



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

ADHEZE (HYDRO)GELOVÝCH MATERIÁLŮ K POVRCHU – FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÝ POPIS A BIOLOGICKÉ KONSEKVENCE

ADHESION OF (HYDRO)GEL MATERIALS TO THE SURFACE – PHYSICO-CHEMICAL DESCRIPTION AND
BIOLOGICAL CONSEQUENCES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Lucia Žibeková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Michal Kalina, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1467/2018 Akademický rok: 2018/19
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Lucia Žibeková**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie pro medicínské aplikace
Vedoucí práce: **Ing. Michal Kalina, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Adheze (hydro)gelových materiálů k povrchu – fyzikálně–chemický popis a biologické konsekvence

Zadání bakalářské práce:

- 1) Provést rešerši sumarizující jednotlivé způsoby studia adheze gelových materiálů.
- 2) Zvolení reprezentativních zástupců (hydro)gelů.
- 3) Výběr/návrh a testování jednoduchých metod pro popis adheze v systémech gel/podložka a/nebo gel/gel.
- 4) Posouzení aplikovatelnosti metod studia adheze pro vybrané zástupce (hydro)gelů.

Termín odevzdání bakalářské práce: 24.5.2019:

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

Lucia Žibeková
student(ka)

Ing. Michal Kalina, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Táto bakalárska práca je zameraná na štúdium adhézie hydrogélových materiálov k povrchu. Pre tieto účely boli v práci zvolené tri biopolyméry, z toho jeden je fyzikálne sieťovaný (agaróza) a dva sú chemicky sieťované (na báze alginátu sodného sieťovaného Ca^{2+} iónmi a polyvinylalkohol sieťovaný boraxom). V rámci experimentálnej časti práce bola najskôr adhézia skúmaná vizuálnou metódou na naklonenej rovine. Naklonenie bolo pod rôznymi uhlami (30° , 45° , 90°), kde bolo sledované, či je hydrogél schopný sa uchýtiť na pevnom povrchu alebo sa zošmikne dole. Agaróza bola pri oboch metódach skúmaná v rôznych koncentráciách od 0,5 hm.% po 4 hm.%. Tak isto aj alginátový gél bol skúmaný v rôznych koncentráciách s dvoma rozdielnymi sieťovacími činidlami. Alginát bol však využívaný iba vo vizuálnej metóde kvôli jeho nehomogénosti. Naproti tomu PVA gél bol skúmaný v dvoch pomeroch 10:1 a 4:1 pri oboch metódach. Druhou metódou v rámci experimentálnej časti bola skúška ťahom realizovaná na prístroji Inova – hydraulický pulzátor, a teda bola optimalizovaná metodika pre štúdium fyzikálneho i chemicky sieťovaného hydrogélu. U agarózových gélov s rastúcou koncentráciou narastala aj adhézna sila a práca. Pri PVA géloch bola adhézna práca vyššia, avšak adhézna sila ostávala približne rovnaká ako u agarózových gélov.

ABSTRACT

This Bachelor's thesis deals with study of adhesion of hydrogels materials to the surface. Three biopolymers were selected for this purpose, one of which is physically cross-linked (agarose) and two are chemically cross-linked (based on sodium alginate cross-linked with Ca^{2+} and polyvinyl alcohol cross-linked with borax). In the experimental part of the work, adhesion was first examined by a visual method on an inclined plane. The tilt was at different angles (30° , 45° , 90°) where it was observed whether the hydrogel was able to attach to a solid surface or slip down. The agarose was examined in different concentrations from 0.5 wt% to 4 wt% in both methods. Also, the alginate gel was examined at various concentrations with two different cross-linked agent. However, alginate was only used in the visual method because of its inhomogeneity. In contrast, the PVA gel was examined at 10:1 and 4:1 ratios for the both methods. The second method in the experimental part was the tensile test carried out on the Inova apparatus – hydraulic pulsator, and thus the methodology for the study of physical and chemically cross-linked hydrogels was optimized. With increasing concentration of agarose gels, adhesion strength and work increased as well. For PVA gels, the adhesion work was higher, but the adhesive strength remained approximately the same as for the agarose gels.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

Adhézia, hydrogély, agaróza, alginát sodný, PVA, skúška ťahom, AFM, reológia

KEY WORDS

Adhesion, hydrogels, agarose, sodium alginate, PVA, tensile test, AFM, rheology

ŽIBEKOVÁ, Lucia. *Adheze (hydro)gelových materiálov k povrchu – fyzikálně-chemický popis a biologické konsekvence*. Brno, 2019. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Michal Kalina.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som bakalársku prácu vypracovala samostatne a že všetky použité literárne zdroje som použila správne a úplne citovala. Bakalárska práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho bakalárskej práce a dekana FCH VUT.

.....
Lucia Žibeková

POĎAKOVANIE

Chcela by som poďakovať vedúcemu mojej bakalárskej práce Ing. Michalovi Kalinovi Ph.D., za jeho čas v podobe konzultácií, ochotu, odborné vedenie práce a predovšetkým za jeho trpezlivosť. Tiež by som sa chcela poďakovať Ing. Jakubovi Roupecovi Ph.D., za jeho pomoc pri meraniach na trhačke. Ďakujem patri aj Fakulte chemickej a Fakulte strojného inžinierstva za vytvorenie pracovných podmienok a možnosť realizovať túto prácu. V neposlednom rade chcem poďakovať svojej rodine a priateľom za podporu, ktorú mi dávali pri písaní bakalárskej práce.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČASŤ.....	8
2.1	Adhézia.....	8
2.1.1	Adhézia polymérov	8
2.1.2	Adhézne vlastnosti polymérnych gélov	9
2.1.3	Meranie adhézie	9
2.1.4	Kontaktná sila a doba kontaktu	10
2.1.5	Rýchlosť separácie	10
2.1.6	Režimy zlyhania	10
2.2	Gélové systémy.....	11
2.2.1	Vznik gélov	11
2.2.2	Delenie gélov.....	12
2.3	Hydrogély	12
2.3.1	Syntéza hydrogéllov	12
2.3.2	Delenie hydrogéllov	13
2.3.3	Opuch a elasticita hydrogéllov	14
2.3.4	Nehomogenosť hydrogéllov	14
2.3.5	Mechanické vlastnosti hydrogéllov	14
2.3.6	Využitie hydrogéllov	15
2.4	Materiály vhodné pre prípravu hydrogéllov	16
2.4.1	Agaróza	16
2.4.2	Alginát sodný	17
2.4.3	Polyvinylalkohol	18
2.5	Metódy štúdia adhézie hydrogéllov	19
2.5.1	Mechanická trhačka - Inova	19
2.5.2	Mikroskopia atómových síl - AFM.....	21
2.5.3	Reológia	24
3	SÚČASNÝ STAV RIEŠENEJ PROBLEMATIKY	26
4	EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	28
4.1	Použitie chemikálie.....	28
4.2	Použitie laboratórne vybavenie a prístroje	28
4.3	Príprava vzoriek.....	28

4.3.1	Agarózové hydrogély	28
4.3.2	Alginátové hydrogély	28
4.3.3	PVA hydrogély	28
4.4	Jednoduché vizuálne adhézne testy	29
4.5	Optimalizácia mechanickej trhačky pre štúdium adhézie gélov	29
5	DISKUSIA A VÝSLEDKY	31
5.1	Stanovenie adhézie jednoduchými vizuálnymi testami	31
5.2	Stanovenie adhézie pomocou skúšky ťahom na prístroji Inova	33
5.2.1	Adhézne vlastnosti agarózového hydrogélu	34
5.2.2	Adhézne vlastnosti PVA hydrogélu	36
5.2.3	Porovnanie adhézných vlastností fyzikálne a chemicky sieťovaných hydrogélom	38
6	ZÁVER	40
7	ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV	41
8	ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV	45
8.1	Zoznam použitých skratiek	45
8.2	Zoznam použitých symbolov	46

1 ÚVOD

Bakalárska práca sa zaoberá štúdiom adhézie hydrogélových materiálov k povrchu. Hydrogély sú dvoj alebo viackomponentné systémy pozostávajúce z trojrozmernej siete polymérnych reťazcov a vody, ktorá vyplňa priestor medzi makromolekulami. V posledných rokoch nachádzajú uplatnenie v rôznych oblastiach napr. medicína, potravinárstvo. Aby bolo možné ich naplno využívať je potrebné vedieť charakterizovať ich vlastnosti a chovanie pri rôznych podmienkach. Adhézia je proces pripevnenia látky na povrch inej látky a je to vlastnosť, ktorá nie je ešte úplne pri hydrogéloch prebádaná. Preto je táto práca zameraná práve na štúdium adhézie fyzikálne a chemicky sieťovaných hydrogélom k rôznym povrchom. Ako fyzikálne sieťovaný hydrogél bola vybraná agaróza a chemicky sieťované hydrogély boli na báze alginátu sodného s Ca^{2+} iónmi a na báze PVA s boraxom. V tejto bakalárskej práci bude k stanoveniu adhézie slúžiť hlavne skúška ťahom na príslušnom prístroji Inova – hydraulický pulzátor, ale na približné predstavenie si adhézne sily nám postačila jednoduchá vizuálna skúška, ktorá prebiehala na naklonenej rovine. Jednou z alternatív sú reologické merania, ktoré majú podobný princíp ako skúšky ťahom.

2 TEORETICKÁ ČASŤ

2.1 Adhézia

Adhézia je proces pripevnenia látky na povrch inej látky. Nazýva sa tiež príľnavosť. Príľnavosť vyžaduje energiu, ktorá môže pochádzať z chemických alebo fyzikálnych väzieb [1]. Môže sa merať z hľadiska adhézie v J/m^2 , vtedy je to energia potrebná na oddelenie 1 m^2 spojených materiálov. Taktiež sa môže merať ako kôra v N/m , čo je sila potrebná na vytiahnutie pásu materiálu, ktorý je široký 1 meter. Obidva spôsoby sú totožné a teda 1 J/m^2 sa rovná 1 N/m [2].

Adhézia čiastočne súvisí tiež s povrchovou energiou a povrchovým napätím materiálu. Zvýšenie povrchovej energie nemusí nutne zlepšiť adhéziu, to znamená, že energia potrebná na oddelenie polyméru od povrchu nie je priamo úmerná povrchovému napätiu. Typická povrchová energia polyméru je okolo 40 mN/m , zatiaľ čo typické hodnoty odlupovania sú v rozmedzí od 20 do 1000 N/m . Tým pádom sú adhézne sily takmer 100x a veľmi často až 10000x silnejšie. Preto povrchové napätie zohráva len malú úlohu pri adhézii najmä pri jej iniciácii [2].

Existuje veľa druhov síl, ktoré sa môžu vyskytnúť, keď povrchy prídu do blízkeho kontaktu [2]:

- Mechanická adhézia – príľnavý polymér (adhezívum) prúdi do pórov substrátu. Ak sa kvapalina vytvrdzuje, ako je to v prípade štrukturálneho adhezíva, vytvorí sa silné spojenie medzi substrátom a príľnavým polymérom.
- Nešpecifické alebo disperzne adhézie – disperzívna adhézia je spôsobená nešpecifickými Van der Waalsovými silami, ktoré sú prítomné vo všetkých materiáloch. Tieto sily pochádzajú z indukovaných dipólových interakcií medzi nenabitými atómami a molekulami. Sú hlavnou príčinou súdržnosti kondenzovanej látky.
- Elektrostatická adhézia – je založená na vytvorení elektrickej dvojvrstvy, kedy dva materiály prichádzajú do kontaktu a vymieňajú si elektróny. To vytvára elektrostatickú alebo Coulombovu silu medzi dvoma materiálmi.
- Špecifická adhézia – nastáva, keď atómy alebo molekuly dvoch príľnutých povrchov vytvárajú špecifické väzby napr. vodíkové väzby.
- Chemická adhézia – je špeciálnym prípadom špecifickej adhézie. Atómy alebo molekuly dvoch adhezívnych materiálov tvoria chemické väzby, ktoré môžu mať iónový alebo kovalentný charakter. Toto je najsilnejšia forma adhézie.
- Difúzna adhézia – je prípad, kedy sa materiály spoja na kĺbe difúziou. Stáva sa to vtedy, keď sú oba polymérne materiály navzájom rozpustné a dostatočne mobilné na interdifúziu.

2.1.1 Adhézia polymérov

Adhézna väzba je vytvorená v dvoch fázach. Prvá fáza zahŕňa pohyb molekúl polyméru smerom k pevnej ploche a ich orientáciu na ňu. Tento proces býva podporovaný zvýšením teploty a tlaku, ako aj prechodom jednej z fáz do kvapalného skupenstva. Druhá fáza zahŕňa priamu interakciu polyméru a pevného povrchu. Kovalentné väzby prevažujú pri

vzdialenostiach polyméru a povrchu menších ako 0,5 nm. Iónové a Van der Waalsove sily sa vyskytujú pri vzdialenostiach od 1 do 100 nm. Interatómová interakcia kontaktných fáz dokončuje adhéziu a zodpovedá minimálnej medzifázovej energii [3].

2.1.2 Adhézne vlastnosti polymérnych gélov

Keď sa nezosieťovaný alebo ľahko zosieťovaný polymér uvedie do styku s povrchom iného materiálu pri teplote nad teplotou jeho skleneného prechodu, tak sa vo väčšine prípadov vytvára väzba merateľnej sily. Priľnavosť polyméru k substrátu je vysoko ovplyvnená viskoelasticitou polyméru ako aj povrchovým a medzifázovým napätím polyméru a substrátu. Polymérne adhezíva musia kombinovať kvapalné charakteristiky, aby vytvorili dobrý molekulárny kontakt za aplikovaného tlaku a tuhé vlastnosti, aby dokázali odolávať. Túto kombináciu vlastností zvyčajne vyžaduje polymér s vysokou molekulovou hmotnosťou na vytvorenie základnej štruktúry adhezíva a frakcia s nízkou molekulovou hmotnosťou, ktorá podporuje prietok a deformáciu [4].

Spoločným kritériom pre materiál s dobrými adhéznymi vlastnosťami je elastický modul menší ako 10^5 Pa. Toto kritérium sa nazýva Dahlquistovo. Materiály s elastickými modulmi, ktoré prekračujú Dahlquistovo kritérium, majú slabú adhéziu charakteristiku kvôli neschopnosti rozptýliť energiu prostredníctvom viskózných príspevkov alebo kvôli deformáciám. Avšak nie všetky polymérne gély, ktoré vyhovujú Dahlquistovmu kritériu sú dobré adhezíva. Veľa hydrogélom má nízku rovnovážnu moduláciu, ale má zanedbateľné viskózne moduly [4].

Tvorba adhézných väzieb vyžaduje dostatočne vysokú pohyblivosť segmentov, aby sa dosiahol kontakt pri molekulárnych rozmeroch medzi adhezívom a pevným substrátom počas krátkej doby kontaktu. Počas separačnej fázy musí byť adhezívum schopné prispôbiť sa veľkej deformácii, aby sa uskladnilo a rozptýlilo veľké množstvo energie pred vznikom zlomeniny. Keď sa povrch dostane do kontaktu s gélom, spočiatku sú tam len malé kontaktné zóny, kde polymér navlhčí povrch. Počet a veľkosť kontaktov sa zvyšuje s kontaktnou dobou a kontaktnou silou zmáčania povrchu a deformácie polyméru na prispôbenie drsnosti povrchu. Kontakt je dôležitý pri určovaní pevnosti adhézneho spoja [4].

2.1.3 Meranie adhézie

Adhézia medzi mäkkými polymérnymi materiálmi a substrátom sa meria dvoma spôsobmi: test odlupovaním (peel test) alebo test sondou (probe test) [4].

Odlupovanie sa vykonáva odlievaním a/alebo vytvrdzovaním polymérnej fólie na substráte. Keď je polymér vytvrdený, fólia na jednom okraji je uchopená mechanickým ťahacím zariadením a následne je odlúpnutá zo substrátu konštantnou rýchlosťou pri konštantnom uhle (zväčša 90°). Počas tohto testu sa zaznamená sila potrebná na odlúpnutie polyméru zo substrátu. Ďalej sa môže zaznamenať maximálna sila, ktorá sa potom môže porovnať s maximálnou silou získanou pre iné polymérne materiály. Celková odlupovacia energia môže byť tiež vypočítaná integráciou krivky sily voči posunu [4].

