



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 HYDROGELŮ NA BÁZI POLY(VINYLALKOHOLU)

ADHESION OF THE HYDROGELS BASED ON POLY(VINYLALCOHOL)

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Jiří Příbyl

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Michal Kalina, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1663/2020 Akademický rok: 2020/21
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Student: **Jiří Příbyl**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie pro medicínské aplikace
Vedoucí práce: **Ing. Michal Kalina, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Adheze hydrogelů na bázi poly(vinylalkoholu)

Zadání bakalářské práce:

- 1) Prostudovat problematiku adheze hydrogelů se zaměřením na postupy, jak cíleně modifikovat adhezi těchto materiálů přidavkem vhodného aditiva.
- 2) Definovat modelové zástupce hydrogelových matric na bázi PVA pro následné laboratorní experimenty.
- 3) Posoudit využitelnost dostupných instrumentálních metod pro měření adheze PVA hydrogelů na pracovišti studenta a definovat vhodnou metodiku pro experimentální část práce.
- 4) Vlastní studium adheze zvolených hydrogelových matric a jejich modifikace přidavkem interpenetrujícího aditiva do zvolených zástupců PVA hydrogelů.
- 5) Zhodnocení získaných experimentálních výstupů a formulace závěrů práce.

Termín odevzdání bakalářské práce: 30.7.2021:

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

Jiří Příbyl
student(ka)

Ing. Michal Kalina, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2021

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTARKT

Tato bakalářská práce je zaměřená na studium adhezní vlastností hydrogelů na bázi polyvinyl alkoholu pomocí reometru. Použité hydrogely jsou rozděleny do tří skupin fyzikální, chemické a modifikované pomocí škrobu, PEG nebo želatiny. Následně byly adhezní vlastnosti hydrogelů stanoveny pomocí *pull off testu* měřené na reometru. Z experimentálních výsledků byly stanoveny závislosti adhezních vlastností na různých parametrech jako koncentrace, molekulová hmotnost, proces mražení/tání, množství přídavku glutaraldehydu a na druhu a poměru přidaného aditiva. Ze získaných výsledků bylo zjištěno, že jako aditivum pro zvýšení adhezních vlastností je vhodný škrob a v případě, že chceme adhezní vlastnosti snížit je vhodné použít PEG.

ABSTARCT

This bachelor thesis was focused on the study of adhesion properties of hydrogels based on polyvinyl alcohol using a rheometer. The used hydrogels were divided into three groups, physical, chemical, and modified with starch, PEG or gelatin. Subsequently, the adhesion properties of the hydrogels were determined using a pull off test measured on a rheometer. From the experimental results, the dependences of the adhesion properties on various parameters such as concentration, molecular weight, freezing / thawing process, amount of glutaraldehyde addition and on the type and ratio of added additive were determined. From the following results, it was found that starch is suitable as an additive for increasing the adhesion properties, and on the other side, PEG can be used to reduce the adhesion properties.

KLÍČOVÁ SLOVA

glutaraldehyd, adhezní charakteristiky, PVA hydrogely, PEG, škrob, želatina

KEYWORDS

glutaraldehyde, adhesion properties, PVA hydrogels, PEG, starch, gelatin

PŘIBYL, Jiří. *Adheze hydrogelů na bázi poly(vinylalkoholu)*. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/130300>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Michal Kalina.

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 práce a děkana FCH VUT.

.....
Jiří Příbyl

Poděkování:

Na tomto místě bych velmi rád poděkoval vedoucímu mé bakalářské práce, Ing. Michalu Kalinovi Ph.D. za jeho čas, který mi věnoval při konzultacích, odborné vedení, cenné rady, a především za jeho trpělivost. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Jiřímu Smilkovi Ph.D. za zaučení a rady při měření na reometru. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat své rodině a přátelům za podporu během studia.

OBSAH

1	Úvod.....	7
2	Teoretická část	8
2.1	Adheze	8
2.1.1	Fyzikální adheze.....	8
2.1.2	Chemická adheze.....	9
2.1.3	Adheze polymerů	9
2.1.4	Adhezí vlastnosti polymerních gelů	9
2.1.5	Dahlquistovo kritérium	10
2.1.6	Měření adheze	11
2.1.7	Metody měření adheze	11
2.2	Reologie.....	13
2.2.1	Newtonské kapaliny	15
2.2.2	Nenewtonské kapaliny	15
2.2.3	Viskoelastické látky	16
2.2.4	Měření reologie	16
2.2.5	Reologické měření adheze.....	16
2.3	Hydrogely	17
2.3.1	Klasifikace hydrogelů	17
2.3.2	Vlastnosti hydrogelů	18
2.3.3	Gelace.....	19
2.3.4	Metody přípravy hydrogelů.....	20
2.3.5	Vliv vnějších podmínek na chování gelů	22
2.3.6	Využití hydrogelů.....	23
2.3.7	Polyvinyl alkohol	24
3	Současný stav řešené problematiky	25
4	Cíle experimentální části.....	27
5	Experimentální část.....	28
5.1	Použité chemikálie.....	28
5.2	Použité laboratorní zařízení a přístroje.....	28
5.3	Pracovní postup přípravy fyzikálně síťovaných PVA hydrogelů.....	29
5.3.1	PVA hydrogely s různými časy mražení.....	29
5.3.2	PVA hydrogely s rozdílnými počty cyklů mražení	29

5.3.3	PVA hydrogely s rozdílnou molekulovou hmotností PVA.....	30
5.3.4	PVA hydrogely s různou koncentrací PVA	30
5.4	Pracovní postup přípravy chemicky síťovaných PVA hydrogelů	30
5.4.1	PVA hydrogelů s různým přídatkem GA	30
5.5	Pracovní postup modifikovaných PVA hydrogelů s aditivou	31
5.5.1	PVA hydrogely s přídatkem škrobu	31
5.5.2	PVA hydrogely s přídatkem PEG	31
5.5.3	PVA hydrogely s přídatkem želatiny	32
5.6	Měření adheze PVA hydrogelů na reometru	33
5.7	Optimalizace měření adheze pomocí reometru	33
5.8	Vyhodnocení reologických adhezních dat.....	34
6	Výsledky a diskuze	36
6.1	Optimalizace nastavení měření.....	36
6.2	Optimalizace přípravy fyzikálního PVA gelu	38
6.3	Výsledky pro fyzikální PVA hydrogely	39
6.3.1	Vliv koncentrace na adhezní vlastnosti PVA hydrogelu.....	39
6.3.2	Vliv molekulové hmotnosti na adhezní vlastnosti PVA hydrogelu	39
6.3.3	Vliv mražení na adhezní vlastnosti PVA hydrogelu	40
6.4	Výsledky pro chemické PVA hydrogely	42
6.4.1	Vliv přídatku glutaraldehydu na adhezní vlastnosti PVA hydrogelu.....	42
6.5	Výsledky adhezních vlastností pro PVA hydrogely s přídatkem aditiv	44
6.5.1	Vliv škrobu na adhezní vlastnosti PVA hydrogelu	45
6.5.2	Vliv PEG na adhezní vlastnosti PVA hydrogelu	46
6.5.3	Vliv želatiny na adhezní vlastnosti PVA hydrogelu	48
6.5.4	Porovnání aditiv	51
7	Závěr	52
8	Zdroje	54
9	Seznam použitých zkratk	58
9.1	Použité zkratky	58
9.2	Použité symboly	58
10	Přílohy	59

1 ÚVOD

Tato bakalářská práce se zabývá studiem adhezních vlastností hydrogelů na bázi polyvinyl akoholu (PVA). Hydrogely jsou polymerní látky, které jsou tvořeny makromolekulární sítí vzájemně propletených řetězců, schopné vázat velký objem disperzního prostředí. Hydrogely na bázi PVA mají široké uplatnění v textilním, kosmetickém a papírenském průmyslu. Avšak hlavní využití spočívá ve farmaceutických a biomedicínských aplikacích právě díky jeho nízké toxicitě a vysoké biokompatibilitě. Mezi další výhody hydrogelů na bázi PVA spočívá ve snadné tvorbě fyzikálních, chemických i hybridních hydrogelů.

Kvůli široké škále aplikací je důležité umět kvantifikovat a optimalizovat měření různých vlastností jako je mechanická odolnost, difúzní vlastnosti nebo adhezní vlastnosti, které se řešily v této bakalářské práci. Mezi adhezní vlastnosti patří adhezní síla a práce, které obecně udávají přilnavost látky (hydrogelu) k substrátu. Stanovení adhezních vlastností však může být poměrně složité, protože se mnohdy nedokáže optimalizovat proces měření a jeho reprodukovatelnost. Cílem tedy bylo navrhnout a optimalizovat proces měření a vyhodnocení adhezních vlastností za využití reometru.

