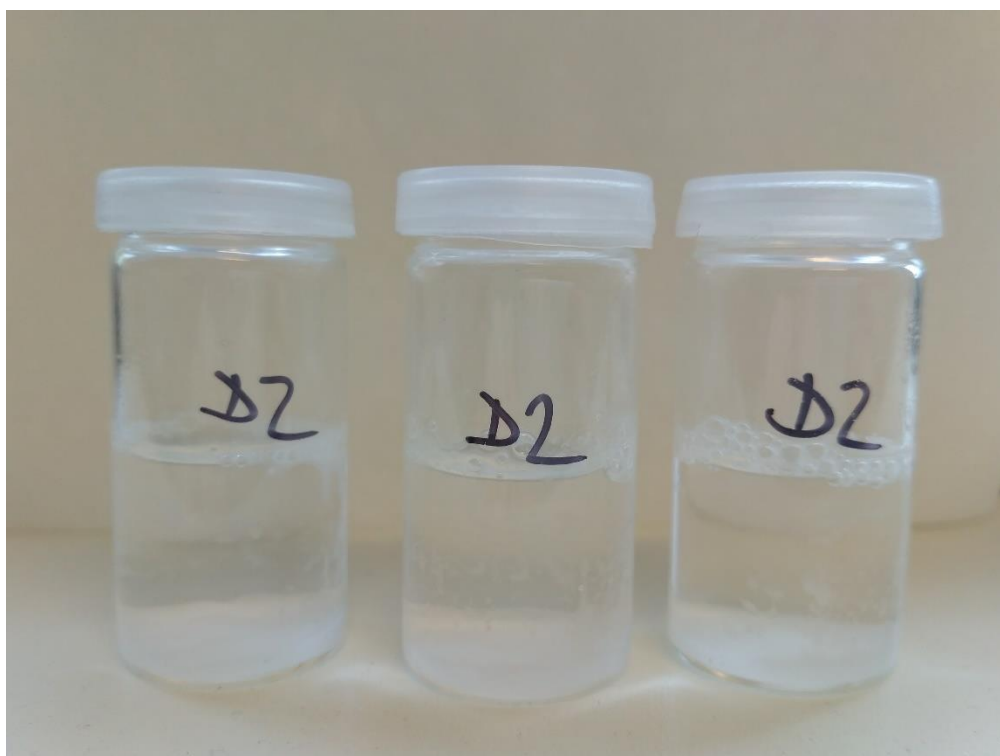
Příloha 3: Závislosti ztrátového modulu na frekvenci oscilace pro vzorek medu zakápnutý silikonovým olejem a vzorek medu bez jeho použití při 40 °C.



Příloha 4: Vzorek agarózového gelu.



Příloha 5: *Vzorky hyaluronanového gelu.*



Příloha 6: *Vzorky dextranového gelu.*