Pri typickej skúške adhézie polymérových gélov sa stužená sonda uvedie do kontaktu s polymérnym gélovým filmom pri danej rýchlosti. Po skončení kontaktu medzi gélom a sondou sa stanovuje udržiavacia doba, pri ktorej sa na gél nanáša konštantná sila za daného časového obdobia. Sonda a gélová fólia sa potom oddelia konštantnou rýchlosťou meranej sily požadovanej pre oddelenie. Energia adhézie alebo práca adhézie sa potom určí z integrálu výsledného napätia v porovnaní s deformačnou krivkou. Ďalej sa môže z krivky zistiť aj maximálna adhézia. Kritické premenné, ktoré majú vplyv na nameranú energiu adhézie sú kontaktná sila, kontaktná doba a rýchlosť oddelenia. Celkový tvar krivky sily proti vzdialenosti je určený viskoelastickými a molekulárnymi vlastnosťami gélu, ako aj mikroskopickými oddeľovacími mechanizmami [4].

2.1.4 Kontaktná sila a doba kontaktu

Pri polymérnych géloch je adhézia vo veľkej miere daná dvoma faktormi. Prvým je schopnosť materiálu dosiahnuť kontakt so substrátom. Ak je materiál vytvrdený, na substráte je potom tesný kontakt určený schopnosťou nevytvrdeného materiálu navlhčiť povrch substrátu. Ak sa gél dostane do styku so substrátom po vytvrdnutí ovplyvňuje kontakt medzi gélom a substrátom kontaktná sila, kontaktný čas a reológia gélu. Vo všeobecnosti sa zvyšuje kontaktná sila a výsledkom je lepší kontakt a tým lepšia adhézia. Získaný kontakt medzi gélom a substrátom výrazne určuje pevnosť adhézneho spoja. Druhým je schopnosť materiálu rozptýliť energiu, čo priamo súvisí s jeho viskoelastickými vlastnosťami. Pri ľahko zosieťovaných polymérnych géloch sa adhézna energia zvyšuje s prítlačnou silou pri dodržaní konštantnej doby kontaktu pre nízke až stredné prítlačné sily. Kontaktná sila má výrazný vplyv na tvar sily oproti krivke posunu. Ak sa zvyšuje kontaktná sila, zvyšuje sa aj maximálna adhézivná sila a deformácia [4].

Kontakt medzi gélom a substrátom tiež ovplyvňuje kontaktná doba. Ak sa udržiava kontaktná sila konštantná, zvyšuje sa kontaktná doba, čo môže viesť k lepšej adhézii. Korelácia medzi kontaktnou dobou a pevnosťou adhéziva závisí od reológie polymérneho gélu. Gély s nižším modulom majú lepšiu schopnosť uvoľniť sa pri pôsobiacej sile a prispôbiť sa substrátu, čo vedie k lepšiemu kontaktu. Gélom s vyšším modulom trvá relaxácia oveľa dlhšie a nemusia byť schopné sa úplne prispôbiť substrátu z dôvodu sieťových obmedzení. Neschopnosť prispôbiť sa substrátu má za následok horší kontakt a tým aj nižšiu adhéznú energiu [4].

2.1.5 Rýchlosť separácie

Rýchlosť separácie je dôležitá pri polymérnych géloch, pretože mení časový rozsah deformácie polyméru. Je to založené na reologickom správaní polymérneho gélu, zmenách v časovom meradle deformácie a výsledkom je výrazne odlišné viskoelastické správanie, ktoré vedie k ovplyvneniu adhézneho správania. Pre ľahko zosieťované polymérne gély sa zvyšuje adhézna energia a maximálna adhézna sila so zvyšujúcou sa separačnou rýchlosťou [4].

2.1.6 Režimy zlyhania

Existujú dva hlavné mechanizmy zlyhania pre aplikácie adhezív a to: adhézna separácia a kohézne zlyhanie [4].

Adhézna separácia

Adhézna separácia mäkkých polymérnych gélov ($G' < 10^5$ Pa) je všeobecne charakterizovaná tvorbou fibrilárnych štruktúr počas separácie. Mierny stupeň vetvenia a zosieťovania je výhodný pre stabilitu fibríl, ale nadmerné zosieťovanie môže viesť k predčasnemu zlyhaniu fibríl, čím sa znižuje adhézna energia. U polymérneho gélu je vidieť, že materiál je rozdelený na oddelené vlákna alebo fibrily, ktoré sú ukotvené v spodnom substráte a na pohyblivom povrchu sondy. Tieto fibrily sa čoraz viac napínajú, keď sa sonda zdvihne z gélu. Mikroskopické mechanizmy adhézivnej separácie sa delia na 4 časti [4]:

- Homogénna deformácia – napätie je distribuované v celom materiáli.
- Kavitácia – nastáva pri ďalšej deformácii spolu s malými vzduchovými dutinami v blízkosti povrchu sondy.
- Rýchly bočný rast dutín – vzduchové dutiny rastú
- Fibrilácia – vytvoria sa fibrily. V tomto bode deformácie napätie už nie je podopreté celým objemom materiálu.

Kohézne zlyhanie

Kohézne zlyhanie sa pozoruje, keď sa trhlina šíri vo veľkom množstve polymérnym materiálom. Vo väčšine prípadov sú povrchy adherentov (substrát, sonda) pokryté polymérnym materiálom po oddelení. Trhlina môže vzniknúť a šíriť sa v blízkosti stredu polyméru alebo v blízkosti rozhrania. Pre materiál, ktorý vykazuje kohézne zlyhanie, nameraná sila počas separácie rýchlo dosiahne maximum a potom postupne klesá na nulu. Proces rušenia väzieb sa riadi viskóznym charakterom polyméru a nastáva, keď vzduch vstupuje do stredu vrstvy tekutiny, inak povedané, keď sa šíria trhliny [4].

2.2 Gélové systémy

Gélové systémy sú to disperzné systémy, ktoré vytvárajú súvislú štruktúru prestupujúcu celým disperzným prostredím. Disperzné častice sa nepohybujú nezávisle v disperznom prostredí ale pomocou síl, ktoré na nich pôsobia. Tieto sily môžu byť chemickej alebo fyzikálnej podstaty. Gély sú koloidné disperzie pevných látok v kvapalinách. U týchto systémov dochádza za určitých podmienok k prepojeniu disperzného podielu do trojrozmernej siete gélu, čo možno označiť ako schopnosť tvoriť gély. [5].

2.2.1 Vznik gélov

Proces vzniku gélu sa nazýva gelácia. Samotný gél vzniká z lineárneho polyméru alebo z jeho roztoku. Gelácia je ovplyvnená rôznymi podmienkami. Pre geláciu roztokov vysokomolekulárnych látok sú to teplota, koncentrácia, pH a tvar daných častíc [6].

Zvýšenie teploty zvyčajne bráni gelácii, pretože narastá intenzita tepelného pohybu jednotlivých častí systému a dochádza tak k poklesu množstva väzieb medzi molekulami. Naopak zníženie teploty podporuje geláciu. Avšak u niektorých látok práve zvýšením teploty dochádza k chemickým zmenám potrebným pre vznik gélu [6].

Pri zvýšení koncentrácie dochádza k častejším zrážkam makromolekúl a tým i k vzrastu počtu väzieb medzi nimi. Pri amfoterných vysokomolekulárnych látkach dochádza

ku gelácii pri hodnote pH odpovedajúcej izoelektrickému bodu pI. Medzi takéto látky radíme napríklad bielkoviny [6].

2.2.2 Delenie gélov

Ako už bolo spomenuté gély sú disperzie tuhých látok v kvapaline. Klasifikujeme ich podľa viacerých kritérií. Na základe adhézných síl, ktoré udržujú sieťovú štruktúru gélu, rozlišujeme gély *fyzikálne* (slabé neväzbové interakcie) alebo *chemicky* sieťované (kovalentnými väzbami). Podľa toho či obsahujú, alebo neobsahujú rozpúšťadlo, rozlišujeme *lyogély* a *xerogély*. Vysušením lyogélu vzniká xerogél, ktorý je v určitých prípadoch schopný prijímať disperzné prostredie, a teda vrátiť sa do pôvodného stavu. Na základe toho delíme gély na *reverzibilné* (vratné) a *ireverzibilné* (nevratné). Reverzibilné gély môžu vznikáť geláciou roztoku vysokomolekulárnych látok alebo napučaním xerogélu. Chovajú sa ako elastický gél, pretože sú schopné pohlcovať kvapalinu a zväčšovať svoj objem a taktiež sa zmršťovať do kompaktného xerogélu. Ireverzibilné gély majú vo vysušenom stave približne rovnaký objem ako pôvodné lyogély. Pri kontakte s prostredím sú schopné sorbovať určité množstvo kvapaliny, ale už sa nikdy nevrátia späť do pôvodného stavu. Vznikajú geláciou lyofóbnych solov. Podľa chemického zloženia ich môžeme rozdeliť na *organické* a *anorganické*. Dôležité rozdelenie je podľa charakteru disperzného prostredia a to na *organogély*, kedy disperzné prostredie tvorí organická kvapalina a na *hydrogély*, kedy disperzné prostredie tvorí voda [6].

2.3 Hydrogély

Hydrogély sú dvoj alebo viackomponentné systémy pozostávajúce z trojrozsomernej siete polymérnych reťazcov a vody, ktorá vyplní priestor medzi makromolekulami. V závislosti od vlastností použitých polymérov ako aj od povahy a hustoty sieťových spojov môžu tieto štruktúry obsahovať rôzne množstvá vody. V napučanom stave je hmotnostný podiel vody v hydrogéle oveľa vyšší ako hmotnostný podiel polyméru [7]. Tento vysoký obsah vody môže byť až 98 hm.%. Hydrogély sú najčastejšie tvorené sieťovanými hydrofilnými polymérmi [9].

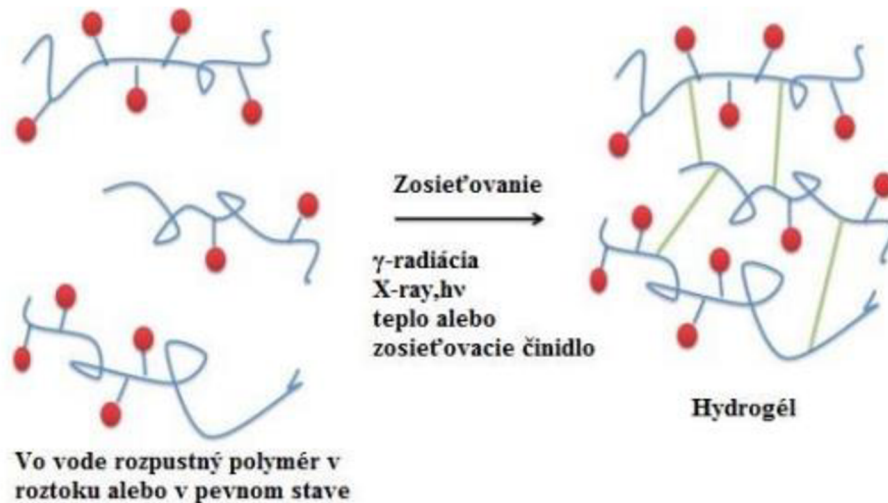
Hydrofilné gély sú také, v ktorých sa vyskytujú siete polymérnych reťazcov, pre ktoré je voda disperzné prostredie. Majú istú mieru pružnosti veľmi podobnú prírodným tkanivám vzhľadom k ich veľkým objemom vody. Schopnosť hydrogélom absorbovať vodu vychádza z hydrofilných funkčných skupín naviazaných na polymérnu kostru, zatiaľ čo ich odolnosť proti rozpusteniu vzniká v priečných väzbách medzi reťazcami siete [10].

Hydrogély reagujú na fyzikálne a chemické stimuly. Medzi fyzikálne patrí teplota, tlak, svetlo, elektrické a magnetické pole. Medzi chemické radíme pH, iónovú silu a rozpúšťadlá [7].

2.3.1 Syntéza hydrogélom

Hydrogély môžu byť syntetizované v jednostupňových postupoch ako je polymerizácia a paralelné vytváranie priečných väzieb medzi multifunkčnými monomérmi alebo vo viacstupňových postupoch, ktoré zahŕňajú syntézu polymérnych molekúl s reaktívnymi

skupinami a ich následné zosieťovanie, prípadne aj reakciou polymérov s vhodnými sieťovacími činidlami [7].



Obrázok 1: Syntéza hydrogélů zosieťovaním vo vode rozpustných polymérov [7]

2.3.2 Delenie hydrogélů

Podľa zdroja:

- Prírodné – hydrogély vytvorené z prírodných polymérov [8].
- Syntetické – hydrogély vytvorené zo syntetických polymérov. Majú dlhšiu životnosť, vysokú kapacitu absorpcie vody a vysokú pevnosť gélu [7],[8]

Podľa polymérneho zloženia:

- Homopolymérne hydrogély – vzťahujú sa na polymérnu sieť odvodenú od jedného druhu monoméru. Môžu mať zosieťovanú kostrovú štruktúru v závislosti od povahy monoméru a polymerizačnej techniky. Používajú sa v systéme na dodávanie liekov a pri kontaktných šošovkách.
- Kopolymérne hydrogély – sú vytvorené z dvoch alebo viacerých rôznych monomérov a aspoň jednou hydrofilnou zložkou usporiadanou v náhodnom, blokovom alebo striedavom usporiadaní pozdĺž reťazca polymérnej siete.
- Inter penetračne siete hydrogélů (IPN) – sú vytvorené z dvoch nezávislých zosieťovaných syntetických a/alebo prírodných polymérnych zložiek obsiahnutých v sieťovej forme. Existuje aj semi-IPN (Semi-inter penetračná sieť), tam je jednou zložkou zosieťovaný polymér a druhou zložkou nezosieťovaný polymér [7].

Podľa iónových nábojů

- Katiónové (napr. na báze chitosanu)
- Aniónové (alginát sodný)
- Neutrálne (agaróza) [8]

Podľa typu zosieťovania

- Fyzikálne sieťovanie je postup tvorený slabými fyzikálnymi väzbami. Najčastejšie sú to vodíkové mostíky, Van der Waalsove sily alebo hydrofóbne interakcie.

Prostredníctvom týchto slabých neväzbových interakcií sa makromolekulárne reťazce spájajú v uzlových bodoch. Rozlišujeme silno a slabo viazané gély podľa intenzity a štruktúry fyzikálnej siete. Silne viazané gély sú podobné chemicky sieťovaným géloom, sú pružné a spájajú sa v uzlových bodoch pevne. Slabo viazané gély sú elastické len pri nízkych hodnotách mechanického napätia. Fyzikálne sieťované gély môžu byť syntetizované iónovými interakciami, formovaním do tzv. kryštalických domén, hydrofóbnymi interakciami polysacharidov, stereokomplexnou formáciou, proteínovými interakciami alebo vodíkovými mostíkmi [9].

- Chemické sieťovanie je postup, ktorým sa tvoria stabilnejšie hydrogély s lepšimi mechanickými vlastnosťami. Toto sieťovanie môže byť dosiahnuté rôznymi spôsobmi, najčastejšie však kovalentnými spojmi. Chemicky sieťované gély môžu byť získané radikálovou polymerizáciou monomérov s nízkou molekulovou hmotnosťou v prítomnosti zosieťovacích činidiel. Taktiež môžu byť získané radikálovou polymerizáciou vo vode rozpustných polymérov derivatizovaných polymerizovateľnými skupinami. Ďalšou možnosťou je zosieťovanie chemickou reakciou komplementárnych skupín a chemické sieťovanie pomocou adičných reakcií [9],[10].
- Biochemické sieťovanie – využívajú sa enzýmy alebo aminokyseliny na tvorbu gélu [8].

2.3.3 Opuch a elasticita hydrogélv

Rovnovážny stupeň napučievania a modul pružnosti závisí na zosieťovanom a hustom náboji polymérnej siete ako aj na koncentrácii zosieťovaného polyméru [11]. Rovnovážny stav napučaných hydrogélv v kvapaline je určený dvoma spätnými silami. Termodynamickou silou, ktorá je pri vzniku opuchu a silou uloženou v napnutých polymérnych reťazcoch, ktoré bránia opuchu [12].