Adhezní vlastnosti jsou závislé na různých parametrech. Například jako je koncentrace, molekulová hmotnost, čas mražení, počet cyklů, přídavek glutaraldehydu (GA), který funguje jako síťovací činidlo a přídavky různých aditiv. Proto jako další cíl práce bylo stanovit závislosti adhezních vlastností na různých parametrech.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Adheze

Adheze je důležitou charakteristikou materiálů, se kterou se setkáváme v přírodních systémech, ale i také ve strojírenství nebo medicíně. Je to relevantní pro mnoho vědeckých a technologických oblastí a v posledních letech se stala důležitým studijním předmětem. Adheze je proces přichycení jedné látky ke druhé, a proto ji můžeme nazývat také přilnavost. Adheze vyžaduje energii, která může pocházet z fyzikálních nebo chemických vazeb, proto adhezi dělíme na chemickou a fyzikální. Adheze je tendence povrchů přilnout k sobě. Lze ji měřit pomocí adhezní práce, která má jednotky J/m^2 . Je to energie potřebná k oddělení 1 m^2 spojených materiálů. Může být také definována jako síla potřebná k vytržení proužku materiálu, který je široký 1 m (jednotka – N/m). S adhezí je velmi často spojována povrchová energie, ale zvýšení povrchové energie nemusí zlepšit adhezi. Takže energie potřebná k oddělení polymeru od povrchu není přímo úměrná povrchovému napětí. Typická povrchová energie polymeru je okolo 40 mN/m , zatímco typické hodnoty adhezní práce jsou v rozmezí 20 až 1000 N/m . To poukazuje, že adheze nejsou přímo úměrné povrchovému napětí, ale jsou řádově silnější. Pokud jde, ale o zahájení přilnavosti nesmí se na povrchové napětí, popřípadě smáčení, zapomínat, protože při zahájení adheze hrají velkou roli [1].

V případě vzniku, či přetrvávání adheze existuje mnoho typů sil, které mohou nastat, když dojde ke kontaktu dvou povrchů [1].

- Mechanická adheze – Přilnavý polymer proudí do pórů substrátu, a tak polymer zablokuje póry. Pokud tekutina v pórech ztvdne dojde k interakci jako u lepidla a vznikne tak silná vazba mezi polymerem a substrátem.
- Nespecifická nebo disperzní adheze: - Tato přilnavost je způsobena slabými nespecifickými mezi molekulovými silami, které jsou přítomny ve všech materiálech. Jako příklad nespecifických sil můžeme uvést Van der Waalsovy síly.
- Elektrostatická adheze – Elektrostatická adheze je založena na vytvoření elektrické dvojvrstvy, při které dochází ke kontaktu a výměně elektronů. Tím se vytvoří elektrostatická nebo Coulombické síly.
- Specifická adheze – Ke specifické adhezi dochází, když atomy nebo molekuly dvou povrchů vytvoří specifické vazby, jako jsou vodíkové můstky. Tyto vazby jsou zodpovědné za vysoké teploty varu kapalin.
- Difúzní adheze – K difúzní přilnavosti dochází, když jsou oba polymerní materiály navzájem rozpustné a dostatečně mobilní, aby se mohly rozptýlit. I velmi malé promíchání může způsobit silnou adhezi [1].

2.1.1 Fyzikální adheze

V případě, že fyzikální interakce převládají nad chemickými interakcemi, pak mezifázová pevnost látek může souviset s povrchovými energiemi v daném systému. Fyzikální adheze velmi často souvisí s Van der Waalsovými silami mezi částicemi na rozhraní. Proto působí na velmi krátkou vzdálenost, obvykle $0,3$ až $0,5 \text{ nm}$ a dosahují pevnosti od $0,7$ až po 7 GPa . Míra fyzikální adheze je zásadně ovlivněna smáčivostí matrice. Pro adhezi mezi matricí a sekundární fází je nutná dobrá smáčivost, která je charakterizována kontaktním úhlem (α). Kontaktní úhel

je kvantitativní mírou molekulárních interakcí pevná látka – kapalina a poskytuje také informace o povrchové energii. Pro správné stanovení povrchové energie musí být správně popsány parametry smáčení a kontaktních úhlů, které jsou založeny na teoretickém Youngově kontaktním úhlu za předpokladu, že může být dosaženo rovnovážného stavu. Pro dobrou smáčivost musí být kontaktní úhel v rozmezí 0° až 90° . V opačném případě, kdy je kontaktní úhel v rozmezí 90° až 180° dochází ke špatné smáčivosti [2,3].

2.1.2 Chemická adheze

Atomy nebo molekuly dvou materiálů, mezi kterými dochází k adhezi, vytváří chemické vazby, které mohou být iontového nebo kovalentního charakteru. Tyto chemické vazby se významně podílí na adhezi mezi adhezivem a substrátem. Tyto vazby se považují za primární ve srovnání s fyzikálními vazbami jako jsou Van der Waalovy síly. Primární a sekundární pojmy vychází z relativní síly vazebného spojení jednotlivých typů interakcí. V případě že máme na jedné straně substrát na druhé straně polymer může na jejich rozhraní dojít k chemické reakci, která zapříčiní vznik další fáze (mezifáze). Mezifázová chemická vazba patří mezi hlavní promotory chemické adheze. Tato vazba působí na vzdálenosti 0,1 až 0,3 nm, ale její pevnost dosahuje teoreticky vysokých hodnot, a to v rozmezí 7 až 70 GPa. Proto platí, že chemická adheze je obvykle nejsilnější formou adheze [2].

2.1.3 Adheze polymerů

Adhezní vazba je vytvořena ve dvou fázích. První fáze zahrnuje pohyb molekul polymeru směrem k pevné ploše a jejich orientaci na ní. Tento proces bývá ve většině procesů podporovaný zvýšením teploty a tlaku, také může docházet k přechodu jedné z fází do kapalného stavu. Při druhé fázi dochází k přímé interakci mezi polymerem a pevným povrchem. V této fázi se projevují kovalentní vazby, a to především při vzdálenosti menší než 0,5 nm. Iontové a Van der Waalovy síly se obvykle vyskytují při vzdálenosti od 1 do 100 nm [4].

2.1.4 Adhezní vlastnosti polymerních gelů

Při kontaktu nezesíťovaných nebo lehce zesíťovaných polymerů s povrchem jiného materiálu při teplotě, která je vyšší, než teplota jeho skelného přechodu dojde ve většině případů k vytvoření adhezní vazby. Tak ve většině případů dojde k vytvoření vazby s měřitelnou silou. Adheze polymerů k substrátu je ovlivněna jeho viskoelastickými vlastnostmi jako je povrchové a mezifázové napětí. Adhezivní polymer musí kombinovat kapalné vlastnosti, aby dokázal vytvořit dobrý molekulární kontakt za daného tlaku. Nejenže musí mít správné kapalné vlastnosti, ale také musí splňovat i správné vlastnosti dané pro tuhé látky. Jednou z těchto vlastností je odolnost proti deformaci. Tuto kombinaci vlastností nejčastěji vyžaduje polymer s vysokou molekulovou hmotností na vytvoření základní struktury adheziva a frakci s nízkou molekulovou hmotností. Tento polymer podporuje jak průtok, tak odolnost vůči deformaci [5].

Tvorba adhezivních vazeb vyžaduje dostatečnou pohyblivost segmentů uvnitř gelu. Pohyblivost je důležitá zejména kvůli kontaktu v molekulárních rozměrech, a to mezi adhezivem (gelem) a pevným substrátem po dobu, kdy dochází ke kontaktu. Když dochází k separační fázi musí být adhezivum schopné přizpůsobit se velké deformaci a musí dokázat rozptýlit a uskladnit velké množství energie, tak aby nedošlo ke vzniku zlomenin, nebo prasklin. Při prvním kontaktu gelu a povrchu druhé látky dojde na rozhraní ke vzniku malé kontaktní

plochy. V těchto kontaktních zónách dochází k navlhčení povrchu. S postupem času dochází ke vzniku nových kontaktních zón a ke zvětšování těch stávajících. Kontakt je velmi důležitý pro určení pevnosti adhezních sil, proto při kontaktu závisí na povrchovém napětí a schopnosti gelu smáčet povrch [5].

2.1.5 Dahlquistovo kritérium

Adheziva citlivá na tlak (PSA) patří mezi nejběžnější typy adheziv. Ačkoliv jsou PSA navržena tak, aby spojovala dva povrchy dohromady, liší se od ostatních adheziv několika způsoby. Zaprvé PSA se používají jako nestrukturální adheziva a zadruhé obvykle drží na povrchu při kontaktu bez jakékoli chemické reakce. Je důležité také poznamenat, že i když jsou PSA adheziva citlivá na tlak není potřeba vyvinout příliš velký tlak, aby došlo k přichycení na materiál. Měřená adheze je potom spíše necitlivá na tlak aplikovaný při kontaktu. Díky této vlastnosti je použití PSA velmi snadné a bezpečné. Podobně jako u všech tříd adheziv musí být PSA schopné vytvořit vazbu, takzvaně navázat molekulární kontakt a poté udržovat minimální úroveň napětí při odpojení [6].

Mezi vrstvami PSA obvykle nedochází k adhezi kromě povrchové energie. Standardní PSA musí být relativně „tekuté“ jinak nedosáhneme kvalitního kontaktu s povrchy látek. Tuto skutečnost popisuje Dahlquistovo kritérium. V případě, že dojde k přitlačení PSA k povrchu podložky, došlo by k maximalizování adheze, pokud by se dosáhlo dokonalého kontaktu s povrchem podložky. K dokonalému kontaktu s povrchem nemůže dojít, protože reálné látky mají drsné povrchy a tím dochází ke zvýšení adheze. Ve skutečnosti je drsný povrch vážný problém pro PSA. Pokud lehký tlak umožní kontakt látky pouze s vrcholy povrchu, pak dojde k snížení adheze. Předpokládáme drsný povrch, kde R je poloměr typického hrbolatego prvku na povrchu a h je výška daného hrbu. Pokud budeme předpokládat práci adheze mezi povrchem a adhezivem beze ztrát, pak je schopnost materiálu přilnout k povrchu definován pomocí kritického modulu G_C .

$$G_C = W \cdot \sqrt{\frac{R}{h^3}} \quad (1)$$

Když modul adheziva $G < G_C$ bude adhezivum spontánně proudit i při nejmenším tlaku a bude dosaženo maximální přilnavosti. Z toho vyplývá, že potřebujeme velmi ostré předměty, aby došlo k získání nízkého modulu G .