2.3.4 Nehomogénnosť hydrogélv

Neideálnym znakom hydrogélv je priestorová gélová nehomogenita. Na rozdiel od ideálnych gélov s homogénnou distribúciou krížových väzieb, hydrogély vždy vykazujú nehomogénne rozloženie hustoty zosieťovania. Priestorová nehomogenita je nežiadúca, pretože výrazne znižuje optickú jasnosť a pevnosť hydrogélv. Gélová nehomogenita je úzko spojená s kolísaním priestorovej koncentrácie, metódou rozptylu ako je rozptyl svetla, malý uhol rozptylu RTG lúčv a malý uhol rozptylu neutrónv používaných na vyšetrenie priestorovej nehomogénnosti. Prejavuje sa porovnávaním intenzity rozptylu z gélu a z polovýrobného roztoku toho istého polyméru v rovnakej koncentrácii. Intenzita rozptylu z gélov je vždy väčšia ako intenzita rozptylu z polyméru. Počiatočná koncentrácia monoméru použitá v prípravkoch gélu ovplyvňuje intenzitu rozptylu. Priestorová nehomogenita sa zvyšuje s hustotou zosieťovaného gélu a znižuje sa s ionizačným stupňom gélu [11].

2.3.5 Mechanické vlastnosti hydrogélv

Mechanické vlastnosti sa môžu meniť v závislosti od materiálu. Je možné získať gél s vyššou tuhosťou, ktorý zvyšuje stupeň zosieťovania alebo ho znižuje zahrievaním

materiálu. Zmeny v mechanických vlastnostiach závisia na veľkom počte premenných a príčin. To znamená, že analýzy sa musia robiť podľa materiálu, podmienok a cieľov štúdie [13].

Pórovitosť:

Pórovitosť je morfológický znak materiálu, ktorý možno jednoducho definovať ako prítomnosť prázdnej dutiny vo vnútri objemu [13].

Póry sa tvoria v hydrogélach fázovou separáciou počas syntézy alebo môžu existovať ako menšie póry v rámci siete. Priemerná veľkosť pórov, distribúcia veľkosti pórov a prepojenia pórov sú dôležitými faktormi hydrogélovej matrice. Na meranie veľkosti pórov sa používajú označené molekulové sondy s rozsahom molekulových hmotností alebo veľkostí molekúl [13].

Rozdelenie veľkosti pórov je ovplyvnené tromi faktormi:

- Koncentráciou chemicky priečných väzieb polymérnych prameňov – táto koncentrácia je určená počiatočným pomerom sieťovacieho činidla k monoméru.
- Koncentrácia fyzikálnych spletení polymérnych prameňov – táto koncentrácia je určená počiatočnou koncentráciou všetkých polymerizovateľných monomérov vo vodnom roztoku.
- Čistý náboj polyelektrolytového hydrogél – tento náboj je určený počiatočnou koncentráciou kationového a/alebo aniónového monoméru [13].

Pórovitá štruktúra hydrogél je ovplyvnená aj vlastnosťami okolitého roztoku, najmä rozpustenými iónovými rozpúšťadlami a rozpustenými nenabitými látkami, ktoré nerovnomerne rozdeľujú gélovú fázu a fázu roztoku [13].

Viskoelasticita:

Veľa reálnych látok svojimi vlastnosťami pripomína čiastočne tuhé elastické teleso, ale aj viskóznou kvapalinu. Nejedná sa o ideálne látky, preto pre ne neplatí Newtonov zákon. Tieto látky sa označujú ako viskoelastické. Jedná sa hlavne o polyméry, ktorých chovanie je silne závislé na teplote. Viskoelastická povaha zohráva dôležitú úlohu pri adhéziivných vlastnostiach gélov. Newtonovské kvapaliny sú zlé adhéziivá, pretože pretekajú pod trvalými silami ako je gravitácia a nezostanú na mieste. Vyžaduje veľa práce odlupovanie dvoch povrchov držaných spolu viskóznou Newtonovskou kvapalinou kvôli vysokému vnútornému treniu, ktoré rozptýli energiu v priebehu toku kvapaliny. Na druhej strane extrémne tuhé elastické kaučuky, majú tendenciu rýchlo sa oddeliť od povrchu, pretože sa nemôžu deformovať a nemajú vysoké vnútorné trenie, ktoré rozptýli energiu. Mäkké polymérové gély môžu mať vynikajúce adhézne vlastnosti vďaka elastickým aj viskóznym vlastnostiam. Pri géloch nedochádza k prietoku alebo tečeniu pri malých námahách, takže ostane tam, kde sa aplikuje. Avšak podlieha deformácii, pri odlúpnutí od povrchu [4].

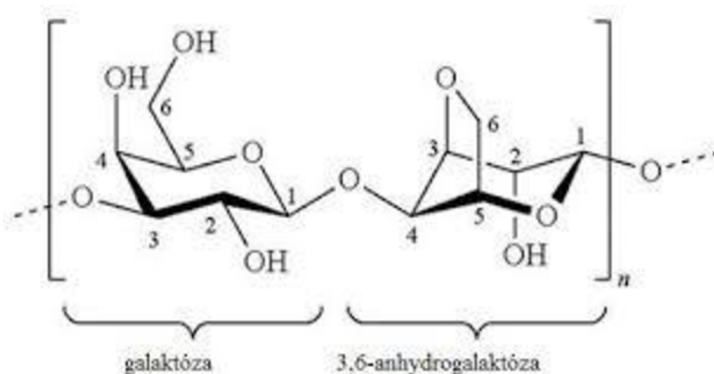
2.3.6 Využitie hydrogél

Hydrogély sú často používané v oblasti elektroforézy, chromatografie, proteomiky, bioseparácií, tkanivového inžinierstva a sú dobré známe v potravinách a medicíne. Zaujímavé sú tiež v oblasti kontrolovaného uvoľňovania liečiv [13].

2.4 Materiály vhodné pre prípravu hydrogélů

2.4.1 Agaróza

Agar sa získava z morskej červenej riasy rodu *Rhodophyta*. Má dve hlavné súčasti agarózu a agaropektín. Agaróza je lineárny, neutrálny polysacharid, obsahujúci na každých deväť zvyškov D-galaktózy jeden zvyšok L-galaktózy s esterovo viazanou kyselinou sírovou na uhlíku C6. D-galaktózové jednotky sú viazané 1→3 glykozidovými väzbami a L-galaktózové jednotky sú spojené so štvrtým uhlíkom zvyšku D-galaktózy. Je to gelová frakcia agaru a tvorí striedavo sa opakujúce β-D-galaktopyranozilové a 3,6-anhydro-α-L-galaktopyranozilové skupiny. Agaropektín má podobnú štruktúru, ale obsahuje 5–10 % síranových esterov a iné zvyšky [14],[16].



Obrázok 2: Štruktúrny vzorec agarózy [15]

Agaróza je rozpustná vo vode za zvýšenej teploty. Obmedzená rozpustnosť agarózy podľa teploty sa využíva pri príprave termoreverzibilných gélov. Neutrálny termoreverzibilný gél obsahuje hrubé zväzky agarózových reťazcov, ktoré sú vzájomne pospájané vodíkovými väzbami. Tvorí ju stále sa opakujúce monomérne jednotky agarobiózy [16].

Agaróza je schopná prijať veľké množstvo vody, čo je spôsobené dutinou, ktorú vytvára trojrozmerná štruktúra závitnice s trojnásobne zalomenou osou. Skupiny týchto reťazcov môžu vytvárať aj dvojité závitnice, vďaka ktorej vzniká stabilný gél, ktorý môžeme uchovávať až po dobu jedného roka [17].

Výhody agarózy sú že je netoxická, nereaktívna a ľahko sa pripravuje. Naproti tomu nevýhodou je, že je to prírodný produkt, a preto sa jednotlivé šarže od rovnakého výrobcu môžu líšiť a teda môžu poskytovať rozdielne výsledky [18]. Zaujímavou vlastnosťou agarózy je tzv. pamäť gélu, ktorá sa prejavuje pri zahrievaní agarózy vo vode na teplotu 85 °C, kedy získame roztok, ktorý sa ochladením na teplotu okolo 40 °C mení na gél. Ak by sme tento proces zopakovali, teploty by sa líšili. To je spôsobené štruktúrou agarózy, konkrétne vodíkovými mostíkmi [19].

Agaróza je teda rozpustná len za zvýšenej teploty 85–95 °C. Táto teplota sa nazýva teplota stekutenia. Pri chladení vodného roztoku dochádza k postupnému vytvoreniu trojrozmernej gélovej formy, a teda k jej gelácii, ktorá prebieha pri teplote 35–42 °C. Pripravený agarózový gél je potom stabilný v gélovej forme podľa typu použitej agarózy až do 90 °C [18].

Využitie agarózy

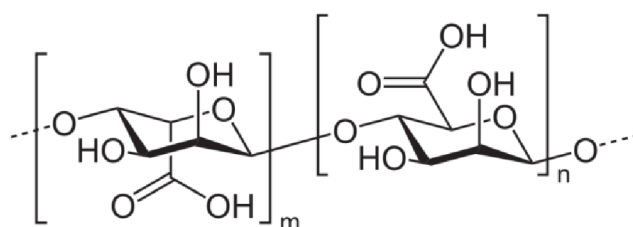
Vzhľadom k výborným termickým vlastnostiam sa agaróza využíva v analytickej chémii, biomedicínskych aplikáciach, biochémií a potravinárskom priemysle a nezaostáva ani v oblastiach farmácie, mikrobiologického priemyslu a fyzikálnej chémie [20].

Hlavným využitím agarózového gélu je elektroforetická separácia, ide hlavne o elektroforézu nukleových kyselín na báze agarózového gélu. Vďaka svojej veľkosti pórov a dobrej pevnosti gélu ju možno využiť ako antikonvenčné médium pre elektroforézu DNA veľkých bielkovinových molekúl [19].

Potravinársky priemysel využíva agarózu najmä ako zahusťovadlo do rôznych dezertov, mrazeného pečiva, pudingov, želé. V prípade farmácie a mikrobiológie sú agarózové gély využívané ako živné média. Agarózu je tiež možné využiť ako scaffold v tkanivovom inžinierstve [21].

2.4.2 Alginát sodný

Alginát je aniónový polymér získaný z hnedých morských rias rodu *Phaeophyceae*, ale taktiež môže byť vyrobený z baktérií *Azobacter* a *Pseudomonas*. Bakteriálna biosyntéza poskytuje alginát s prispôbenými vlastnosťami a s viac definovanými chemickými štruktúrami [22]. Alginát je polysacharid, ktorý patrí medzi lineárne kopolyméry. Je tvorený β -D mannurovými a α -L-guluronovými zvyškami nepravidelne usporiadanými pozdĺž lineárneho reťazca. Tento vzor obsahuje tri druhy polymérnych segmentov: jeden je zložený prevažne z jednotiek kyseliny D-mannurovej, druhý prevažne z jednotiek kyseliny L-guluronovej a tretí pozostáva striedavo zo zložiek kyseliny D-mannurovej a L-guluronovej. Tieto jednotky sú spojené β -1,4-glykozidickou väzbou. Štruktúrny vzorec je na Obrázku 3[23].



Obrázok 3: Štruktúrny vzorec alginátového polyméru

Je použiteľný pre mnohé biomedicínske aplikácie kvôli jeho biokompatibilite, nízkej toxicite, nízkym nákladom a miernej gelácii s pridaním dvojmocných kationov napr. Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} [22]. Doručenie kationov do roztoku alginátu sa často uskutočňuje pomocou emulgačnej metódy, čo vedie k výrobe alginátovej perličky. Toto sa zvyčajne nazýva vnútorná gelácia. Naproti tomu alginátové hydrogély sa môžu gélovať aj zvonku difúziou kationov z pórovitého pevného nosiča v kontakte s alginátovým roztokom [24]. Má štruktúrnu podobnosť s extracelulárnymi matricami živých tkanív. Umožňuje široké využitie pri hojení rán, dodávaní bioaktívnych činidiel ako sú malé chemické liečivá a proteíny [22].

Mechanické vlastnosti alginátových hydrogélů

Mechanické vlastnosti alginátových hydrogélů sú prispôsobené:

- Počtu a sekvencii monomérov ManA a GulA.
- Koncentracii polymérov v roztoku [24].

Algináty s vysokým obsahom GulA majú sklon k vzniku hydrogélů s väčšou mechanickou tuhosťou a pevnosťou ako tie s vysokým obsahom ManA. Alginátové hydrogély sa tvoria pomalšou geláciou a majú tendenciu vykazovať väčšiu štruktúrnu homogénnosť ako tie čo gelovacia rýchlejšie [24].

Iónové zosieťovanie alginátu

Najbežnejšou metódou prípravy hydrogélů z vodného roztoku alginátu je kombinovať roztok s iónovými sieťovacími činidlami ako je Ca^{2+} . Najčastejšie sa využíva chlorid vápenatý. Zvyčajne však vedie k rýchlej a slabo kontrolovateľnej želatine kvôli jej vysokej rozpustnosti vo vodných roztokoch. Jedným prístupom k spomaleniu a regulácii gelácie je použitie tlmivého roztoku, ktorý obsahuje fosfát, pretože fosfátové skupiny v tlmivom roztoku súťažia s karboxylátovými skupinami alginátu pri reakcii s Ca^{2+} a spomaľujú gélovacie. Taktiež používaný síran vápenatý alebo uhličitan vápenatý môžu spomaľiť rýchlosť zrážania vzhľadom na ich nižšiu rozpustnosť [22].

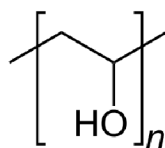
Gélovacia rýchlosť je rozhodujúcim faktorom pri regulovaní rovnomernosti a sily gélu pri použití dvojmocných katiónov. Pomalšia gelácia vytvára rovnomernejšie štruktúry a väčšiu mechanickú integritu [22]. Alginátové zosieťovanie sa uskutočňuje pri fyziologickom pH a pri laboratórnej teplote [28]. Teplotou sa dá ovplyvňovať rýchlosť gelácie a výsledné mechanické vlastnosti gélu. Pri nižších teplotách sa zosieťovanie spomaľuje, čo vedie k zlepšeným mechanickým vlastnostiam. Nevýhodou iónovo viazaných alginátových gélov je obmedzená dlhodobá stabilita vo fyziologických podmienkach, pretože gély môžu byť rozpustené vďaka uvoľneniu dvojmocných iónov do okolitého média v dôsledku výmenných reakcií s monovalentnými katiónmi [22].

Existujú aj semi-IPN hydrogély zložené z alginátu a aminoterminovaného poly (N-izopropylakrylamidu). Tie sa pripravujú zosieťovaním chloridom vápenatým. Sú citlivé na teplotu, pH a iónovú silu napučiavacieho média [22].

Ďalšie metódy prípravy hydrogélů z alginátu sú: bunkové zosieťovanie, tepelná gelácia, kovalentné zosieťovanie [22].

2.4.3 Polyvinylalkohol

Polyvinylalkohol (PVA) je biely, kryštalický prášok. Jeho chemická štruktúra je znázornená na Obrázku 4. Vyrába sa hydrolýzou polyvinylacetátu. Jeho odolnosť voči rozpúšťadlám závisí na teplote, obsahu nehydrolyzovaného polyvinylacetátu a na strednej molekulovej hmotnosti. Čím vyššia je táto molekulová hmotnosť, tým je menej rozpustný. Polymér, ktorý obsahuje viac ako 5% vinylacetátových jednotiek sa rozpúšťa vo vode už pri teplote 65 °C. V oleji sa nerozpúšťa ani pri vysokých teplotách. Je hydrofilný, biologicky odbúrateľný a biokompatibilný syntetický polymér. Pri vyšších teplotách u neho dochádza ku gelácii [25],[26].



Obrázok 4: Vzorec PVA

PVA polymér môže reagovať s boritanovými iónmi za vzniku polymérneho gélu. Mechanizmus PVA-borátového zosieťovania sa považuje za dvojdiolový. Takže sú tam dve diolové jednotky PVA reťazca s jedným boritanovým iónom. Obsah boritanov, stupeň hydrolýzy a tvorba komplexov medzi PVA a boritanovým iónom má významný vplyv na viskozitu [27].

Využitie PVA

Je široko používaný v rôznych oblastiach biomedicínskeho poľa. Stal sa atraktívny najmä pre oblasť tkanivového inžinierstva, kde slúži na opravu a regeneráciu širokého spektra tkanív a orgánov. Taktiež sa využíva v lekárskom výskume ako bioartificiálny materiál ale aj ako fantómový materiál. Používa sa ako zahusťovadlo pre náterové hmoty, na výrobu lepidiel, obalových fólií, textilných vlákien, v potravinárstve na prípravu ovocného želé. V chemickom priemysle ako ochranný koloid pre suspenznú polymeráciu a taktiež aj ako separačné činidlo [25],[26].

2.5 Metódy štúdia adhézie hydrogélv

2.5.1 Mechanická trhačka - Inova

Inova sa špecializuje na vývoj a výrobu elektromechanických univerzálnych skúšobných strojov, ktoré vykonávajú testy pevnosti v ťahu, kompresie, ohýbanie, odlupovanie, odtrhnutie a iné mechanické skúšky materiálov a výrobkov podľa ASTM, ISO a iných priemyselných noriem predovšetkým podľa požiadaviek zákazníka. Tieto systémy sú k dispozícii v rôznych veľkostiach a maximálnych silových kapacitách. Ich skúšobné stroje sa vyznačujú jednoduchou obsluhou, vysokou spoľahlivosťou a dlhou životnosťou [29],[41].

Skúška ťahom

Skúška ťahom je jedna zo základných mechanických skúšok, ktorá je vďaka svojmu princípu a jednoduchosti najrozšírenejšou a najuznávanejšou skúšobnou metódou na hodnotenie mechanických vlastností prevažne kovových materiálov ale aj hydrogélv. Spočíva v tom, že hladké skúšobné teleso jednoduchého tvaru sa uchyťí do čelusti skúšobného stroja, následne je pomocou prietahometru nasadenom na telese experimentálne zisťovaná závislosť pôsobiacej sily F na predĺženie skúšobnej tyče alebo závislosť napätia na deformácii až do porušenia. Výstupom je graf tejto závislosti a tiež hodnoty napätových a deformačných charakteristík skúšaného materiálu [38],[39].

Skúšobné stroje pre ťahovú skúšku sa nazývajú tiež aj trhacie stroje. Sú konštruované tak, aby sa dali do nich upínať rôzne telesá, či už veľkosťou alebo spôsobom uchopenia. Existujú 2 varianty tohto stroja – vertikálne a horizontálne, podľa polohy osi namáhania skúšobnej

tyče. Ďalej sa dajú rozdeliť podľa spôsobu zaťažovania a pohonu, a to na mechanické (vretenové) a hydraulické [38],[39].

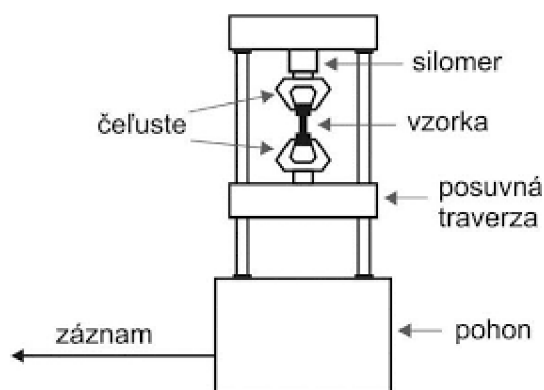
Inštrumentácia

Rám stroja prenáša zaťažujúcu silu zo zaťažovacieho zariadenia na skúšobnú teleso. Pri menších trhacích strojoch sa využívajú otvorené rámy, ktoré sú pri danej hmotnosti stroja menej tuhé a pevné, ale na druhej strane umožňujú praktický prístup do upínacieho priestoru. Pri väčších trhacích strojoch sú rámy uzavreté. Tieto rámy sú tvorené 2 alebo 4 stĺpmi spojenými v hornej a dolnej časti priesečníkmi [39].

Zaťažovacie zariadenie vyvoláva zaťaženie posuvom traverzy, čím je deformovaná skúšobná tyč. Tieto zariadenia bývajú hydraulické alebo mechanické (vretenové/pákové). Výhody hydraulických zariadení sú v aplikovateľnosti väčších síl, väčšie rýchlosti zaťažovania a hladký chod. Nevýhodou sú netesnosti v hydraulickom systéme, pružnosť oleja a náročnosť údržby. Výhody mechanických zariadení sú samosvornosť, väčšia tuhosť a možnosť udržiavania konštantnej polohy, zaťaženia alebo rýchlosti pohybu priesečníka. Naopak nevýhodou je zotrvačnosť, ktorá znemožňuje rýchle zmeny zaťaženia alebo striedavé zaťažovanie [38],[39].

Zariadenie na meranie a záznam sily (silomery, dynamometre) sa vyrábajú v 4 vyhotoveniach: mechanické, mechanicko-elektrické, hydraulicko-mechanické a hydraulicko-elektrické. Presnosť meracích systémov by mala byť lepšia ako $\pm 1\%$ [39].

Ďalej sa tam nachádza zariadenie na meranie a záznam deformácie, ovládacie prvky a priet'ahomer (extenzometer) [38],[39].



Obrázok 5: Zjednodušená schéma zariadenia pre ťahovú skúšku [40]

Hydrogélové testovanie

Hydrogélové testovania sa najčastejšie vykonávajú ako skúšky ťahom alebo kompresiou. Pri skúške ťahom je to náročnejšie, pretože hydrogély sú adhézne a vykazujú vysoké predĺženie. Uchopenie hydrogélův s príliš vysokým tlakom typicky zneškodňuje uchopovacie plochy, čo spôsobuje neefektívne uchopenie. Okrem toho tradičný kontaktný extenzometer nie je životaschopnou alternatívou vzhľadom na mäkké vlastnosti hydrogélův. Vzhľadom na viskoelastické vlastnosti týchto materiálov, testovacia rýchlosť značne ovplyvní výsledky, ako je sila pri pretrhnutí a predĺženie pri pretrhnutí. Hydrogély vykazujú nízke sily pri mechanických skúškach a je dôležité, aby sa použil presný snímač zaťaženia.

Je nevyhnutné, aby sa nastavili bezpečnostné limity a aby sa kritéria testu nastavili na kapacitu snímača zaťaženia v softvéri [41].

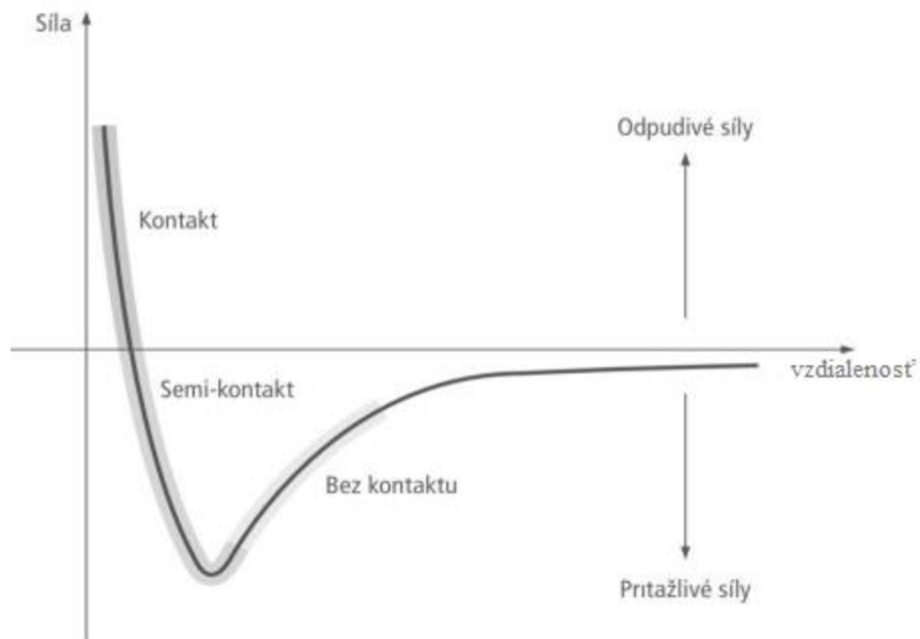
2.5.2 Mikroskopia atómových síl - AFM

AFM je užitočný nástroj na priame meranie mikroštruktúrálnych parametrov a odhalenie intermolekulárnych síl na úrovni nanometrov s charakterizáciou rozlíšenia atómov. Tento typ mikroskopu prináša 3D mapy povrchov. Na rozdiel od optických alebo elektrónových mikroskopov AFM poskytuje vyššie rozlíšenie, nielen v bočnom, ale aj vo vertikálnom smere, takže sa získajú veľmi presné informácie o povrchovej topografii. Ďalšou výhodou oproti STM (skenovací tunelový mikroskop) je, že vzorka nemusí byť vodivá, takže AFM môže byť použitý na izoláciu vzoriek. Názov AFM pochádza z toho, že týmto mikroskopom sa meria sila medzi špičkou a vzorkou [29],[31].

Princíp AFM

Mechanizmus AFM je založený na detekcii síl pôsobiacich medzi povrchom vzorky a sondou, ktorá obsahuje ostrý hrot. Parametre hrotu sú veľkostne v mikrometroch. Hrot je umiestnený na konci ramienka. Vzájomné silové pôsobenie medzi povrchom vzorky a hrotom spôsobuje odklon a ohyb ramienka. Odklon ramienka sa nazýva tuhosť ramienka a na výpočet sa používa Hookov zákon. Povrchové sily sú mapované pri tesnom priblížení hrotu k povrchu. Môžu to byť sily príťažlivé alebo odpudivé a tieto sily sú zodpovedné za ohyb ramienka. Toto ohnutie je snímané laserovým snímačom. Obsahuje detektory citlivé na polohy, nazývané fotodiódy. Vďaka tomu je možné zistiť povrchovú topografiu vzorky [32].

Princípom AFM je teda meranie interakčných síl medzi povrchom vzorky a hrotom pomocou špeciálnych sond, ktoré sú tvorené elastickým ramienkom s ostrým hrotom na konci. Na základe meranej výchylky ramienka možno vyhodnotiť interakčnú silu medzi povrchom a hrotom. Sily ohýbajúce ramienko môžu byť rôznej fyzikálnej podstaty. Najdôležitejšie sú elektrostatické príťažlivé Van der Waalsove sily, ktoré pôsobia na dlhú vzdialenosť a odpudivé interakcie medzi molekulami, ktoré pôsobia na krátku vzdialenosť [33].



Obrázok 6: Závislosť medziatómových síl medzi vzorkou a hrotom [32]

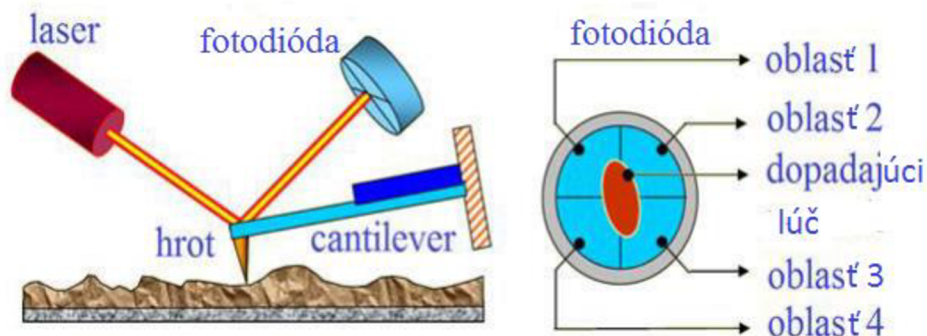
Inštrumentácia

AFM funguje na princípe skenovania povrchu riadok po riadku, pričom dochádza k ohybu ramienka a na základe toho môžeme vyhodnotiť interakčnú silu medzi povrchom vzorky a hrotom. Hrot sa pohybuje v troch osách x, y a z , za pomoci piezokeramického prevodníku. Súčasťou mikroskopu je pohybové zariadenie piezoelektrický skener, ktorý umožňuje približovanie hrotu a vzorky pri meraní, taktiež je nositeľom signálu a zodpovedá za presnosť merania. Skener je zložený z dvoch častí poskytujúcich hrubý a jemný posuv. Hrubý posuv sa využíva pri približovaní hrotu ku vzorke. Jemný posuv sa využíva pre dosiahnutie vysokej presnosti [32],[33].

Ďalšou časťou je ramienko a hrot. Hrot je v kontakte s povrchom vzorky a ramienko sprostredkováva informáciu o sile, ktorá je snímaná hrotom. Hroty sú obyčajne z kremíku alebo nitridu kremíka. Ramienko slúži ako senzor pôsobiacej sily a sú naňho kladené požiadavky vysokej rezonančnej frekvencie a malej zotrvačnosti. Taktiež musí mať vhodný tvar (najčastejšie V a X) a musí byť ohybné [32],[33].

Existuje niekoľko metód na detekciu pohybu ramienka avšak najčastejšie sa využíva detekcia laserového lúča, čo je optický systém. Laserový lúč je zameraný na ramienko, od neho sa odráža a dopadá na detektor citlivý na polohy, nazývaný fotodióda. Fotodióda je rozdelená na štyri časti. Hneď ako dôjde k vychýleniu ramienka s hrotom, laserový lúč sa odrazí zo stredu fotodiódy a následne dôjde ku zmene intenzít dopadajúcich na štvordielnu fotodiódu. Týmto optickým systémom môže byť merané ohýbanie ramienka spôsobené príťažlivými alebo odpudivými silami a tiež torzia ramienka v dôsledku postranných zložiek interakčných síl povrchu a hrotu [33].

Elektronickou súčasťou mikroskopu je počítač, ktorý slúži k riadeniu merania, spracovávaníu a interpretácii dát. Je dôležité, aby vykazoval nízku úroveň šumu a tiež je nutné dbať na správne zapojenie všetkých súčastí mikroskopu [32].



Obrázok 7: Schématické zobrazenie AFM a zobrazenie dopadajúceho lúča na časti fotodiódy [33]

Režimy prevádzky AFM

Meranie prebieha buď v kontaktnom (kvazistatickom) alebo v bezkontaktnom (oscilačnom) režime.

V kontaktnom režime je hrot v skutočnom kontakte s povrchom vzorky a sila (príťažlivá alebo odpudivá) pôsobiaca medzi hrotom a povrchom je vyrovnávaná elastickou silou, ktorá je vytváraná vychyľovaním ramienka. Ramienko v kontaktnom režime má pomerne malú tuhosť, čo umožňuje vysokú citlivosť. Meranie v tomto režime môže prebiehať za konštantnej sily alebo v konštantnej priemernej vzdialenosti medzi hrotom a vzorkou, čo sa využíva na vzorky s malou drsnosťou povrchu. V kontaktnom móde za konštantnej priemernej vzdialenosti sa hrot pohybuje v určitej priemernej výške nad vzorkou a zaznamenáva ohyb ramienka v každom bode. Tento ohyb je úmerný aplikovanej sile behom merania či už za konštantnej sily alebo aj pre meranie v konštantnej priemernej vzdialenosti musí byť zaistené konštantné prehnutie ramienka, a teda i hodnota interakčnej sily [32],[33].

V bezkontaktnom režime ramienko s hrotom osciluje v blízkosti povrchu. Vzdialenosť medzi hrotom a vzorkou je v jednotkách až desiatkach nm. Sila medzi hrotom a vzorkou je oproti kontaktnému režimu malá. Preto je nutné, aby ramienko bolo tuhé a nedošlo tak k poškodeniu vzorky pri meraní. Hrot sa pohybuje v oblasti príťažlivých Van der Waalsových síl a ramienko s hrotom je rozkmitané na frekvenciu, ktorá sa nachádza blízko jeho rezonančnej frekvencie. Detekované sú zmeny v rezonančnej frekvencii alebo amplitúde ramienka pri približovaní alebo oddiaľovaní hrotu od povrchu. Tento režim sa využíva na meranie mäkkých vzoriek a je vhodný i pre biologické vzorky. Táto metóda je veľmi citlivá. Výhodou oproti kontaktnému režimu je šetrnosť vzorky voči hrotu [32],[33].

V literatúre sa dá dočítať aj o iných režimoch AFM, ktoré však nie sú tak podstatné. Sú to napríklad režim bočnej sily, režim odberu, modulácia sily, zobrazovanie fáz, atď.