Dahlquist přišel s prohlášením, ze kterého vyplývá, že pro měřitelné adheze musí modul pružnosti být pod určitou pevnou hodnotou, která je zcela nezávislá na povaze adheziva, přilnavosti nebo použitého tlaku. Došlo k rozhodnutí, že právě daná určitá pevná hodnota, by měla být 0,3 MPa. Velmi nejasné a matoucí se může zdát, že jde o modul pružnosti v tahu E , takže modul smyku G , který je pro adheziva mnohem důležitější by měl být na hodnotě 0,1 MPa. Také můžeme říct, že modul pružnosti ve smyku G při vazebné frekvenci 1 Hz musí být nižší než 0,1 MPa, aby adhezivum mohlo během doby kontaktu vytvořit dobrý adhezivní kontakt se substrátem. Kvantitativním měřítkem kvality kontaktu a pevnosti adhezivního spoje je množství mechanické energie rozptýlené během procesu odtržení adheziva od substrátu. Pokud má PSA modul pružnosti, který leží v blízkosti hodnoty Dahlquistova kritéria, je proces

přerušení vazeb potom určen spojením objemových a mezifázových reologických vlastností materiálů [7].

2.1.6 Měření adheze

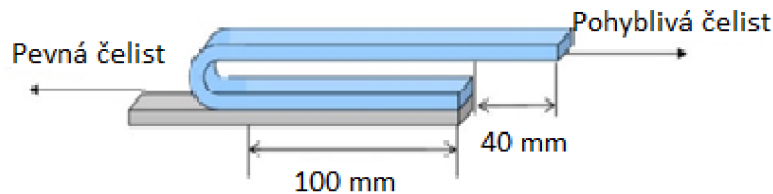
Dosud nikdo nebyl schopen spolehlivě předpovědět pevnost adheze čistě na základě vlastností adheziva a substrátu. Spíše, než ke snaze pokusit se určit pevnost adheze teoreticky je výhodnější přejít na testování a získat experimentální data. Testování je však velmi důležitý aspekt technologie adheziv. Testování můžeme provádět pro nejrůznější účely. Existuje velké množství metod, které se používají pro stanovení adheze. Ke stanovení adheze můžeme použít destruktivní nebo nedestruktivní metody. Při měření adheze za použití destruktivních metod aplikujeme zátěžovou sílu a měříme, kdy dojde k delaminaci. Použití nedestruktivních metod spočívá ve vysílání energetických pulzů na rozhraní materiálů a následném stanovení energetických ztrát. Pro stanovení přesných a správných výsledků pro měření adheze je nutné zajistit reprodukovatelnost a spolehlivost. Způsoby měření je tedy nutné provádět opakovaně aby došlo k získání konzistentních výsledků, které budou mít vypovídající hodnotu. Při měření adheze u hydrogelů je důležité dbát na mechanické vlastnosti, protože se jedná o viskoelastické materiály. Musíme tedy dávat pozor na deformaci a teplotu, obzvlášť když se budeme pohybovat u teploty blízké skelnému přechodu námi zvoleného polymeru. Pro správné zvolení testu se musíme rozhodnout, zda námi hledané informace o adhezi budou kvantitativní nebo kvalitativní. Kvantitativní data můžeme získat použitím například testem tahu nebo odlupování (*pull of test* nebo *peel test*). Další kvantitativní test je přilnavost smykem. Všechny tyto testy spočívají v měření síly, která je potřebná pro odtržení hydrogelu od substrátu. Pro získání kvalitativních dat o adhezi můžeme použít takzvaný prstový test (*finger test*), test na nakloněné ploše nebo opakovaným nanesením hydrogelu na substrát a následném odlepení [8].

2.1.7 Metody měření adheze

Prstový test (*finger test*) patří mezi nejjednodušší metody sloužící k určení adhezních vlastností. Při tomto testu si nanese námi určené množství hydrogelu mezi ukazováček a palec jedné ruky a postupným oddalováním zjišťujeme, jak je obtížné gel oddělit. Můžeme zjistit, zda má gel tendenci se postupně natahovat, nebo natahování odolávat a náhle se přetrhnout. Mezi hlavní nevýhody této metody patří, že námi získaná data jsou pouze vizuální a velmi subjektivní. Není žádná možnost, jak určit přesnou sílu potřebnou k odtržení. Z tohoto důsledku je pak reprodukovatelnost tohoto testu naprosto minimální a tato metoda slouží k porovnávání hydrogelu s různou přilnavostí [9].

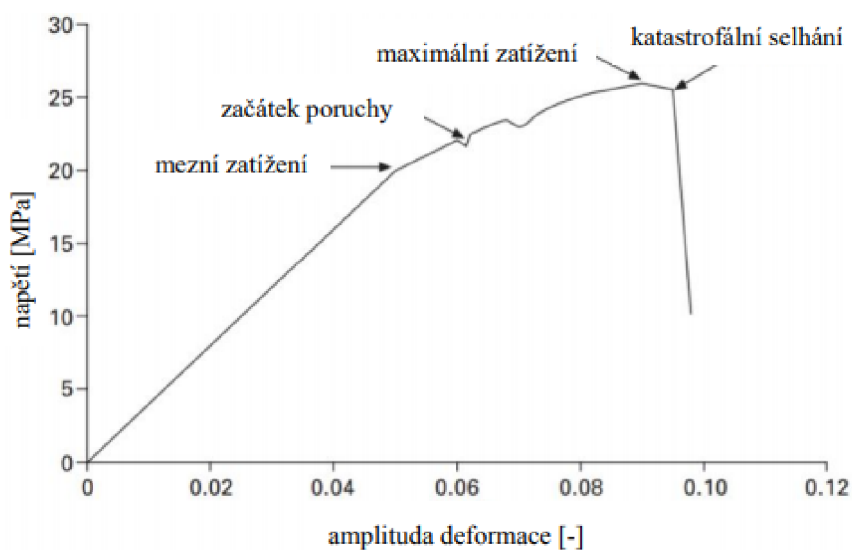
Odlupovací test (*peel test*) je test použitelný pro elastické materiály. Při tomto testu je elastický materiál nanesen na substrát a následně je elastický materiál odtrháván od substrátu a tím je měřena přilnavost. Důležitou podmínkou pro tento test je schopnost elastického materiálu ohýbat se přes úhel 90° (popřípadě 180°) bez vytvoření prasklin či zlomenin. V praxi se využívají dvě verze tohoto testu. Tyto verze se liší pouze v úhlu, pod kterým je elastický materiál odlepován. Buď se udržuje konstantní úhel 90° nebo 180°, na obrázku 1 je schéma *peel* testu pro 180°. Po nanesení hydrogelu na substrát je jeden konec fólie uchopen a mechanickým zařízením je následně odtržen od substrátu konstantní rychlostí pod konstantním úhlem. Tento test se používá k určení síly, která je potřebná pro odtržení hydrogelu od substrátu. Výsledek testu je obecně znázorněn jako $F [N]$, neboli síla potřebná k odtržení

pásky (hydrogelu) o délce 25 nebo 50 mm. Námí naměřená síla odlupování představuje praktickou adhezi. Odlupovací test se používá k ověření jestli, adhezivum splňuje minimální hodnotu pevnosti vazby, k určení optimálních podmínek či ověření vlivu okolních podmínek na pevnost vazby [8,10].



Obrázek 1: schéma peel testu [10].

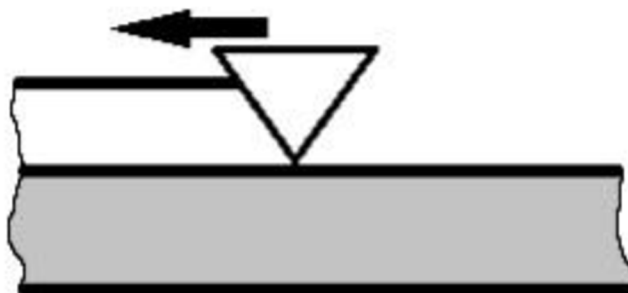
Test přilnavosti smykem je jednou z běžných metod, která se používá pro měření adheze pomocí smykového namáhání. Průměrné smykové napětí v adhezivní vrstvě je podíl aplikovaného zatížení na oblasti spojeného překrytí. Při této metodě může být zaznamenáno mezní zatížení, bod maximálního zatížení, začátek poruchy (první pokles zatížení), nebo bod kdy dojde ke katastrofickému selhání. Grafické zobrazení měření této metody je zobrazeno na obrázku 2. Na tom samém obrázku jsou naznačeny i hlavní body. U této metody existuje spousta možností, jak danou aparaturu nakonfigurovat [8].



Obrázek 2: Grafické zobrazení hodnot testu přilnavosti smykem [8].