2.5.3 Reológia

Reológia je metóda zaoberajúca sa deformáciami a tokom materiálov. Existujú 3 veci, ktoré sa v reológii môžu merať. Prvou je stres, alebo teda množstvo sily aplikovanej na danú oblasť vzorky. Druhou je napätie, teda miera deformácie materiálu. Tretou je pomer stresu k deformácii, ktorý definuje modul pružnosti pre pevnú látku a pomer stresu k rýchlosti deformácie, ktorý definuje viskozitu kvapaliny [36].

Každý materiál podlieha deformácii pri pôsobení deformačnej sily. Ak sa táto sila eliminuje, materiál sa vráti do pôvodného stavu. Toto zabezpečuje elastická zložka. Ak sa deformácia zväčšuje s dobou pôsobenia sily, materiál tečie. Tento proces nám zabezpečuje viskozita. Tá nás informuje o tom, aké veľké má kvapalina trenie. Z tohto vyplýva, že materiály s menšou viskozitou tečú ľahšie ako materiály s vyššou viskozitou. Väčšina materiálov je však viskoelastická [34]. Čiže pri strese, bude odpoveďou kombinovanie elastických a viskózných vlastností materiálu. Elastické správanie materiálu sa meria použitím elastického modulu (G'). Viskózný tok a tlmenie sa odráža v stratovom module (G'') [4].

Podľa Newtonovho zákona je tangenciálne napätie úmerné gradientu rýchlosti medzi vrstvami tekutiny:

$$\tau_{xy} = -\eta \frac{du_x}{dy} \quad (1)$$

kde τ_{xy} je tangenciálne napätie pôsobiace v smere osy x v rovine kolmej k ose y , u_x je rýchlosť toku v smere osy x , du_x/dy je gradient rýchlosti. Konštanta úmernosti η sa nazýva dynamická viskozita. Podiel dynamickej viskozity a hustoty je kinematická viskozita, ktorá sa značí symbolom ν [6],[46].

U väčšiny jednoduchých kvapalín a všetkých plynov je tento zákon naozaj splnený a hovorí sa im newtonovské tekutiny. Kvapalinám, u ktorých splnený nie je a, u ktorých viskozita závisí na rýchlostnom gradiente hovoríme neneutronovské tekutiny [6],[46].

V prípade posudzovania elastických vlastností študovaných materiálov sa využíva Hookov zákon, ktorý sa zaoberá silami, ktoré pôsobia na teleso v ťahu a tlaku a tiež dôsledkami ich pôsobenia:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (2)$$

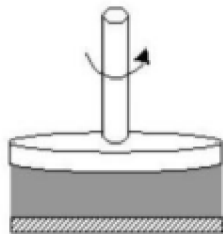
kde σ je normálové napätie, E je konštanta úmernosti – Youngov model alebo modul pružnosti v ťahu a ε je relatívne predĺženie [47].

Reometria

Reometria má za úlohu experimentálne stanoviť funkčnú závislosť medzi dotyčnicovým napätím a gradientom rýchlosti pre danú vzorku kvapaliny, tzn. závislosť zdanlivej viskozity na dotyčnicovom napätí alebo gradiente rýchlosti.

Pre meranie viskoelastických vlastností materiálov sa využívajú napr. rotačné viskozimetre (reometre). Reometer je zložený z dvoch základných častí, ktorými sú rotor a stator. Rotor je pohyblivá časť, ktorá rotuje s konštantnou oscilujúcou uhlovou rýchlosťou a stator je statická časť. Reometre disponujú radou meracích geometrií, avšak pre gélové vzorky sa

najviac používa geometria typu doska-doska. Geometria typu doska-doska je zložená z dvoch dosiek, medzi ktoré sa vloží vzorka a ktorú môžeme vidieť na Obrázku 8. Výhodou je nízka spotreba vzorky a ľahké čistenie aparatúry [6],[35].



Obrázok 8: geometria reometru typu doska-doska [35]

Ďalším typom je napr. valec-valec, ktorý sa skladá z dvoch valcov: vonkajšieho a vnútorného. Vonkajší valec zostáva v kľude a vnútorný valec sa pohybuje. Tento systém je vhodný pre nízkoviskózne kvapaliny.

Využitelnosť reológie na štúdium gélov a adhézie

Možno použiť reológiu frekvenčného skreslenia. Táto technika mení frekvenciu stresu pri zachovaní konštantnej teploty. Výsledky tohto testu nám pomáhajú porozumieť mechanickým vlastnostiam objemových adhezívnych materiálov na ich skutočný účinok adhézie. Pochopenie toho, ako rôzne adhezíva reagujú na rôzne namáhania a napätia, nám pomôže si vybudovať obraz o tom ako adhezívum bude fungovať v reálnych aplikáciách [36].

Skúška tečenia (Creep testing)

Najjednoduchší spôsob ako zistiť, či je polymér gélom, je uviesť materiál do stresu a sledovať deformáciu v čase. Pre tuhý polymér deformácia okamžite dosiahne ustálenú hodnotu, ktorá súvisí s tuhosťou materiálu. Rovnako tak dosiahne Newtonovská kvapalina konštantnú rýchlosť deformácie. Polymérna kvapalina alebo iná viskoelastická kvapalina tiež nakoniec dosiahne konštantnú rýchlosť deformácie. Avšak, čas potrebný na dosiahnutie konštantnej šmykovej rýchlosti je určený dobou, kedy polymér dosiahne svoj rovnovážny stav deformácie a meraním najdlhšej relaxačnej doby polyméru. Keď je polymérny gél vystavený konštantnému napätiu, nakoniec dosiahne konštantu deformácie. Rovnovážna deformácia γ zmenšená aplikovaným napätím $J = \gamma/\tau$ indikuje rovnovážny modul gélu s tuhším gélom a deformáciou menšou ako majú mäksie gély [4].

3 SÚČASNÝ STAV RIEŠENEJ PROBLEMATIKY

Hydrogély získavajú značnú pozornosť v posledných 50 rokoch kvôli svojej využiteľnosti v širokom spektre aplikácií. Dajú sa využiť od poľnohospodárstva, kozmetológie, cez potravinársky priemysel až po medicínu. Aplikácie hydrogélom súvisia najmä s ich biologickou kompatibilitou a vysokým množstvom absorbovanej vody v týchto systémoch. V oblasti medicíny sú uplatniteľné pri vývoji kmeňových buniek, hojení rán, dodaní liečiv, ako zdrojové materiály pre tkanivové lešenie, slúžia aj ako šošovky alebo pri mobilnej diagnostike. Počas posledných dvoch desaťročí sa prírodné hydrogély postupne nahrádzajú syntetickými, ktoré majú dlhšiu životnosť a lepšie vlastnosti [7].

Štúdium adhézie hydrogélom nie je tak častou témou, a preto o nej nebolo vypracovaných tak veľa prác. Doposiaľ sa adhézia pozorovala iba na iných hydrogélom ako sú polydopamín-polyakrylamid (PDA-PAM) [42], poly(N,N-dimetylakrylamid) (PDMA) [43], polyhydroxyetylmetakrylát (pHEMA) [44] a iné. Tieto pozorovania nám dopomohli k výberu vhodných techník pre štúdium adhézie aj pri nami pripravovaných géloch, akými sú agaróza, alginát a PVA.

Veľmi známou technikou na štúdium adhézie hydrogélom je skúška ťahom, ktorá je robená pomocou prístroja Instron, Inova a pod. V publikácii [42] sa Lu Han a kol. práve touto technikou snažia zistiť adhéziu PDA-PAM. V ďalšej publikácii [43] sa Jingda Tang a spol. snažia pomocou prístroja Instron zistiť adhéziu gélu PDMA. Pomocou tohto prístroja sa zisťuje sila, ktorá môže byť na daný gél vykonaná. Ďalej metóda, ktorá je založená na plocha-plocha kontaktnom teste a špecificky ju prispôbili na adhéziu mäkkých materiálov pod vodou. Princípom je, že vrstva mäkkej alebo napučanej vzorky sa pripevní na spodný substrát a ponorí sa do vody. Modifikovaný tvrdý substrát je pripevnený na mobilný razník, ktorý sa pohybuje nadol, aby prišiel do kontaktu s mäkkým materiálom. Vopred boli stanovené experimentálne podmienky. Uchytenie vymysleli tak, že pozostávalo z držiaka, ktorý sa pripevní k zariadeniu Instron. Tento držiak bol prispôbený na uchytenie podložných sklíčok alebo sklenených kotúčov. Pri tejto metóde Sudre a spol. [48] použili chemicky sieťované hydrogély, konkrétne PDMA a PAM. Všetky citované články prišli na to, že táto technika je vhodná a zaručuje dobré výsledky.

Ďalšou využívanou technikou je AFM, ktorou sa skúma povrchová topológia hydrogélom, ale nie len to. Dá sa ňou zistiť topografia trenia, adhézie a pružného modulu hydrogélomého kontaktu. AFM môže preskúmať povrch hydrogélom aj vo vodnom prostredí a môže nám poskytnúť informácie s priestorovým rozlíšením. Seong Han Kim a kol. v publikácii [44] využívali túto techniku na zistenie adhézie hydrogélom pHEMA. Merania AFM ukázali, že prítomnosť iónových funkčných skupín na povrchu znížila trenie a adhéziu. Skúmali 2 typy kontaktných šošoviek vyrobených z pHEMY. Jedná bola z neutrálneho hydrogélom, akým je napríklad agaróza. Druhá bola z iónového hydrogélom, akým je napr. alginát. Vo fyziologickom roztoku bola adhézia a trenie oveľa nižšia pre kontaktnú šošovku s iónovým hydrogélom. Nižšia adhézia a trenie boli výsledkom ionizovateľných funkčných skupín.

Reológia je tiež veľmi známa metóda, ktorou sa dá zistiť adhézia. Keďže funguje v podstate na podobnom princípe ako skúšky u trhačky, tak je tiež vhodná pre štúdium adhézie, čo sa potvrdilo v článku Anne M a kol. [4]. Na reológiu tu použili fluorosilikónový gél, ktorý dávali medzi dve rovnobežné dosky. Taktiež Lu Han a kol. [42] používali dynamické reológické testy na skúmanie adhézie u PDA-PAM, kde sa potvrdili samoliečiteľné schopnosti toho gélu.

Existuje aj množstvo iných metód, ktorými sa dá skúmať adhézia. Vrypová skúška predstavuje jednu z jednoduchších, efektívnych a rýchlych metód, ktorou sa zaoberá Kříž [45] a je založená na princípe plynulého zaťažovania indentoru, ktorý sa pohybuje rovnobežne s rozhraním vrstva-substrát. Vzorka sa pohybuje konštantnou rýchlosťou horizontálne a indentor je zaťažovaný konštantnou alebo plynulo a zvyšujúcou silou preniká do povrchu vzorky a pri jeho pohybe sa vytvorí vryp. Tým sa na rozhraní vrstva-substrát generuje pnutie, ktoré pri dosiahnutí kritickej hodnoty spôsobí odtrhnutie vrstvy od substrátu. Hodnota, pri ktorej dôjde k poškodeniu vrstvy sa nazýva kritické zaťaženie a je používaná ako miera adhézie danej vrstvy.

4 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

4.1 Použité chemikálie

- Agaróza, p.a (Sigma Aldrich, Co.), CAS = 9012-36-6
- Ultračistá demineralizovaná voda (ELGA – LabWater)
- Alginát sodný, p.a (Sigma Aldrich, Co.), CAS = 9005-38-3
- Dihydrát chloridu vápenatého, p.a (PENTA s.r.o.), CAS = 10035-0-8
- Polyvinylalkohol, p.a (Sigma Aldrich, Co.), CAS = 9002-89-5
- Dekahydrát tetraboritanu sodného p.a (Sigma Aldrich, Co.), CAS = 1303-96-4

4.2 Použité laboratórne vybavenie a prístroje

- Vyhrievacia doska ETA 2017
- PURELAB-flex (ELGA – Lab Water)
- Analytické váhy Scalteg
- Magnetická miešačka Variomag compact
- Trhačka (Inova – hydraulický pulzátor CU 31 M08)

4.3 Príprava vzoriek

4.3.1 Agarózové hydrogély

Pred každým meraním boli pripravené agarózové roztoky o rôznych koncentráciách od 0,5-4 hm.%. Na analytických váhach boli navážené potrebné množstvá agarózy, ktoré boli kvantitatívne prevedené do kadičiek. Ako rozpúšťadlo bola použitá ultračistá demineralizovaná voda o rôznych objemoch v závislosti na pripravovanom množstve. Vzorky boli následne umiestnené na vyhrievaciu dosku, kde boli za stáleho miešania sklenenou tyčinkou zahrievané na približne 85 °C. Po zahriatí na požadovanú teplotu boli kadičky preliate do predom nachystaných kyviet alebo foriem. Vzorky sa nechali aspoň 30 minút tuhnúť.

4.3.2 Alginátové hydrogély

Vzorky alginátu sodného boli pripravované o koncentráciách 1 g·dm⁻³, 2 g·dm⁻³, 3 g·dm⁻³ a 4 g·dm⁻³. Pre každú koncentráciu bol alginát sodný navážený na analytických váhach. Následne bol prevedený do kadičky s ultračistou destilovanou vodou. Roztoky v kadičke boli umiestnené na magnetickú miešačku, kde boli premiešavané cca 30 minút.

Podobne boli pripravené aj vzorky chloridu vápenatého, ktorý sa miešal s alginátom sodným v pomere 1:1.

4.3.3 PVA hydrogély

Bol pripravený 4 hm.% roztok PVA a to tak, že bolo navážené potrebné množstvo PVA, ktoré bolo do určitého objemu zaliate ultračistou destilovanou vodou. 4 hm.% roztok PVA bol miešaný pol hodinu pri laboratórnej teplote a 3 hodiny bol zahrievaný a miešaný pri 100 °C. Následne bol pripravený 4 hm.% roztok boraxu. Tiež bolo navážené potrebné množstvo, ktoré bolo zaliate ultračistou destilovanou vodou do požadovaného objemu. Následne bol 4 hm.% roztok boraxu miešaný pri laboratórnej teplote. Pre rýchlejšie rozpúšťanie boraxu, sa roztok môže mierne zahriať, no neustále sa musí miešať.

Po pripravení oboch látok boli zmiešané v nami vybraných objemových pomeroch, najčastejšie 10:1 a 4:1. To znamená, že do 10 cm³ PVA bolo pridané 1 cm³ boraxu za stáleho miešania sklenenou tyčinkou. Ihneď po zmiešaní vznikol gél. Pri pomere 10:1, by bolo najlepšie, keby gél ešte 10 minút odstál v kadičke. Potom boli gély natlačené do pripravených kyviet alebo foriem.

4.4 Jednoduché vizuálne adhézne testy

Princípom merania bolo sledovanie adhézie u rôznych hydrogélův na sklenenej naklonenej rovine za určitý čas. Naklonená rovina sa líšila stupňom naklonenia (30°, 45°, 90°) a pozostávala z podložného sklíčka pripevneného na kartón, ktorý zvieral s podložkou definovaný uhol. Meranými gémi boli agaróza, alginát sodný a PVA, ktorých príprava bola rozdielna. Agaróza bola hneď po zahriatí prevedená do foriem, kde stuhla a stuhnúť bola zrezaná a položená na naklonené podložné sklíčko. U gélov na báze alginátu boli najskôr v Petriho miske pripravené gély, u gélov na báze PVA v kadičke a až následne po stuhnutí boli vyrezané konkrétnou formou, aby mali požadovaný tvar. Následne boli tiež položené na naklonené podložné sklíčko. Maximálny čas bol stanovený na 5 minút a dĺžka na 5 cm. Za tento čas mohli vzorky prejsť stanovenú dráhu.

4.5 Optimalizácia mechanickej trhačky pre štúdium adhézie gélov

Pre merania boli pripravené vzorky dvoch gélov, ktoré sa líšili zosieťovaním. Pre fyzikálne sieťovane gély bol vybraný zástupca agaróza a boli pripravené agarózové roztoky o koncentráciách 1 hm.%, 2 hm.%, 3 hm.%, 4 hm.%. Pre chemicky sieťované gély bolo vybrané PVA, ktoré bolo pripravené v dvoch pomeroch 10:1 a 4:1. Merania boli vykonané na trhačke Inova – hydraulický pulzátor, kde boli nastavené podmienky merania ako teplota, ktorá mala 25 °C, poloha kyviet, ktorá bola zakaždým iná z dôvodu rôznej veľkosti kyviet. Prítlak a rozťahovanie boli pri agaróze nastavené na 0,1 mm/s, pri PVA 0,3 mm/s. Sila bola nastavená na 2 N.

Oba gély boli pripravované do upravených UV-VIS plastových kyviet, aby sa dali prichytiť do čelustí trhačky. Upravené UV-VIS kyvety mali približne 2,5 cm. Na trhačke bol však väčší držiak a kyvety tam aj tak nedržali, preto sme museli vytvoriť špeciálny držiak vid'. Obrázok 9a. Uchytenie však stále nebolo dokonalé kvôli tomu, že výmena jednej kyvety za druhú trvala asi 5 minút a vzorky nám medzitým pomaly schli. Vzhľadom na to, že sa vždy daná kyveta musela priťahovať a odťahovať kľúčom, bolo vymyslené, že sa do kyviet dal neodýmový magnet. Ten sa zalial gélom pri plnení kyvety a kyvety držali na trhačke pomocou magnetu vid'. Obrázok 9b.



Obrázok 9: Trhačka – Inova – 9a) uchytenie špeciálnym držiakom, 9b) uchytenie neodýmovým magnetom

Ďalej bolo potrebné vymyslieť spôsob, aby sa tie gély nevyťahovali z kyviet pri pôsobení danej sily. Najskôr boli pre uchytenie gélu v kyvete využité plastové trubičky, ktoré boli uchytené cez uhlopriečku prierezu kyvety, a tie boli zaliate gélom. Bohužiaľ z dutej časti kyvety dochádzalo k uvoľneniu bubliny vzduchu, ktorá zatuhla v gély a narúšala jeho štruktúru. Ako optimálny spôsob uchytenia gélu v kyvete bol navrhnutý spôsob, kedy do kyvety boli vypálené dva otvory, ktorými bol pretiahnutý cez kyvetu drôtik. Tento spôsob sa osvedčil a držal dané vzorky v kyvete pri pôsobení danej sily.

Následne bolo potrebné optimalizovať aj silu, ktorou boli dané vzorky privádzané do kontaktu. Boli skúšané sily 0,5 N, 1N, 2N, 3N. Pri silách 0,5 N a 1 N, vzorky dávali veľmi malú odozvu. Naproti tomu pri sile 3 N sa už niektoré vzorky deformovali, a preto bola zvolená sila 2 N. Pri 2 N vzorky poskytovali najlepšie výsledky a ani sa nedeformovali.

Pri PVA vzorkách boli skúšané rôzne rýchlosti priťahovania, kvôli samoliečiteľnej vlastnosti tohto hydrogélu.

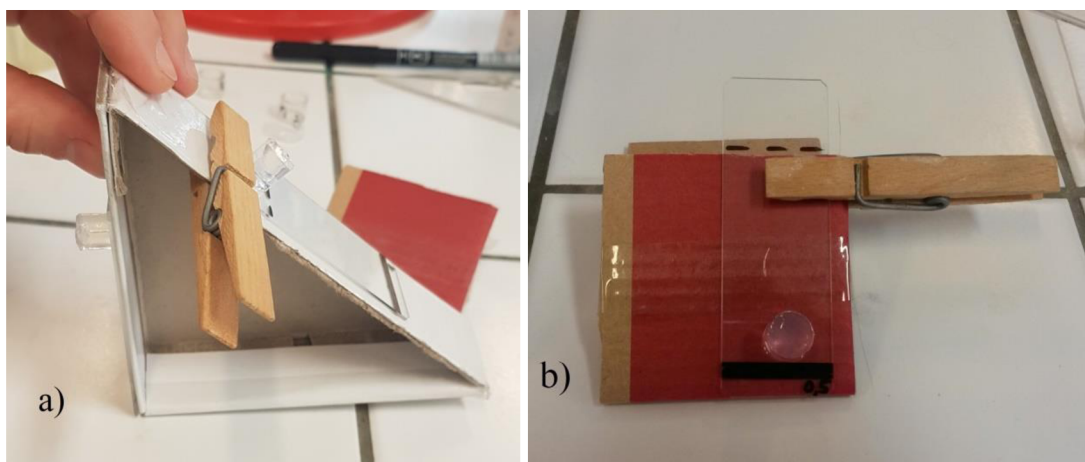
Každý vzorka bola pripravená 7x, aby bolo možné dané dáta spracovať štatisticky.

5 DISKUSIA A VÝSLEDKY

Cieľom tejto bakalárskej práce bolo nájsť vhodnú metódu na štúdium adhézie hydrogélou, ktorá by poskytovala výsledky komplementárne pre klasickú metódu založenú na využití makroreológie. Konkrétne boli skúmané fyzikálne sieťované hydrogély, ako je agaróza, kde gelácia prebieha zmenou teploty a chemicky sieťované hydrogély, akými sú alginát a PVA, kde gelácia prebieha prídavkom sieťovacieho činidla. Na ukážku adhézie bola zvolená jednoduchá vizuálna metóda a na presné stanovenie adhézie bola zvolená a optimalizovaná pre oba typy hydrogélou skúška ťahom pomocou mechanickej trhačky.

5.1 Stanovenie adhézie jednoduchými vizuálnymi testami

V prvom kroku bolo nutné u jednotlivých typov hydrogélou systémou nájsť optimálne koncentračné rozsahy a pomery jednotlivých zložiek tak, aby vykazovali adhézne vlastnosti v istom merateľnom rozsahu. K tomuto účelu bolo využité jednoduché vizuálne pozorovanie adhézie valcov hydrogélou (priemer 1 cm, výška 1 cm) po naklonenej rovine s definovaným sklonom. Naklonené roviny boli pod uhlami 30° , 45° , 90° pričom najviac vhodný vychádzal 45° uhol. Skúšané hydrogély boli na báze agarózy, PVA a alginátu. Najlepšia na tento test bola agaróza, najmä preto že bola pripravovaná priamo do foriem, takže mala vždy rovnakú veľkosť a najzaujímavejšie výsledky. S prípravou alginátu do formy bol problém vzhľadom na jeho postup gelácie, a preto sa nedalo dosiahnuť dobrej homogenity vzorky. Pripravený PVA nebol problém dostať do foriem. Problém nastal až na naklonenej rovine, kedy sa vôbec neposúval, skôr ho len ťahala gravitácia, preto sa nakláňal nadol vid'. Obrázok 11.



Obrázok 10: adhézne testy na naklonenej rovine u agarózy – 10a) naklonená rovina 45° a 90° , 10b) naklonená rovina 30°



Obrázok 11: adhézne testy na naklonenej rovine 45° u PVA

Agaróza bola skúmaná pri rôznych koncentráciách od 0,5 hm.% až po 4 hm.%. Pri koncentráciách pod 1 hm.% nemalo zmysel adhéziu skúmať, pretože vzorky mali veľmi nízku viskozitu, gély boli výrazne tekuté a prakticky nebolo možné sledovať adhézne vlastnosti týchto gélov. Namerané výsledky pre jednotlivé agarózové gély sú uvedené v Tabuľke 1.

Tabuľka 1: Vypočítaný priemer a odchýlka pri naklonenej rovine 45° u agarózy

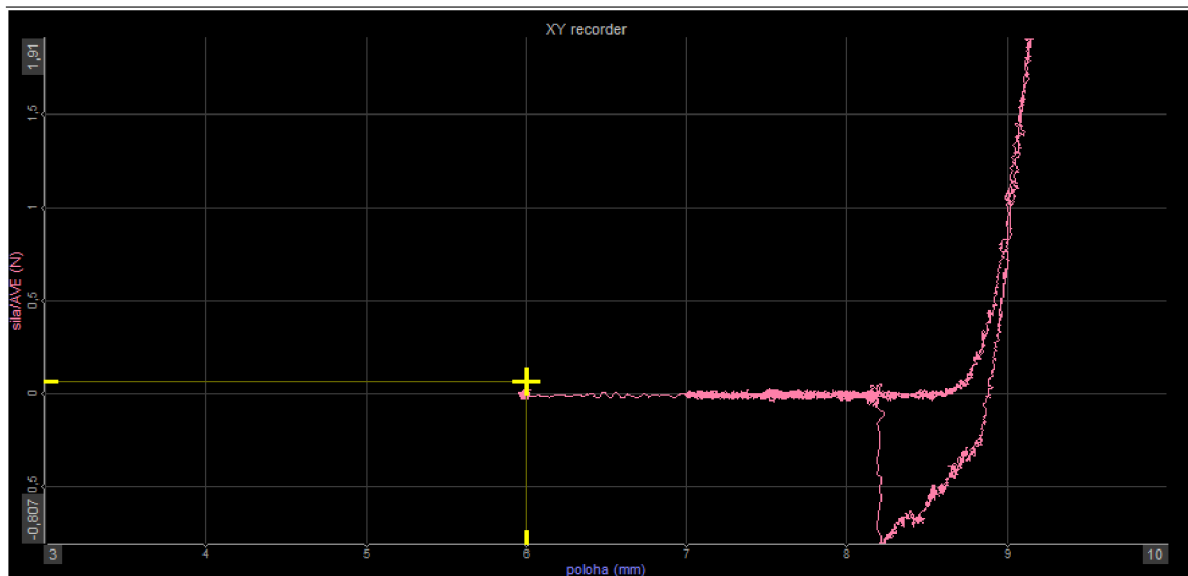
Naklonená rovina pri 45°, l = 5 cm, t _{max} = 5 min, hydrogél - agaróza					
Koncentrácia roztoku v hm%	0,5%	1,0%	2,0%	3,0%	4,0%
Priemer času [s]	30	51	176	7	5
Smerodajná odchýlka	12	11	68	3	2

0,5 hm.% a 1 hm.% agarózové gély sú viac elastické ako agarózové gély s koncentráciou pod 0,5 hm.%. S rastúcou koncentráciou agarózy dochádza k zvyšovaniu tuhosti a elasticity gélov. Z nameraných dát v Tabuľke 1 je zrejmé, že s rastúcou tuhosťou gélu dochádza k zvyšovaniu adhézie. V prípade gélov s hmotnostnou koncentráciou agarózy 3 hm.% a 4 hm.% je už tuhosť gélov tak vysoká, že naopak klesá adhézia k podložke. Teda pri roztokoch s vyššou koncentráciou prevažujú elastické vlastnosti. Taktiež možno vidieť, že u 2 % roztoku agarózy sa tieto dve vlastnosti lámu, čo bol aj pre nás nový poznatok.

5.2 Stanovenie adhézie pomocou skúšky ťahom na prístroji Inova

Skúška ťahom spočíva v tom, že hydrogél sa uchytí do čeľusti trhačky, následne je pomocou prietahometru nasadenom na telese experimentálne zisťovaná závislosť pôsobiacej sily F na predĺženie skúšobnej tyče alebo závislosť napätia na deformácii až do porušenia.

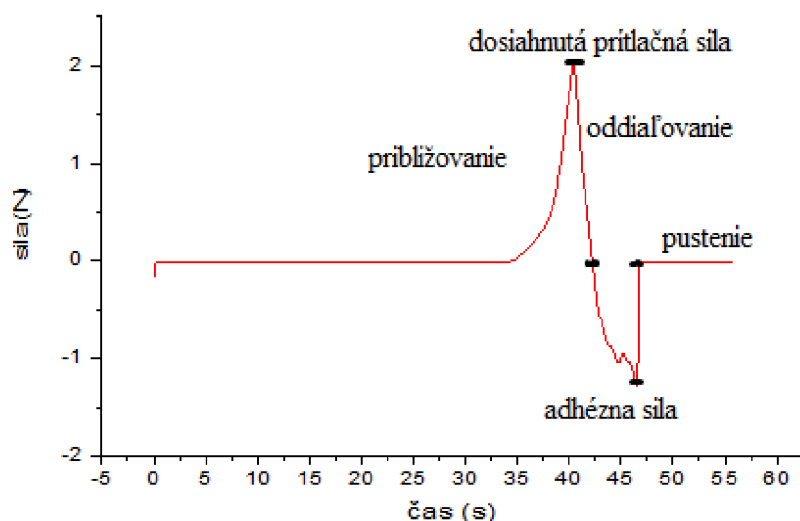
Pomocou trhačky boli charakterizované adhézne vlastnosti dvoch typov hydrogéllov, ktoré sa líšia spôsobom zosieťovania. Jedná sa o fyzikálne sieťované agarózu, ktorá bola pripravená v koncentráciách 1 hm.%, 2 hm.%, 3 hm.% a 4 hm.% a chemicky sieťované PVA, ktoré bolo pripravené v dvoch pomeroch 10:1 a 4:1. Pre každú pripravenú vzorku bolo pripravených celkovo 7 replikátov, ktoré boli premerané, aby bolo možné získané výsledky štatisticky spracovať a vylúčiť prípadne odľahlé hodnoty. Príklad získaného záznamu z každého merania na trhačke a detailný popis jednotlivých fázy merania je uvedený na Obrázku 12 a Obrázku 13.



Obrázok 12: príklad záznamu z merania na trhačke Inova CU 31 M08 v programe Dewesoft X3 (64-bit)

Všetky výstupy z merania na trhačke boli najskôr presunuté do príslušného programu k tomuto stroju, tým je Dewesoft X3 (64-bit). Tento program nám ukazuje presný záznam z merania, no vyhodnotenie z neho by bolo veľmi nepresné. Preto boli dáta z tohto programu preexportované do excelu. V excely boli zvolené osy (na ose x čas a na ose y sila) a tie boli prekopírované do Originu (64-bit), kde boli vytvorené grafy s odstránením šumom. Následne sme v programe Origin (64-bit), museli nájsť baseline, najväčší

záporný pík a vytýčiť plochu adhézie a nakoniec zintegrovať. Tieto integrácie nám poskytnú údaje o oblasti, kedy prebiehala adhézia, čiže plochu a výšku píku. Výška píku nám udáva adhéznú silu. Plocha pod krivkou sily po dráhe nám udáva prácu. Táto adhézna práca bola ďalej štatisticky vyhodnocovaná pomocou Dean-Dixnovho testu, čo je metóda na vylúčenie odľahlých hodnôt.



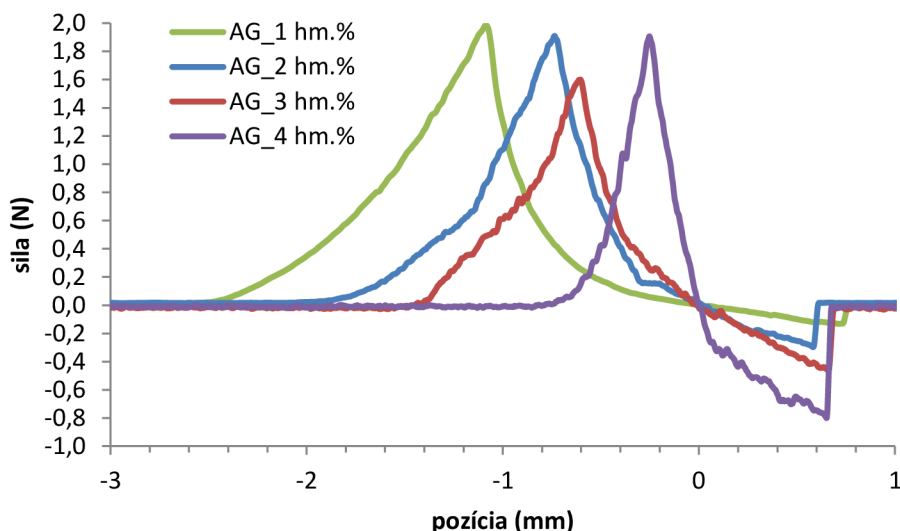
Obrázok 13: príklad záznamu z merania na trhačke Inova CU 31 M08

Ako môžeme vidieť na Obrázku 13, najskôr sa dané vzorky, ktoré boli na trhačke pripevnené oproti sebe približovali. V určitom momente sa začalo na vzorku tlačiť nastavenou silou 2 N. Pri agarózových géloch bol čas dosiahnutia nastavenej prítlačnej sily výrazne nižší ako pri PVA géloch, a preto sa pri PVA géloch musela zvýšiť rýchlosť približovania vzoriek. Ihneď ako sa dosiahla nastavená prítlačná sila sa vzorky začali oddiaľovať. Od momentu, kedy sa dosiahla sila 0 N to už bola iba adhézne sila, ktorá ich držala pokope až do ich úplného oddelenia. Úplne oddelenie nastalo vo chvíli, kedy sila opäť skočila na 0 N. Čas celého merania sa pohyboval okolo 1 minúty.