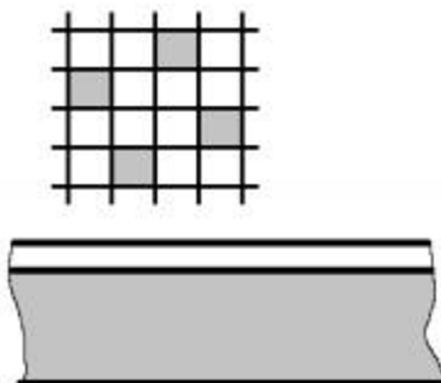
Test přilnavosti senzorem se provádí tak, že se senzor přivede za dané síly po stanovenou dobu do kontaktu s povrchem měřeného hydrogelu. Poté je senzor oddalován konstantní rychlostí a za stálého měření sil, která je potřebná pro oddálení. Výsledná závislost separačních sil na vzdálenosti senzoru od počáteční polohy nám je schopná určit potřebné informace o adhezi materiálu. Naměřená přilnavost je závislá na rychlosti vzdalování, době kontaktu a síle stlačení. Přilnavost je také závislá na senzoru, který použijeme, protože do výsledné závislosti se promítne například tvar sondy nebo materiál, z kterého je sonda vyrobena [5].

Scratch test je test, který je možný využít k posouzení tenké vrstvy. Tenká vrstva námi vybraného hydrogelu je umístěna na masivní vzorek druhého materiálu (substrát). Měření se provádí tak, že do zkoušené vrstvy je vytvořen vryp tažením diamantového hrotu s geometrií odpovídající Rockwellovskému hrotu. Přítlačná síla je zvyšována až do doby, kdy dojde k utržení tenké vrstvy hydrogelu. K vyhodnocení přilnavosti je použita přístrojem vyvinutá přítlačná síla. Princip scratch testu je zobrazen na obrázku 3 [5].



Obrázek 3: Schéma scratch testu [5].

Mřížkový test, podobně jako u scratch testu posuzuje mřížkový test adhezi tenké vrstvy hydrogelu na masivním vzorku druhého materiálu neboli substrátu. Podstatou této metody je provést pět rovnoběžných vrypů speciálním přístrojem a dalších pět vrypů, jenž na první sadu vrypů budou kolmé. Hloubka vrypů je zpravidla až na podkladový materiál s rozestupem, který závisí na hloubce tenké vrstvy. Poté se na vrstvu nalepí páska a strhne se. Vyhodnocení pak závisí na počtu neodtržených čtverců, čím více čtverců zůstane nestržených tím vyšší je adheze hydrogelu. Schéma mřížkového testu je na obrázku 4 [5].



Obrázek 4: Schéma mřížkového testu [5].

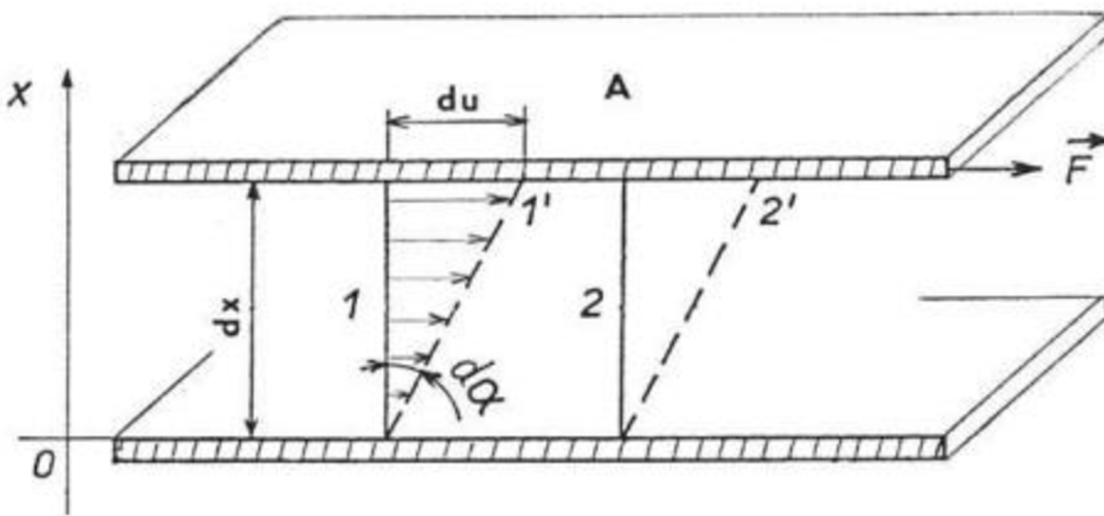
2.2 Reologie

Reologie je vědní disciplína, která se zabývá deformací pevných látek a tokovým chováním kapalin vlivem vnějších sil. Reologie byla založena roku 1929 Eugenem C. Binghamem a Markusem Reinerem. Zjednodušeně by se dala popsat jako studium zabývající se vlastností materiálů, které určují jejich odezvu na mechanickou sílu v závislosti na různých parametrech. Těmi parametry může být teplota, čas, namáhání, relaxace a další. Tok, který je základním předmětem studie tohoto oboru, můžeme považovat za druh deformace. Tento druh deformace je velmi dobře pozorovatelný hlavně u kapalin. Působením vnějších sil dochází ke stálému zvětšování deformace (toku), přičemž rychlost zvětšování toku je přímo úměrná působící vnější

síle. Za určitých podmínek, jako správný tlak, teplota, nebo dostatečně dlouhý časový úsek, tak můžeme tok pozorovat u všech materiálů. Matematickým vyjádřením tokových vlastností kapalin jsou takzvané reologické stavové rovnice. Tyto rovnice nejčastěji popisují vztah mezi deformačním smykovým napětím (τ) a deformací kapaliny. Grafickou podobou jsou tokové křivky. Určeme si rychlostní profil toku v kapalině mezi nepohyblivou a pohybující se deskou, jako na obrázku 5 [11,12].

Spodní deska je nepohyblivá a horní deska o ploše (A) je vůči té spodní desce pohyblivá. Horní deska se pohybuje rychlostí (v), která je vyvolána silou (F). Tečné napětí je poté dán poměrem působící síly (F) na plochu o velikosti (A):

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (2)$$



Obrázek 5: Schéma rychlostního profilu [12].

Za předpokladu, že mezi deskami protéká ideálně viskózní kapalina, tak pro tečné napětí platí klasický Newtonův zákon:

$$\tau = \eta \cdot \frac{du}{dx} = \eta \cdot D \quad (3)$$

kde η je dynamická viskozita charakterizující vnitřní tření kapaliny. Hodnota dynamické viskozity závisí na teplotě a tlaku. Za předpokladu konstantních podmínek je dynamická viskozita konstantní a smykové napětí je tedy přímo úměrné smykové rychlosti. Dále du je vzájemná rychlost pohybu smykových rovin vzdálených o dx a poslední člen D je takzvaný gradient rychlosti (smyková rychlost), který charakterizuje tvarové změny v proudící kapalině [13].

Hydrogely jsou viskoelastické materiály, a proto je musíme definovat pomocí dvou extrémů. První extrém jsme definovali pomocí ideálně viskózní látky, ale musíme definovat i druhý extrém, a to pomocí ideálně elastické látky. Pevné látky se deformují, když na ně působí vnější síla, pokud je těleso elastické a je odstraněna síla, která na těleso působí, těleso se vrátí do původního stavu. V případě, že máme ideálně elastické těleso platí Hookův zákon, který říká,

že působící síla potřebná k deformaci je přímo úměrná vzdálenosti deformace bez ohledu na to, jak velká bude vzdálenost.

$$F_s = k \cdot x \quad (4)$$

kde F_s je působící síla, k je charakteristika materiálu a x je vzdálenost, do které se těleso napne. Elasticita u polymerních látek, jako jsou hydrogely, je způsobena napínáním polymerních řetězců [14].

2.2.1 Newtonské kapaliny

Pro newtonské kapaliny platí zákon, který je uvedený jako rovnice (3). Nejčastěji se jedná o roztoky nízkomolekulárních látek a čisté kapaliny, protože když dojde k deformaci tak se molekuly těchto látek vzájemně neovlivní a dochází pouze k zanedbatelným interakcím mezi částicemi. Pokud budeme zvyšovat smykovou rychlost dojde nám ke zvětšení tečného napětí, avšak viskozita zůstane konstantní. V případě že bychom dále zkoumali závislost tečného napětí na smykové rychlosti, zjistili bychom, že se jedná o lineární závislost [15,16].

2.2.2 Neneutonské kapaliny

V případě, že neplatí Newtonův zákon viskozity, tak můžeme definovat i kapaliny, které jsou reologicky složitější. Tyto kapaliny se označují jako Neneutonské kapaliny. Do této skupiny patří především disperzní soustavy – koloidní i heterogenní. Z toho nám vyplývá, že sem můžeme zařadit polymerní roztoky, soly, suspenze, pasty a další. Pro tyto kapaliny nelze stanovit jednu konstantní hodnotu viskozity jako pro Newtonské kapaliny. A v důsledku této nekonstantní viskozitě získávají specifické mechanické vlastnosti. Neneutonské kapaliny se dělí na několik typů, a to na pseudoplastické kapaliny, dilatantní kapaliny a plastické kapaliny. Pseudoplastické kapaliny jsou nejčastěji nátěrové hmoty, taveniny polymerů, roztoky mýdel a podobně. U těchto látek je viskozita nepřímo úměrná smykovému napětí a s jeho zvyšující se hodnotou řídnou. Důvodem řídnutí je, že v klidu se v kapalině vytváří přechodné asociační spoje a tyto systémy mají posléze sklon ke gelovatění. V momentu, kdy v systému dojde k aplikaci smykového napětí tak dojde k rozkladu asociačních spojů a strukturní jednotky se změní na jednodušší celky, které tolik neodolávají změně polohy. Díky tomu dojde ke snížení viskozity. Tento efekt je však reverzibilní, protože při odstranění působení smykového napětí dojde k obnově asociačních spojů a látka se vrátí do původního stavu [15]. Dilatantní kapaliny jsou například vysoce koncentrované škrobové suspenze, nebo třeba mokřý písek. Tyto kapaliny vykazují zdánlivou viskozitu. Při vyšších hodnotách tečného napětí se objem mezer mezi částicemi zvětší a vrstva kapaliny není mezi nimi přítomná. Částice se dostanou do přímého kontaktu a začnou vytvářet odpor proti deformaci, což vede ke zvýšení deformace [16]. Jako poslední skupina jsou kapaliny plastické a jsem patří například Binghamské kapaliny. Pro tyto kapaliny je charakteristické, že nejdříve musí smyková rychlost překročit určitou hodnotu a až poté dojde k toku. Když jsou tyto kapaliny v klidu dochází u nich k vytvoření mezimolekulárních vazebných interakcí. Slabé vazby omezují poziční změnu molekul a vytváří pevný charakter látky udávající celkovou sílu, kterou je nutné překonat, než kapalina začne téct. Pokud jsou vnější působící síly menší než síly vazebných interakcí, tak plastické látky téct nebudou, nýbrž je donutí pouze se pružně deformovat. Po překonání meze toku mohou nastat dva případy. V prvním případě se látky budou chovat velmi podobně jako newtonské kapaliny,

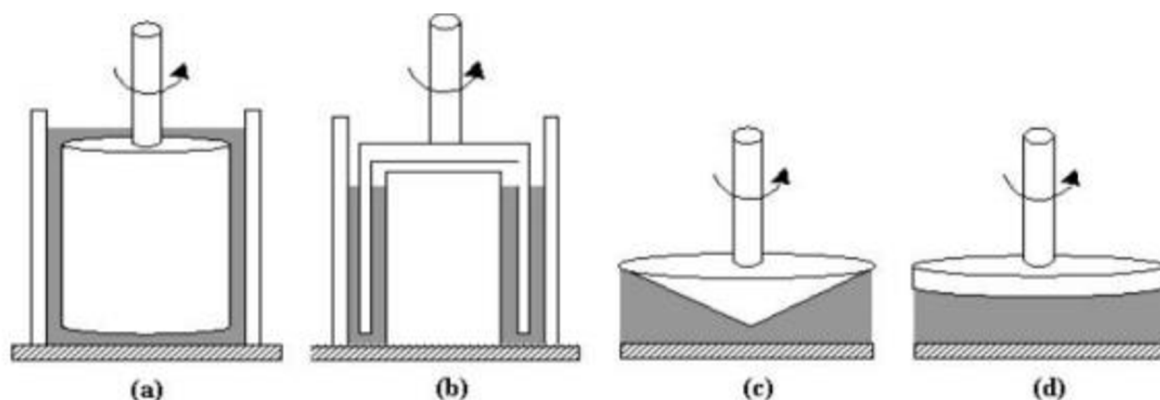
nebo po překonání kritické hodnoty tečného napětí kapaliny začnou chovat jako pseudoplastické [11,17].

2.2.3 Viskoelastické látky

Jak už naznačuje název, tak viskoelastické látky jsou látky, které vykazují chování někde mezi ideální kapalinou a ideální pevnou látkou. Tyto látky vykazují částečně viskózní a částečně elastické chování. Ideálně pevná tělesa nebudou podléhat deformaci při působení vnějších sil, zatímco ideálně kapalně látky se vystavením vnějších sil budou deformovat. Přístroje, které jsou určeny pro měření viskoelastických vlastností pevných, polotuhých a kapalných látek se nazývají reometry. Viskozimetry jsou přístroje, které se používají pouze pro měření viskózního toku kapalin. Pro snímání viskoelastických vlastností se vyvinula řada reologických technik, jako je testování toku, relaxace napětí, nebo oscilační testování. Oscilační technika je primární technika pro měření viskoelastivity na rotačním reometru. Typickými viskoelastickými látkami jsou gely (hydrogely) a polymery [18].

2.2.4 Měření reologie

Pro měření reologie se používají přístroje zvané reometry. Tyto přístroje se skládají ze dvou částí. Tou první je rotor, ten se otáčí konstantní úhlovou rychlostí. A druhý je stator, to je statická část přístroje. Na reometrech můžeme provádět rotační a oscilační měření. Rotováním vrchní části reometru dochází k rotačnímu smykovému namáhání materiálu a měří se brzdná síla vzorku při různých rychlostí otáčení. Pomocí oscilačních měření můžeme měřit viskoelasticitu materiálu. Můžeme si vybrat dva typy měření. Buď budeme měřit rychlost smykové deformace při konstantním smykovém napětí, nebo se určí rychlost smykové deformace a zjišťujeme smykové napětí. Reometry disponují řadou měřicích geometrií, které jsou zobrazeny na obrázku 6. Často se můžeme setkat s geometrií deska – deska, která je vhodná pro měření gelů. Touto geometrií se měří normálové síly v závislosti na čase. Následně existují geometrie jako je válec – válec, nebo double – gap. Tyto geometrie jsou vhodné pro měření nízkoviskózních látek a newtonských kapalin [18].



Obrázek 6: a) válec – válec; b) double – gap; c) kužel – deska; d) deska – deska [19].

2.2.5 Reologické měření adheze

Typický test měření adheze pro polymerní gely je založen na principu uvedení pevné sondy do kontaktu s polymerním gelem při dané rychlosti. Jakmile dojde ke kontaktu mezi sondou a gelem nechá se prodleva, kdy je na gel po danou dobu aplikovaná konstantní síla. Sonda se

poté začne oddělovat od gelu konstantní rychlostí, přičemž se měří síla potřebná k oddělení. Energie adheze nebo práce adheze se stanoví z integrálu výsledné křivky síly na vzdálenosti, kterou sonda urazí. Další užitečné informace, které můžeme získat z výsledné křivky, je maximální *peak* adhezivní síly a přechod do selhání. Hlavní proměnné při tomto měření, které ovlivňují měřenou adhezi, jsou kontaktní síla, doba kontaktu a rychlost separace [19].

U měkkých materiálů, jako jsou polymerní gely, je adheze do značné míry dána dvěma faktory, a to kontaktní silou a kontaktní dobou. Mezi důležité schopnosti materiálu je dosáhnout kontaktu se substrátem. Pokud je gel uveden do kontaktu se substrátem, je kontakt mezi gelem a substrátem ovlivněn kontaktní silou, kontaktní dobou a reologií gelu. Obecně platí, že zvýšení kontaktní síly vede k lepšímu kontaktu a tím i k větší adhezi. Pokud je kontaktní síla udržována na konstantní hodnotě může mít prodloužení kontaktní doby vliv na zlepšení adhezivní síly. Korelace mezi dobou kontaktu a adhezivní síly závisí na reologii polymerního gelu. Gely s nižšími reologickým modulem jsou lépe schopny relaxovat pod aplikovanou silou a přizpůsobit se substrátu. Na druhou stranu gely s vyšším modulem trvá mnohem déle relaxovat a nemusí být schopen se zcela přizpůsobit substrátu kvůli síti [20].

2.3 Hydrogely

Polymerní látky, které jsou tvořeny trojrozměrnou makromolekulární sítí vzájemně propletených řetězců, schopné vázat velký objem disperzního prostředí (vody) se nazývají hydrogely. Díky vlastnostem hydrofilních funkčních skupin, které jsou přítomné na polymerní kostře hydrogelu, dokáže pohltit a udržet velké množství vody. Díky tomuto vlivu pak voda zabírá až 90 % hmotnosti samotného hydrogelu. Hydrogely jsou pak ve vodě nerozpustné vlivem propletení polymerních řetězců v trojrozměrné síti a přítomností uzlů. Ke spojení může docházet i mezi jednotlivými sítěmi. V případě, že by nedocházelo k zesíťování polymerních řetězců mohlo by dojít k rozpuštění lineárních řetězců ve vodě. Tyto materiály lze také přizpůsobit tak, aby vykazovaly adhezivní vlastnosti, a to pomocí dvou metod. Začleněním funkčních skupin do struktury hydrogelu, které mohou integrovat a vázat se na okolní tkáň nebo vytvořením prostupující sítě s okolními tkáněmi k mechanickému zajištění materiálu na určitém místě. Tato třída materiálů kombinuje mnoha výhod jako jsou biokompatibilita, biologická rozložitelnost, snadná aplikace, různými metodami nastavitelné mechanické vlastnosti, vysoký obsah vody a kontrolovaná adheze [21,22].