5.2.1 Adhézne vlastnosti agarózového hydrogél

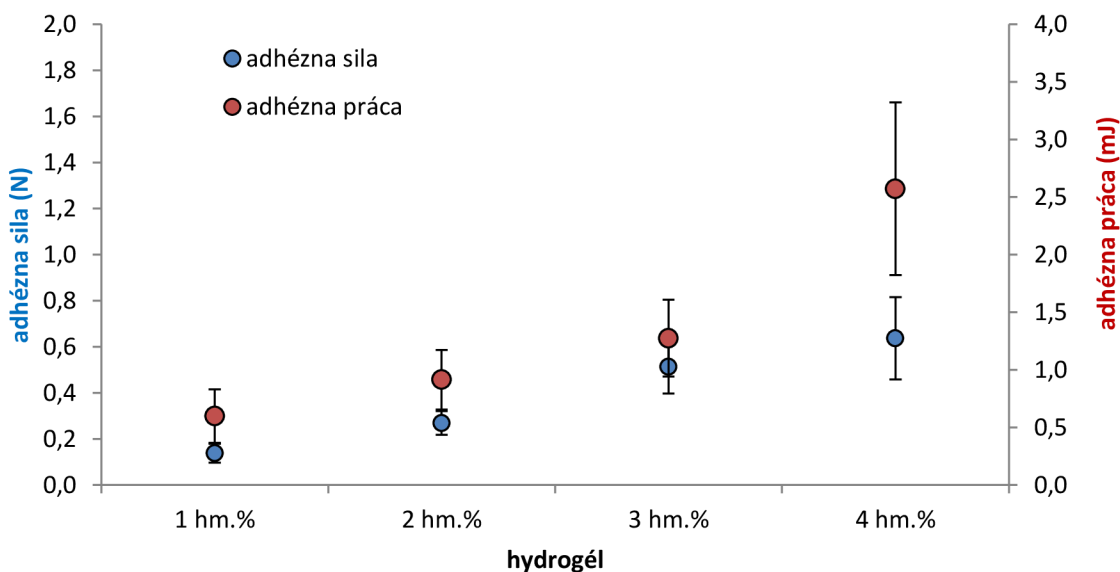
Tabuľka 2: priemerné výsledky adhéznej sily a práce pre jednotlivé roztoky agarózy

vzorka gélu	1% agaróza		2% agaróza		3% agaróza		4% agaróza	
	sila [N]	práca [mJ]	sila [N]	práca [mJ]	sila [N]	práca [mJ]	sila [N]	práca [mJ]
priemer	0,138	0,599	0,269	0,913	0,513	1,274	0,637	2,570
sm. odchýlka	0,041	0,231	0,052	0,258	0,116	0,332	0,178	0,750



Obrázok 14: porovnanie priebehu záznamov z merania pre rôzne koncentrácie agarózy

Na Obrázku 14 môžeme vidieť záznamy z merania pre jednotlivé koncentrácie roztokov agarózy. Adhézna sila rastie s narastajúcou koncentráciou roztokov, takže najväčšiu silu dosiahla 4 hm.% agaróza a naopak najmenšiu silu 1 hm.% agaróza. Je vidieť, že stanovenú prítláčnú silu dosiahli v rozdielnych pozíciách a pozícia tiež rástla s rastúcou koncentráciou.



Obrázok 15: graf adhéznej sily a práce pre jednotlivé roztoky agarózy

Na Obrázku 15 môžeme vidieť, že najmenšia adhézna sila a tak isto najmenšia adhézna práca bola pri 1 hm.% agaróze. Adhézna práca je vlastne plocha pod tou krivkou adhéznej sily, ktorá bola vypočítaná pomocou Originu integráciou plochy. Je to spôsobené tým, že 1 hm.% agaróza má oproti ostatným najväčšie viskózne vlastnosti. Tým, že voda v jej obsahu prevažuje, tak aj pri chystaní vzoriek mala najväčšiu tekutosť a aj na dotyk pôsobila veľmi vlhko. U vizuálnych pozorovaní sa u 2 hm.% agarózy vlastnosti lámali a neprevažovala ani viskozita ani elasticita. Pri meraní na trhačke ide 2 hm.% agaróza s trendom a to takým, že

s narastajúcou hmotnostnou koncentráciou rastie aj adhézna sila a práca. Čo potvrdzuje údaj, že pri 4 hm.% agaróze bola adhézna sila aj práca najvyššia. 4 hm.% agaróza bola oproti 1 hm.% veľmi elastická a tuhla už pri príprave vzoriek. Adhézia je vlastne kombinácia príspevkov viskóznej a elastickej zložky materiálu. 3 hm.% a 4 hm.% sú vysoko tuhé agarózové gély, ktoré pri položení na pevný povrch majú viskóznu zložku minimálnu a tým pádom nestihnú zmočiť celý gél, tak aby tam vznikol kontakt. Pri meraní na trhačke sa pred samotným odtrháváním pritlačovalo silou 2 N a ten gél sa stihol zmočiť. Pretlačilo sa disperzné prostredie, a preto môžeme pozorovať nárast s koncentráciou.

5.2.2 Adhézne vlastnosti PVA hydrogélu

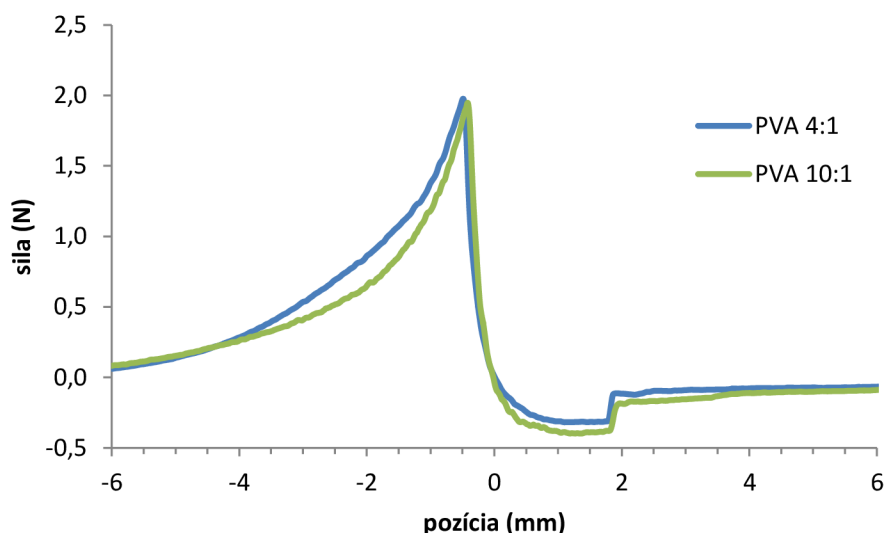
Stanovovali sa dva pomery PVA k boraxu, a to 4:1 a 10:1. Už vizuálne boli zrejme výrazne odlišné mechanické vlastnosti oproti agarózovým hydrogélom. PVA gély vykazovali vyššiu tekutosť a elasticitu, čo sa prejavilo na pozorovaných výsledkoch adhézných testov.



Obrázok 16: ukážka meraní na trhačke Inova CU 31 M08 pre hydrogély na báze PVA

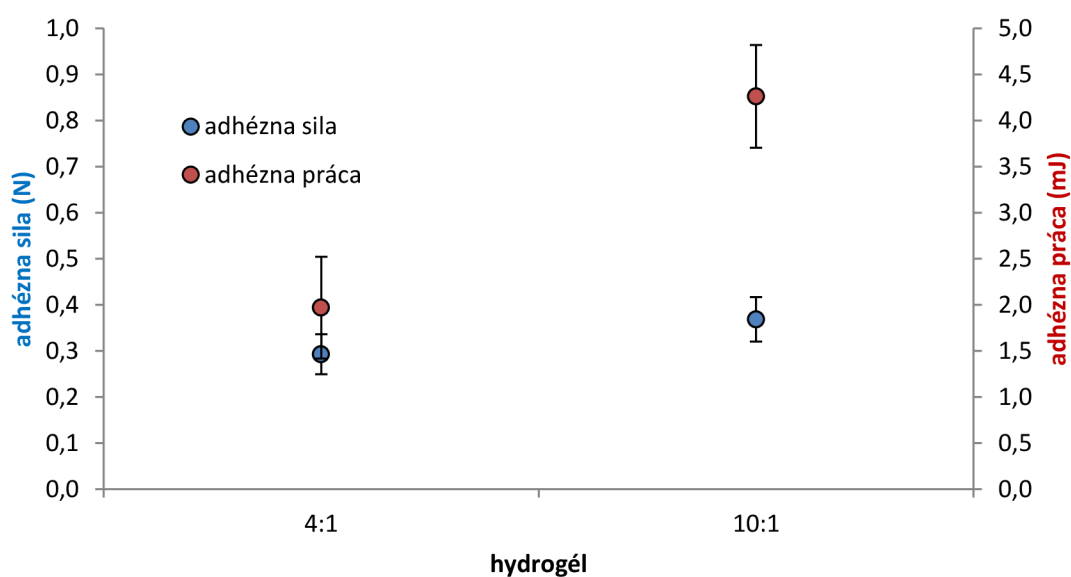
Tabuľka 3: priemerné výsledky adhéznej sily a práce pre jednotlivé pomery PVA gélu

vzorka gélu	4:1		10:1	
	sila [N]	práca [mJ]	sila [N]	Práca [mJ]
priemer	0,292	1,969	0,368	4,261
sm. odchýlka	0,043	0,551	0,048	0,558



Obrázok 17: porovnanie priebehu záznamov z merania pre dva pomery gélov na báze PVA

U PVA gélov bolo dosiahnutie stanovenej prítlačnej sily 2 N a adhéznej sily približne v rovnakom momente a na rovnakej pozícii. Pomer 4:1 a 10:1 sa výrazne nelíšili v dosiahnutej adhéznej sile.

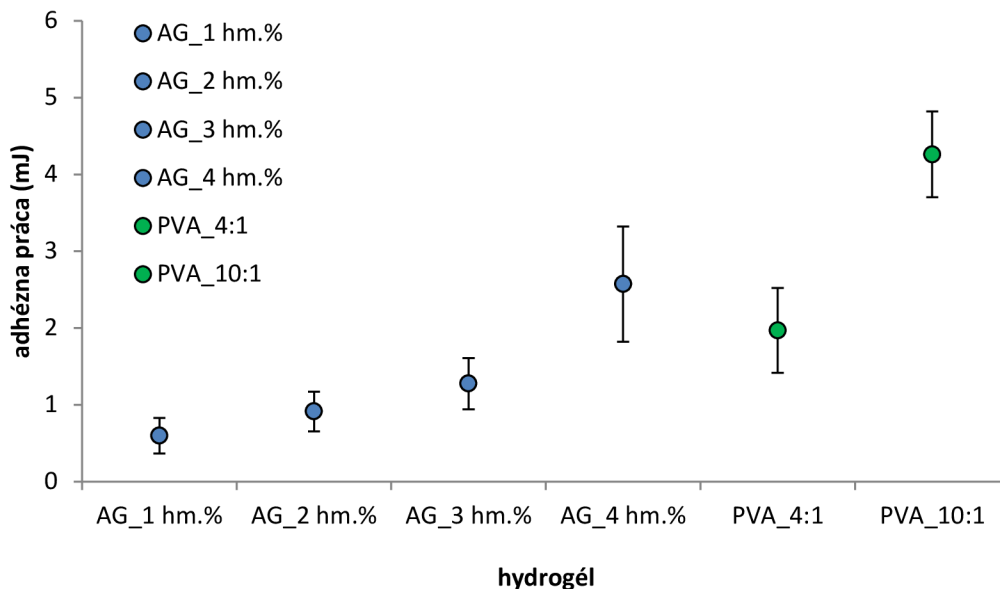


Obrázok 18: graf adhéznej sily a práce pre jednotlivé pomery PVA gélu

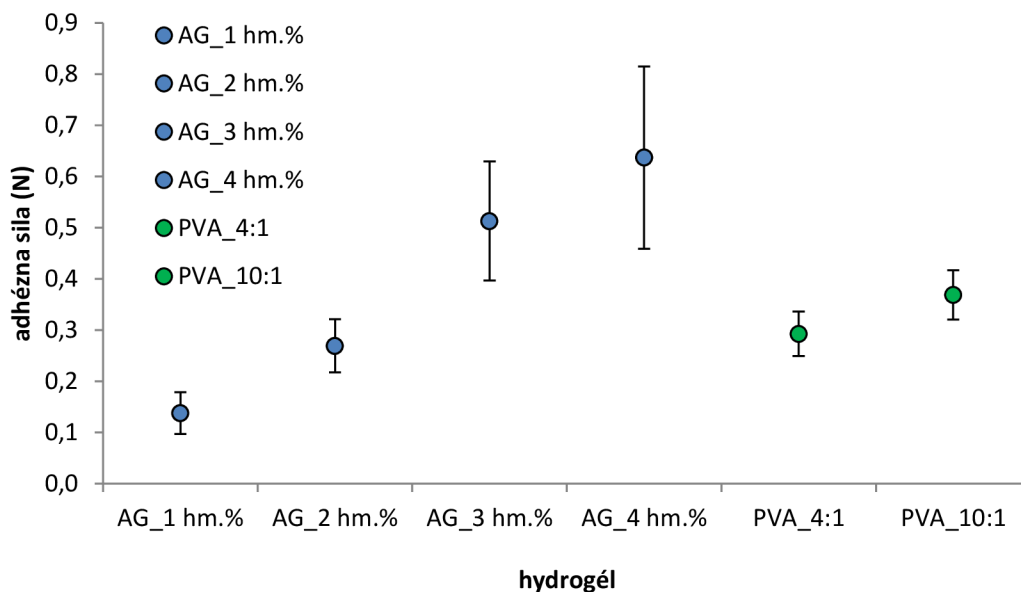
Ako už bolo spomínané, odlíšenie adhézných síl medzi pomermi 10:1 a 4:1 je v podstate zanedbateľné, tak na tomto grafe je vidno, že adhézne sily pomeru 10:1 je o trochu vyššia. V čom sa zásadne líšia je však adhézná práca, čo je vlastne sila pôsobiaca po dráhe.

5.2.3 Porovnanie adhézných vlastností fyzikálne a chemicky sieťovaných hydrogélů

Táto práca slúžila najmä na optimalizáciu metódy pre štúdium adhézie dvoch rôznych typov hydrogélů. Už pri samotnej manipulácii so vzorkami bola zrejmä ich odlišnosť.



Obrázok 19: porovnanie adhéznej práce medzi hydrogélmi na báze agarózy a PVA



Obrázok 20: porovnanie adhéznej sily medzi hydrogélmi na báze agarózy a PVA

Hydrogély na báze agarózy a PVA sa líšili v spôsobe prípravy, v type zosieťovania, v dosiahnutí adhéznej sily a práce. Hydrogély na báze agarózy sa pripravovali výrazne jednoduchšie, keďže majú fyzikálny typ zosieťovania. To znamená, že ich stačilo ohriať na dostatočne vysokú teplotu cca 85 °C a potom schladiť na laboratórnu teplotu a oni stuhli vo forme alebo v kyvete. Jednotlivé koncentrácie agarózy sa líšili v elastických a viskózných vlastnostiach. 1 hm.% agaróza bola veľmi tekutá a mala najväčšie viskózne vlastnosti. Pri

2 hm. % a 3 hm.% agaróze, by sa dalo povedať, že kombinujú viskózne vlastnosti, pre dobrý molekulárny kontakt a elasticke vlastnosti, aby odolávali deformáciám a tieto vlastnosti majú v sebe vyrovnané. Naproti tomu 4 hm.% agaróza je výrazne elastickejšia. Touto vlastnosťou jej mohli konkurovať jedine PVA gély, ktoré boli tiež dostatočne elasticke. V prípade PVA gélov sú väzby medzi reťazcami chemickej povahy, čo má za následok ešte výraznejšiu tuhosť štruktúry gélov oproti fyzikálne sieťovanej agaróze. Hydrogély na báze PVA sú teda chemicke sieťované boraxom. Ich príprava sa líši od prípravy agaróznych gélov, pretože sme sa nezameriavali na koncentračnú radu ale miešali sme ich v dvoch pomeroch. Hydrogély na báze PVA konali výrazne väčšiu adhéznú prácu ako agarózové gély. Čo sa týka adhéznej sily, tak hydrogély na báze PVA ju mali približne rovnakú ako 2 hm.%. Od PVA hydrogélov sa očakávala vysoká adhézia, čo sa však potvrdilo iba vizuálne ale nie výsledkami z trhačky.