2.3.1 Klasifikace hydrogelů

Hydrogely mohou být klasifikovány na základě různých parametrů. Hydrogely můžeme klasifikovat podle zdroje, polymerního složení, konfigurace, typu zesíťování a elektrického náboje sítě. Podle zdroje, z kterého se hydrogely syntetizují, dělíme do dvou skupin na základě původu, a to na přírodní a na syntetické. Když budeme hydrogely dělit na základě polymerního složení můžeme je rozdělit na homopolymerní, kopolymerní a multipolymerně prostupující hydrogely. Homopolymerní hydrogely mají polymerní síť tvořenou pouze polymerem jednoho druhu, který je základní stavební jednotkou. Kopolymerní hydrogely se skládají ze dvou nebo více různých druhů monomeru s alespoň jednou hydrofilní složkou, která je uspořádaná v náhodném, blokovém nebo střídavém uspořádání podél hlavního řetězce polymerní sítě. Multipolymerně prostupující hydrogely neboli IPN hydrogely patří mezi důležitou třídu hydrogelů, která je složena ze dvou nezávislých zesíťovaných polymerních složek. U těchto

hydrogelů se také objevuje semi-IPN forma, kde jednou složkou je zesíťovaný polymer a druhou je nezesíťovaný polymer. V případě, že hydrogely dělíme na základě konfigurace, tak jejich rozdělení závisí na fyzikální struktuře a na chemickém složení. Lze je rozdělit na amorfni (nekrytalické), semikrytalické a na krytalické. Hydrogely lze klasifikovat do dvou skupiny na základě chemické nebo fyzikální povahy síťovacích uzlů. Chemicky zesíťené hydrogely mají stálé spojení, zatímco fyzikálně zesíťené hydrogely mají přechodná spojení, která vznikají buď zapletením polymerního řetězce, nebo pomocí fyzikálních interakcí jako jsou iontové interakce, vodíkové vazby nebo hydrofobní interakce. Při klasifikaci hydrogelů podle elektrického náboje sítě můžeme hydrogely rozdělit do čtyř základních skupin na základě přítomnosti (nepřítomnosti) elektrického náboje umístěného na zesíťovaných polymerních řetězcích. Dělíme na neiontové (neutrální), iontové (včetně aniontových a kationtových), amfoterní (amfolytický) elektrolyty obsahující kyselé i bazické skupiny a na Zwitteriontové, které obsahují aniontové i kationtové skupiny v každé opakující se strukturní jednotce [21].

2.3.2 Vlastnosti hydrogelů

Struktura hydrogelů má vlastnosti kapaliny i pevné látky, a to i přes fakt, že majoritní podíl hydrogelu zastupuje disperzní prostředí, které je tvořeno hlavně kapalinou. Jsou to koloidní viskoelastické látky, jejichž polymerní řetězce mají hydrofilní charakter. Schopností zachovat tvar a soudržnost připomínají pevné látky, což je ovlivněno propletením polymerních řetězců. Při vystavení vnější deformaci vykazují hydrogelové matrice určitou elasticitu a gel se tak vratně deformuje. V momentu, kdy přestane působit vnější deformace dojde k návratu do původního tvaru. Hydrogel podporuje volnou difuzi v disperzním prostředí, dochází k nerušenému transportu rozpuštěných nízkomolekulárních látek téměř v celém svém objemu. Kvůli těmto vlastnostem předpokládáme u hydrogelů silné adhezní síly mezi substrátem a samotným hydrogelem [21].

U některých hydrogelů můžeme pozorovat pseudoplastické chování. Dochází ke snižování viskozity vlivem mechanického působení na hydrogel. Pseudoplastické chování můžeme sledovat především u fyzikálně zesíťovaných hydrogelů, protože dochází k porušení slabých vazeb mezi disperzním prostředím a polymerní sítí. Tyto vazby se při ponechání v klidu obnoví a dojde k obnově původních vlastností hydrogelu [23].

Jak už bylo zmiňováno dříve, hydrofilní funkční skupiny, které jsou obsažené v řetězcích hydrogelu jsou schopné pohltnout velké množství vody. Množství vody, které hydrogel dokáže vstřebat záleží na vlastnostech polymeru a na přítomnosti hydrofilních funkčních skupin v řetězci. Také záleží na charakteru a zastoupení uzlů uvnitř trojrozměrné polymerní sítě, které udržují vodu v objemu hydrogelu mezi jednotlivými uzly. Nesmíme také zapomínat na určité fyzikální jevy jako je kapilární efekt a osmotický tlak v roztoku, protože tyto jevy také mohou ovlivnit obsah vody v hydrogelu. V nabobtnalém stavu je zastoupení vody v hydrogelech mnohem vyšší než hmotnost polymeru. Obsah vody v hydrogelech je důležitým parametrem v řadě jejich aplikací [5].

Při stárnutí hydrogelů dochází ke smršťování a vylučování vody. Tento jev se nazývá synereze a je typická pro nově připravené hydrogely, které ještě nedosáhly termodynamické rovnováhy. Také to může být způsobeno postupným stupněm zesíťování, tedy tvorbou nových uzlů, či

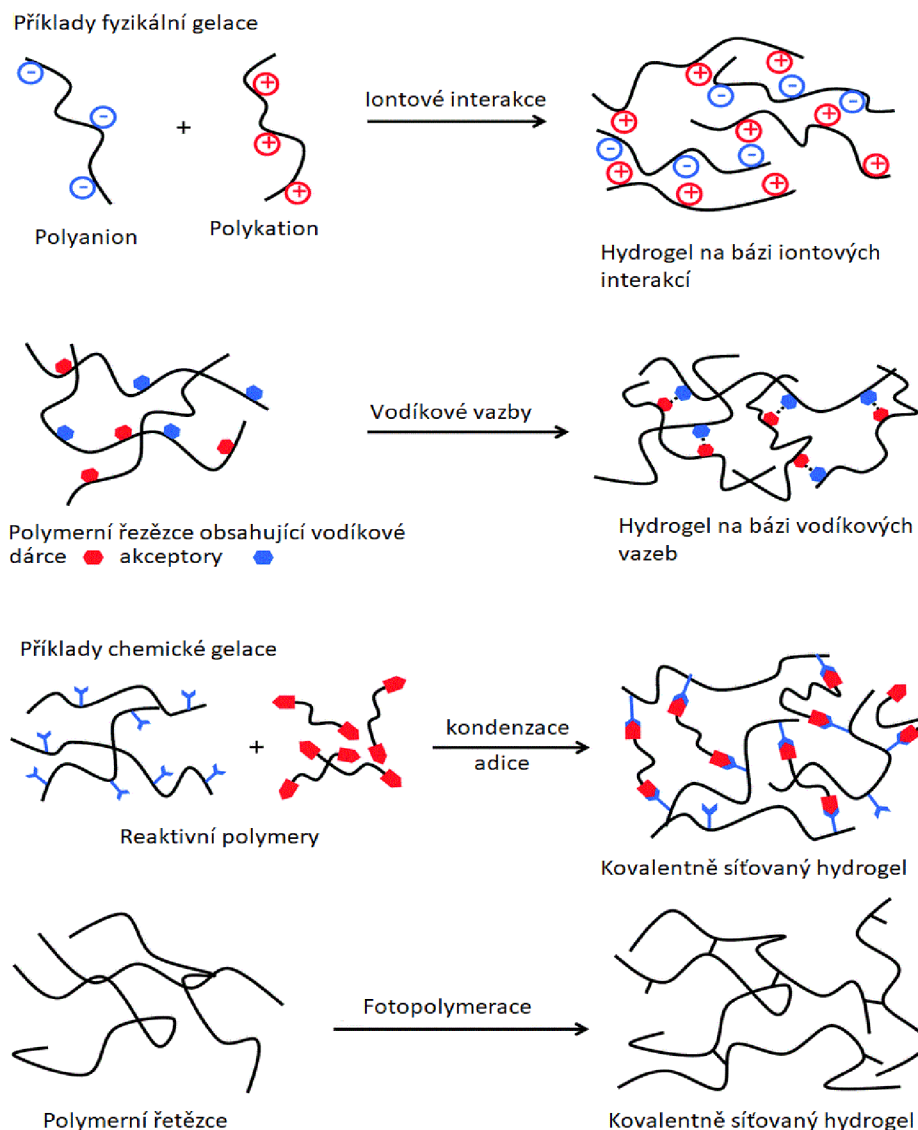
reorganizací nových polymerních řetězců pro dosažení nejnižší energie systému. Úplným vysušením hydrogelu, tedy odstraněním vody z hydrogelu, zůstane pouze disperzní podíl, který se nazývá xerogel [24].

2.3.3 Gelace

Polymerní hydrogely se připravují fyzikální nebo chemickou gelací, nebo kombinací obou těchto gelací. Prostorová síť hydrogelů je tvořená vzájemně propletenými makromolekulárními vlákny, která jsou spolu spojeny pomocí uzlů, přičemž voda vyplňuje mezery mezi polymerními vlákny. Podle typu sil zodpovědných za spojení vláken rozlišujeme dva druhy hydrogelů na chemicky a fyzikálně síťované. Tyto druhy se především liší tím, že u chemicky síťovaných hydrogelů vznikají trvalé uzly mezi vlákny, zatímco u fyzikálně síťovaných hydrogelů dochází vlivem slabých vazebných interakcí, jako van der Waalsovy síly, iontové vazby, vodíkové můstky, k vytvoření slabších přechodných uzlů. Na obrázku 7 můžeme vidět některé příklady gelací. Chemické a fyzikální síťování je důvodem, proč si hydrogely dokáží zachovat prostorovou strukturu [23].

K fyzikální gelaci dochází, když jsou polymery spojeny za účasti fyzikálních interakcí, jako jsou vodíkové můstky, hydrofobní interakce, iontové asociace, komplex „host-guest“, kovové koordinace a molekulární zaplétání. Tyto hydrogely mohou být vytvořeny ve vodném médiu, buď pomocí nekovalentních interakcí nebo spletením mezi polymerními řetězci, a proto není potřebné použít síťovací činidla, nebo podrobit hydrogel externím zdrojům záření. Kvůli nekovalentní a reverzibilní povaze uzlů v trojrozměrné síti jsou fyzikální hydrogely obecně slabé a mají tendenci se pod určitými vnějšími fyzickými podněty, nebo při působení mechanické práce rozpadat. Tato vlastnost ve výsledku omezila jejich použití jako tkáňových lepidel na hojení ran, proto je většina hydrogelových lepidel založeno hlavně na chemickém gelování. Příprava fyzikálních gelů je založena na vodních polymerních roztocích, které jsou buď zahřívány, ochlazovány nebo ponechány při pokojové teplotě, aby došlo k samovolnému zesíťování. Jiné přístupy používají k tvorbě hydrogelů stimulování nízkým pH nebo využitím polyelektrolyty s opačnými náboji. Fyzikálně síťované hydrogely často vykazují nízké adhezivní vlastnosti a dlouhé doby gelace [25].

Druhou gelací je chemická gelace, ke které dochází, když jsou ve vodě rozpustné makromolekuly spojeny kovalentními vazbami, jako jsou C – C, C – X nebo X – X vazby (kde C je uhlík a X je kyslík, dusík nebo síra). Kovalentní vazby se můžou vytvořit buď radikální polymerací monomerů nebo polymerních řetězců, které poskytují volné radikály. Tyto radikály jsou schopny se rekombinovat a tvořit síť. Také můžeme chemické gelace dosáhnout kondenzační nebo adiční reakcí reaktivních makromolekul, jako je amidace, esterifikace, thioesterifikace, Michaelova adice, Schiffova tvorba bází nebo jiné podobné reakce, také můžeme dojít k zesíťování pomocí enzymů. Chemické gelování vytváří silné a stabilní hydrogely vlivem stálých spojení v síti hydrogelu. Hlavní výhodou takto připravených hydrogelů je relativní snadnost ovlivnění mechanických a adhezivních vlastností pomocí změn a kontroly polymerních struktur, funkčních skupin v polymerních řetězcích, typu síťovacího činidla nebo procesu síťování [25].



Obrázek 7: příklady fyzikální a chemické gelace [26].

2.3.4 Metody přípravy hydrogelů

Fyzikálně zesítěné hydrogely nebo reverzibilní gely získaly význam díky své snadnému postupu výroby a výhody, že nejsou využívána síťovací činidla během tvorby trojrozměrné polymerní sítě. Rozpuštění fyzikálně zesíťovaných hydrogelů je zabráněno pomocí fyzikálních interakcí, které existují mezi různými polymerními řetězci. Výběr typu hydrogelu závisí na koncentraci a pH. Vlivem těchto podmínek může doházet ke vzniku nejrůznějších gelových struktur. Existuje mnoho metod přípravy fyzikálních hydrogelů a některé z těchto metod zmíníme dále v textu [26].

Zmrazení a rozmrazení. Fyzikální zesíťování lze dosáhnout pomocí opakovaných cyklů zmrazení a rozmrazení. Tento mechanismus zahrnuje tvorbu mikrokrystallů ve struktuře hydrogelu důsledkem zmrazení a rozmrazení. Pomocí této metody se vhodně připravuje polyvinyl alkoholové (PVA) hydrogely. U těchto hydrogelů dochází pomocí této metody ke vzniku vodíkových vazeb a tím vykazují poréznější, houbovitě, gumovité a vyšší elastické vlastnosti než PVA hydrogely připravené jinými metodami [26].

Tvorba stereokomplexu. V posledních letech došlo k tvorbě hydrogelů, které jsou založeny na tvorbě stereokomplexů. Tyto hydrogely byly vyvinuty pro systémy dodávání léčiv. Hlavní výhodou připravených hydrogelů touto metodou je, že hydrogely lze snadno připravit rozpuštěním produktu ve vodě a smícháním roztoku. Jedním z nejlepších příkladů hydrogelu, který vykazuje dobré stereokomplexní vlastnosti je hydrogel na bázi kyseliny polymléčné (PLA). Hlavním a významným omezením stereokomplexu je však relativně omezený rozsah polymerních kompozic, které lze použít [26].

Iontové interakce. Do této kategorie spadají hydrogely, které jsou složeny z iontových polymerů zesíťovaných přidáním dvojmocných nebo trojmocných protiontů. Tato metoda je základem principu gelování polyelektrolytových roztoků s multivalentními ionty opačného náboje. Hydrogely patřící do této kategorie je třeba chitosan – glycerol fosfátová sůl [26].

Vodíková vazba. Fyzikálně zesíťované hydrogely lze připravit prostřednictvím interakcí vodíkových vazeb. Nejlepším příkladem tohoto druhu hydrogelů je karboxymethylcelulóza dispergovaná v kyselině chlorovodíkové [26].

Zrání (agregace vyvolané teplem). Maturace je tepelně indukovaný agregační proces, jehož výsledkem je vytvoření hydrogelu s přesně strukturovanými molekulárními rozměry. Nejlepším příkladem hydrogelu připraveného touto metodou je tepelně indukovaná gelace arabské gumy. Zrání můžeme pozorovat v důsledku agregace proteinových složek přítomných v arabské gumě vyvolané tepelným působením. Díky agregaci dochází ke zvýšení molekulové hmotnosti a následnému vytvoření hydrogelu se zlepšenými mechanickými vlastnostmi a schopností vázat vodu [26].

V chemicky zesíťovaných hydrogelech existují kovalentní vazby mezi různými polymerními řetězci. V důsledku těchto kovalentních vazeb jsou stabilnější než fyzikálně zesíťované hydrogely a nelze je rozpustit v rozpouštědle, pokud nejsou odštěpeny kovalentně vázané uzly. Chemické zesíťování vede k vytvoření sítě s relativně vysokou mechanickou pevností a v závislosti na typu chemických vazeb může dojít k prodlouženým dobám degradace. Dále v textu budou uváděny různé metody chemicky síťovaných hydrogelů [26].

Chemické zesíťování. V chemicky zesíťovaných hydrogelech se k vytvoření sítě různých syntetických nebo přírodních polymerů široce používají zesíťující látky jako glutaraldehyd, epichlorhydrin, polyaldehyd a další. Kovalentní vazby mezi polymerními řetězci mohou být stanoveny reakcí funkčních skupin, jako jsou aminokarboxylová kyselina, izokyanáty nebo Schiffovy báze s komplementární reaktivitou. Chemicky síťovaný je například PVA pomocí epichlorhydrinu [26].

Roubování. Příprava hydrogelů založena na roubování zahrnuje polymeraci monomeru na předem vytvořeném polymeru. V závislosti na typu iniciátoru aktivace lze roubování rozdělit na chemické roubování a roubování pomocí ozařování. Při chemickém roubování jsou makromolekuly aktivovány reakcí s chemickým činidlem. Takto je například připraven hydrogel složený z kyseliny akrylové na kukuřičném škrobu ve vodním prostředí iniciovaný cerovým iontem. Roubování iniciované použitím vysokoenergetického záření, jako je gama

záření nebo elektronový paprsek, se nazývá radiační roubování. Tímto způsobem můžeme připravit hydrogel karboxymethylcelulózy s kyselinou akrylovou ve vodném prostředí [26].

Radikální polymerace. Chemicky zesíťované hydrogely lze také připravit z nízkomolekulárních monomerů v přítomnosti síťovacího činidla pomocí radikální polymerace. Tato metoda patří mezi nejpoužívanější metody pro přípravu hydrogelů. Mezi hlavní výhody této metody patří velmi rychlá tvorba gelu a průběh za mírných podmínek. Při radikální polymeraci se nejčastěji používají iniciátory persíran amonný nebo persíran draselný [26].

Kondenzační reakce. Obecně se pro přípravu hydrogelů touto cestou používají hydrogely zahrnující hydroxylové skupiny, aminy s karboxylovými kyselinami nebo deriváty karboxylových kyselin. Existuje spousta druhů kondenzačních reakcí. Například Passeriniho kondenzace poskytuje hydrogel s esterovými vazbami v jejich sítích [26].

Enzymatické reakce. Hydrogely založené na enzymatických reakcích jsou poměrně nové a metody jejich přípravy nejsou zcela dobře prozkoumány. Jednou ze zajímavých metod využívá enzym transglutaminázy k syntéze hydrogelů na bázi PEG [26].

2.3.5 Vliv vnějších podmínek na chování gelů

Hydrogely mohou mít různé reakce na změnu vnějších podmínek. Mohou například změnit svůj objem, propustnost, síťovou strukturu, mechanickou odolnost vůči různým fyzikálním či chemickým podnětům. Mezi fyzikální vlivy můžeme zařadit změnu teploty, elektrické nebo magnetické pole, světlo, tlak a ultrazvuk. Mezi chemické vlivy patří pH, složení, iontová síla a koncentrace rozpouštědla. Hydrogely, které jsou citlivé na vnější podněty nazýváme inteligentní. Reakce na vnější prostředí mohou být velmi významné [21].