6 ZÁVER

Táto bakalárska práca sa zameriavala na štúdium adhézie hydrogélových materiálov k povrchu. V práci boli použité hydrogély na báze troch biopolymérov a to agarózy, alginátu sodného a polyvinylalkoholu. Tieto hydrogély sa líšili typom zosieťovania a ich prípravu nebolo nutné optimalizovať, pretože je už známa. Agaróza bola sieťovaná fyzikálne, zmenou teploty. Alginát sodný a PVA boli sieťované chemicky, pridaním sieťovacieho činidla. Cieľom tejto práce bolo najmä optimalizovať metodiku na štúdium adhézie, ktorá by poskytovala komplementárne výsledky k často využíwanej makroreológii.

Prvou voľbou bolo vizuálne zistiť, či sú tieto hydrogély schopné sa udržať na naklonenej rovine, a teda či vôbec vykazujú nejakú adhéziu. Pri agaróze sa prejavovali obe adhézne vlastnosti, viskozita aj elasticita. Viskozita sa prejavovala najmä u menej koncentrovaných roztokov agarózy (0,5 hm.% a 1 hm.%). Elasticita sa prejavovala u koncentrovanejších roztokov agarózy (3 hm.% a 4 hm.%). U 2 hm.% roztoku agarózy sa tieto vlastnosti lámali a dalo by sa povedať, že boli vyrovnané. U alginátových gélov bol problém s ich homogenitou, a preto pri druhej metóde skúmania už neboli využívané. PVA gély sa po naklonenej rovine neposúvali vôbec, čo predznačovalo vysokú adhéziu.

Druhou a hlavnou metódou bola skúška ťahom, ktorá sa realizovala na trhačke Inova - hydraulický pulzátor. Vzorky sa uchytili oproti sebe a približovali sa až do momentu, kedy dosiahli nastavenú silu 2 N. Potom sa začali oddiaľovať a naberali adhéziu silu, ktorá pôsobila až do ich odtrhnutia. Adhézia je vlastne kombinácia príspevkov viskóznej a elastickej zložky materiálu. U vysoko tuhých agarózových gélov (3 hm.% a 4 hm.%) sa pri položení na povrch nestihne zmočiť ten gél, tak aby vytvoril kontakt. Avšak tým, že u trhačky najskôr pritlačujeme nastavenou silou a až potom odtrhávame, tak pri tom pritlačení sa to stihne zmočiť a pretlačí sa disperzne prostredie. Preto môžeme pozorovať nárast adhézie, tak ako tomu bolo pri agarózových géloch. Kedy s rastúcou koncentráciou narastala aj adhézna sila a práca. U PVA gélov bola výrazne vyššia adhézna práca, čo je vlastne plocha pod krivkou adhézneho sily. Adhézna sila však bola veľmi podobná ako u agarózových hydrogéllov.

Metóda skúšky ťahom realizovaná na trhačke Inova sa podľa výsledkov ukázala ako využiteľná a výstupy z tejto práce poslúžia v naväzujúcich budúcich prácach ako dobrý základ aj pre skúmanie ďalších aplikácie zaujímavejších hydrogéllov. Gélov, ktoré by sa dali využiť napr. v dermatológii a iných oblastiach medicíny.

7 ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV

- [1] VERT, Michel, Yoshiharu DOI, Karl-Heinz HELFWICH, Michael HESS, Philip HODGE, Przemyslaw KUBISA, Marguerite RINAUDO a François SCHUÉ. Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012). *Pure and Applied Chemistry*. 2012, 84(2), 377-410. DOI: 10.1351/PAC-REC-10-12-04. ISSN 1365-3075.
- [2] *Polymer database* [online]. 2015 [cit. 2019-02-18]. Dostupné z: <https://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Adhesion.html>
- [3] MYSHKIN, Nikolai K. a Alexander V. KOVALEV. ADHESION AND FRICTION OF POLYMERS. *Polymer Tribology*. IMPERIAL COLLEGE PRESS, 2009, 2009-03-26, , 3-37. DOI: 10.1142/9781848162044_0001. ISBN 978-1-84816-202-0.
- [4] M., Anne, Nicholas B. a Lindsey M. Polymer Gel Rheology and Adhesion. *Rheology*. InTech, 2012, 2012-03-07. DOI: 10.5772/36975. ISBN 978-953-51-0187-1.
- [5] KVÍTEK, L., a A., PANÁČEK. Základy koloidní chemie. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2007. ISBN 9788024416694.
- [6] BARTOVSKÁ, Lidmila a Marie ŠIŠKOVÁ. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav: mass transfer in fluid systems*. Vyd. 5., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 80-708-0579-X.
- [7] AHMED, Enas M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications. *Journal of Advanced Research* [online]. 2015, 6(2), 105-121 [cit. 2019-02-18]. DOI: 10.1016/j.jare.2013.07.006. ISSN 20901232.
- [8] BAHRAM, Morteza, Naimeh MOHSENI a Mehdi MOGHTADER. An Introduction to Hydrogels and Some Recent Applications. *Emerging Concepts in Analysis and Applications of Hydrogels* [online]. InTech, 2016, 2016-08-24 [cit. 2019-02-18]. DOI: 10.5772/64301. ISBN 978-953-51-2509-9.
- [9] SAARAI, A., Hydrogels for biomedical applications: Hydrogely pro použití v biomedicíně: doctoral thesis summary. Zlín: Tomas Bata University in Zlín, 2012. ISBN 978-80- 7454-240-4
- [10] MAITRA, J., a V. K. SHUKLA. Cross-linking in Hydrogels. *American Journal of Polymer Science*. 2014, 4(2), 25-31 [cit. 2017-04-15]. DOI: 10.5923/j.ajps.20140402.0
- [11] OKAY, O. General Properties of Hydrogels. *Hydrogel Sensors and Actuators*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010, 2009-8-11, , 1-14. Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors. DOI: 10.1007/978-3-540-75645-3_1. ISBN 978-3-540-75644-6.

- [12] CHAI, Qinyuan, Yang JIAO a Xinjun YU. Hydrogels for Biomedical Applications: Their Characteristics and the Mechanisms behind Them. *Gels*. 2017, 3(1). DOI: 10.3390/gels3010006. ISSN 2310-2861.
- [13] YAHIA, LHocine. History and Applications of Hydrogels. *Journal of Biomedical Sciences*. 2015, 04(02). DOI: 10.4172/2254-609X.100013. ISSN 2254609X.
- [14] VODRÁŽKA, Zdeněk. *Biochemie*. Praha: Academia, 1992. ISBN 80-200-0438-6.
- [15] CHO, Jin-Ku Cho, a Sang-Yong KIM. Method for Producing Biofuel Using Marine Algae-Derived Galactan [patent]. Užitný vzor, CN102421kuA. Uděleno 11.11.2011. Dostupné z: <https://www.google.com/patents/US20120053355>
- [16] FERNÁNDEZ, E., D. LÓPEZ, C. MIJANGOS, M. DUSKOVA-SMRCKOVA, M. ILAVSKY a K. DUSEK. Rheological and thermal properties of agarose aqueous solutions and hydrogels. DOI: 10.1002/polb.21370.
- [17] BOURNE, M. C. (1978). *Texture profile analysis*. Food Technology , 62–66 (July).
- [18] DJABOUROV, M., A.H. CLARK, D.W. ROWLANDS a S.B. ROSS-MURPHY. Small-angle X-ray scattering characterization of agarose sols and gels. *Macromolecules* [online]. 8901, 22(1), 180-188 [cit. 2017-05-15]. DOI: 10.1021/ma00191a035. ISSN 00249297.
- [19] CAMMACK, R. (ed.). Oxford dictionary of biochemistry and molecular biology. Rev. ed. New York: Oxford University Press, 2011. ISBN 9780198529170.
- [20] RENN, Donald W. Agar and agarose: indispensable partners in biotechnology. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* [online]. 1984, vol. 23, issue 1, s. 17-21 [cit. 2015-04-05]. DOI: 10.1021/i300013a004.
- [21] STOKOLS, Shula, Jeff SAKAMOTO, Chris BRECKON, Todd HOLT, James WEISS a Mark H. TUSZYNSKI. *Templated Agarose Scaffolds Support Linear Axonal Regeneration*. DOI: 10.1089/ten.2006.12.2777. ISBN 10.1089/ten.2006.12.2777.
- [22] LEE, Kuen Yong a David J. MOONEY. Alginate: Properties and biomedical applications. *Progress in Polymer Science* [online]. 2012, 37(1), 106-126 [cit. 2019-02-18]. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2011.06.003. ISSN 00796700.
- [23] JEONG, B., S. W. KIM a Y. H. BAE. Thermosensitive sol–gel reversible hydrogels. *Advanced Drug Delivery Reviews* 2002, 54(1), 37-51 [cit. 2016-05-14]. DOI: 10.1016/S0169-409X(01)00242-3. ISSN 0169409x

- [24] Kaklamani, Georgia; Cheneler, David; Grover, Liam M.; Adams, Michael J. and Bowen, James (2014). Mechanical properties of alginate hydrogels manufactured using external gelation. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 36 pp. 135–142
- [25] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 2. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2006. ISBN 80-7080-617-6
- [26] JIANG, Shan, Sha LIU a Wenhao FENG. PVA hydrogel properties for biomedical application. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* [online]. 2011, 4(7), 1228-1233 [cit. 2019-03-09]. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2011.04.005. ISSN 17516161.
- [27] Huei-Hsiung Wang, Tien-Wei Shyr a Mei-Shan Hu. *The elastic property of polyvinyl alcohol gel with boric acid as a crosslinking agent* [online]. 27.10.1999 [cit. 2019-03-09]. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19991220)74:13<3046::AID-APP6>3.0.CO;2-1.
- [28] AKHTAR, Muhammad Faheem, Muhammad HANIF a Nazar Muhammad RANJHA. Methods of synthesis of hydrogels ... A review. *Saudi Pharmaceutical Journal*. 2016, 24(5), 554-559. DOI: 10.1016/j.jsps.2015.03.022. ISSN 13190164.
- [29] *Inova Praha s.r.o - Zkušební stroje* [online]. [cit. 2019-03-25]. Dostupné z: <http://www.inova.cz/>
- [30] *Anton paar: atomic force microscopy (AFM)* [online]. [cit. 2019-02-18]. Dostupné z: <https://wiki.anton-paar.com/en/atomic-force-microscopy-afm/>
- [31] JALILI, Nader a Karthik LAXMINARAYANA. A review of atomic force microscopy imaging systems: application to molecular metrology and biological sciences. *Mechatronics* [online]. 2004, 14(8), 907-945 [cit. 2019-02-18]. DOI: 10.1016/j.mechatronics.2004.04.005. ISSN 09574158.
- [32] KUBÍNEK, Roman, Milan VŮJTEK a Miroslav MAŠLÁŇ. *Mikroskopie skenující sondou*. Olomouc: Univerzita Palackého, 2003. ISBN 80-244-0602- 0.
- [33] MIRONOV, Victor. *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy*. The Russian Academy of Sciences Institute for Physics of Microstructures: Nizhniy Novgotod, 2004
- [34] BOURNE, M. C. *Food texture and viscosity: concept and measurement*. 2nd ed. San Diego: Academic Press, 2002. Chap. 3, Physics and Texture. Viscoelasticity. ISBN 0121190625
- [35] *Measurement apparatus: Rotational methods* [online]. [cit. 2018-04-14]. Dostupné z: <http://ciks.cbt.nist.gov/~garbocz/SP946/node14.htm>
- [36] JANMEY, Paul A. a Manfred SCHLIWA. Rheology. *Current Biology* [online]. 2008, 18(15), R639-R641 [cit. 2019-03-10]. DOI: 10.1016/j.cub.2008.05.001. ISSN 09609822.

- [37] YAYUN, Liu a Michael DEFRANCISIS. *USE OF RHEOLOGY AS A DEVELOPING AND TROUBLESHOOTING TOOL FOR PSA APPLICATIONS* [online]. [cit. 2019-03-10]. Dostupné z: https://www.pstc.org/files/public/Liu_Yayan.pdf
- [38] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu*. I. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2003, xii, 516 s. : il. ISBN 8072042831.
- [39] VELES, Pavol. *Mechanické vlastnosti a skúšanie kovov*. Bratislava : Praha: Alfa ; SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1985, 408 s. : 362 obr., 8 tab.
- [40] [online]. [cit. 2019-03-25]. Dostupné z: http://web.tuke.sk/hf-knom/content/studenti/predmety/nom_hf/2_mechanicke_vlastnosti.pdf
- [41] *Instron* [online]. [cit. 2019-03-25]. Dostupné z: <https://www.instron.us/en-us/testing-solutions/industry-solutions/biomedical/biomaterials/hydrogel-tensile-testing>
- [42] HAN, Lu, Liwei YAN, Kefeng WANG, et al. Tough, self-healable and tissue-adhesive hydrogel with tunable multifunctionality. *NPG Asia Materials* [online]. 2017, 9(4), e372-e372 [cit. 2019-03-31]. DOI: 10.1038/am.2017.33. ISSN 1884-4049.
- [43] TANG, Jingda, Jianyu LI, Joost J. VLASSAK a Zhigang SUO. Adhesion between highly stretchable materials. *Soft Matter* [online]. 2016, 12(4), 1093-1099 [cit. 2019-03-31]. DOI: 10.1039/C5SM02305J. ISSN 1744-683X.
- [44] KIM, Seong Han, Aric OPDAHL, Chris MARMO a Gabor A SOMORJAI. AFM and SFG studies of pHEMA-based hydrogel contact lens surfaces in saline solution: adhesion, friction, and the presence of non-crosslinked polymer chains at the surface. *Biomaterials* [online]. 2002, 23(7), 1657-1666 [cit. 2019-03-31]. DOI: 10.1016/S0142-9612(01)00292-7. ISSN 01429612.
- [45] KRŽIŽ, Antonín. *HODNOCENÍ VLASTNOSTÍ SYSTÉMŮ TENKÁ VRSTVA-SUBSTRÁT EVALUATION OF PROPERTIES OF THIN FILM-SUBSTRATE SYSTEMS* [online]. 2009 [cit. 2019-04-15]. Dostupné z: <https://dspace5.zcu.cz/bitstream/11025/16435/1/Kriz.pdf>
- [46] BARNES, H.A. *An introduction to rheology*. 3. Amsterdam: Elsevier, 1998. ISBN 9780444874696
- [47] BENEŠ, J., KYMPLOVÁ J. a F. VÍTEK. *Základy fyziky pro lékařské a zdravotnické obory: pro studium i praxi*. Praha: Grada, 2015. ISBN 9788024747125.
- [48] SUDRE, Guillaume, Ludovic OLANIER, Yvette TRAN, Dominique HOURDET a Costantino CRETON. Reversible adhesion between a hydrogel and a polymer brush. *Soft Matter* [online]. 2012, 8(31) [cit. 2019-04-30]. DOI: 10.1039/c2sm25868d. ISSN 1744-683X.

8 ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV

8.1 Zoznam použitých skratiek

PVA	polyvinylalkohol
IPN	inter penetračná sieť
RTG	rentgén
DNA	deoxyribonukleova kyselina
ManA	mannruova kyselina
GulA	guluronova kyselina
AFM	mikroskopia atómových síl
STM	skenovací tunelový mikroskop
PDA-PAM	polydopamín-polyakrylamid
PDMA	poly(N,N-dimetylakrylamid)
pHEMA	polyhydroxyetylmetakrylát

8.2 Zoznam použitých symbolov

G'	elastický modul
G''	stratový (viskózny) modul
F	sila
τ	tangenciálne napätie
$\frac{du}{dy}$	gradient rýchlosti
η	dynamická viskozita
ν	kinematická viskozita
σ	normálové napätie
E	konštanta úmernosti – Youngov model
ε	relatívne predĺženie
Υ	rovnovážna deformácia