Citlivost hydrogelů na teplo. Teplotně citlivé hydrogely patří mezi nejčastěji zkoumanou třídu citlivých polymerních systémů s ohledem na dodání léčiv. Mnoho polymerů vykazuje vlastnost fázového přechodu citlivou na teplotu. Společná charakteristika polymerů citlivých na teplotu je přítomnost hydrofobních skupin, jako je methylové, ethylové nebo propylové. Nejčastěji používané teplotně citlivé hydrogely mají nižší kritickou teplotu roztoku (LCST) v rozmezí 25–32 °C, která je blízká teplotě těla. Většina polymerů zvyšuje svoji rozpustnost ve vodě se zvyšováním teploty. Avšak polymery s LCST snižují svou rozpustnost ve vodě se zvyšováním teploty. Hydrogely vyrobené z polymerů LCST se smršťují v momentu, kdy teplota přesáhne hodnotu LCST. Tento typ chování u hydrogelů je známý jako ireverzibilní (negativní) teplotní závislost. Pokud polymerní řetězce v hydrogelech nejsou kovalentně zesíťované mohou hydrogely citlivé na teploty procházet fázovými přechody sol – gel místo přechodu bobtnání – zmenšování. Pro lepší orientaci se hydrogely citlivé na teplotu rozdělují na negativně termosenzitivní, pozitivně termosenzitivní a tepelně reverzibilní hydrogely [27].

Citlivost hydrogelů na pH. Všechny polymery citlivé na pH obsahují kyselé skupiny (například karboxylové a sulfonové kyseliny) nebo bazické skupiny (například amonné soli), které buď přijímají nebo uvolňují protony v reakci na změnu pH prostředí. Polymery obsahující velké množství ionizovatelných skupin jsou známy jako polyelektrolyty. Aniontové a kationtové polyelektrolyty mají rozdílnou závislost pH ionizace důsledkem jejich struktury

a přítomnosti různých ionizovatelných skupin. Hydrogely, které jsou vytvořeny ze zesíťovaných polyelektrolytů vykazují velké rozdíly v bobtnavých vlastnostech v závislosti na pH prostředí. Připojené kyselé nebo zásadité skupiny na polyelektrolytech podléhají ionizaci stejně jako kyselé nebo zásadité skupiny monokyselin nebo monobází, ale musíme podotknout, že ionizace na polyelektrolytech je obtížnější kvůli elektrostatickým účinkům vyvíjeným sousedními ionizovanými strukturami. Vzhledem k tomu, že bobtnání polyelektrolytických hydrogelů je hlavně způsobeno vlivem elektrostatického odpuzování mezi náboji přítomných na polymerním řetězci, je rozsah bobtnání ovlivněn podmínkami, které ovlivňují elektrostatický odpor, jako je pH, iontová síla a typ protiiontu [28].

Citlivost hydrogelů na elektrické signály. Elektrický proud lze také využít jako signál prostřednictvím, kterého vyvoláme reakci hydrogelu. Hydrogely citlivé na elektrický proud se vyrábí z polyelektrolytů stejně jako hydrogely citlivé na pH. Elektrocitlivé hydrogely podléhají smršťování nebo bobtnání v přítomnosti elektrického pole. Změna tvaru hydrogelu v elektrickém pole závisí na řadě podmínek. Pokud je povrch hydrogelu v kontaktu s elektrodou, pokud je hydrogel umístěn ve vodě, nebo jiných rozpouštědlech a také pokud rozpouštědlo obsahuje volné elektrolyty [28].

Citlivost hydrogelů na světlo. Hydrogely citlivé na světlo mají potenciální uplatnění při vývoji optických spínačů, zobrazovacích jednotek a zařízení pro dodání léčiv do očí. Vzhledem k tomu, že světelný stimul může být proveden okamžitě a dodán v konkrétním množství s vysokou přesností, mají hydrogely citlivé na světlo řadu výhod oproti hydrogelům citlivé na výše zmíněné vnější podmínky. Hydrogely citlivé na světlo můžeme rozdělit na dvě hlavní skupiny, a to na hydrogely citlivé na UV záření a na viditelné světlo. Hydrogely citlivé na UV záření jsou syntetizována pomocí molekuly leuco derivátu, který je zavedený do sítě hydrogelu. Hydrogely citlivé na viditelné světlo se připravují zavedením chromoforu citlivého na světlo do sítě. Když je na hydrogel působeno viditelným světlem, chromofor absorbuje světlo, které je potom lokálně a rozptýleno jako teplo bez záření, což zvyšuje lokálně teplotu hydrogelu. Zvýšením teploty dojde ke změně bobtnání hydrogelu, které je úměrně závislé na intenzitě světla a koncentraci chromoforu. Tyto hydrogely mohou být aktivovány pomocí viditelného světla, ale také může být deaktivován změnou pH [29].

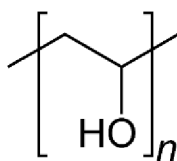
2.3.6 Využití hydrogelů

Hydrogelové materiály mají široké uplatnění v mnoha technologických odvětvích, jako je medicína, zemědělství nebo potravinářský průmysl. Modifikací mikrostruktur hydrogelu můžeme dosáhnout velké variability fyzikálních vlastností, od tvrdých plastických materiálů až po měkké hydrogely. Mezi významné aplikace v zemědělském průmyslu patří dlouhodobé a cílené uvolnění hnojiv a dalších podpůrných látek do půdy. U medicínského využití slouží hydrogely jako biosenzory, matrice pro řízenou distribuci léčiv, biokompatibilní materiál pro výrobu čoček nebo jako látky schopné enkapsulace léčiv. Jelikož jsou hydrogely látky s vysokým obsahem vody tak se z hlediska mechanických vlastností podobají organickým tkáním, což má velké možnosti využití v biomedicínských aplikacích. Například v tkáňovém inženýrství se využívají na hojení ran, výrobu tělních implantátů nebo na přípravu nových *scaffoldů*. Stále rostoucí spektrum funkčních monomerů a makromerů navíc dále rozšiřuje

možnosti jejich aplikace. Byly použity v raných zemědělských absorbentech vody na bázi biopolymerů roubováním hydrofilních monomerů na škrob a další polysacharidy [30].

2.3.7 Polyvinyl alkohol

Polyvinyl alkohol (PVA) je lineární, biokompatibilní a syntetický polymer vyrobený částečnou nebo úplnou hydrolyzou polyvinylacetátu. Jeho chemická struktura je zobrazena na obrázku 8. Stupeň hydrolyzy určuje fyzikální, chemické a mechanické vlastnosti PVA. Polymer připravený z PVA je rozpustný ve vodě, ale odolný vůči většině organických rozpouštědlech. Čím vyšší je stupeň hydrolyzy a polymerace PVA, tím nižší je rozpustnost ve vodě. Kvůli rozpustnosti ve vodě je třeba PVA zesíťovat, aby vytvořil hydrogel. Zesíťování hydrogelu, ať už fyzikální nebo chemické, poskytuje strukturní stabilitu, kterou hydrogel potřebuje, když nabobtná v přítomnosti vody. Stupeň zesíťování určuje množství vody, kterou dokáže hydrogel pojmout do své sítě, a tím určuje i fyzikální, chemické, difúzní a biologické vlastnosti hydrogelu. Díky odolnosti vůči organickým rozpouštědlům a rozpustnosti ve vodě je vhodný pro mnoho aplikací. PVA se běžně používá v textilním průmyslu, při výrobě papírových výrobků, v potravinářském průmyslu nebo při medicínských aplikacích. PVA se používá jako průmyslový a komerční produkt kvůli jeho nízkému dopadu na životní prostředí. Také se využívá kvůli jeho vysoké chemické odolnosti, rozpustnosti ve vodě a biologické rozložitelnosti. V medicínských aplikacích se využívá jako biomateriál díky svým biokompatibilním, netoxickým, nekarcinogenním, bobtnavým a bioadhezivním vlastnostem [31].



Obrázek 8: chemická struktura PVA

3 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

V posledních letech získávají hydrogely značnou pozornost kvůli svému potenciálu využití v mnoha odvětvích. Dají se využít v zemědělství, kosmetice, potravinářském průmyslu a v medicíně. Široká škála aplikací hydrogelů souvisí s jejich charakteristickými vlastnostmi jako je biologická kompatibilita nebo schopnost absorbovat vysoké množství vody v těchto systémech. Při využití v medicíně se nejčastěji hydrogely uplatňují jako součásti biosenzorů, matrice pro řízenou distribuci léčiv, k hojení ran a jako materiály pro tvorbu *scaffoldů* [30].

Námi použitý PVA se široce používá pro praktické aplikace v různých oblastech, jako je textilní průmysl, kosmetický průmysl a papírenský průmysl. Je známo, že PVA má mnoho výhod díky své nízké toxicitě a vysoké biokompatibilitě. Z těchto důvodů se hydrogely na bázi PVA používají také v různých farmaceutických a biomedicínských aplikacích jako biomateriály v obvazech na rány, implantátech, zapouzdření buněk, systémech dodání léčiv, měkkých kontaktních čoček a zubních aplikacích [31,32].

Při použití PVA hydrogelu je důležitá metoda, jakou je hydrogel připraven. Vzhledem k metodě nám PVA hydrogel může poskytnout struktury s různým typem a četností zesílení. V případě, že hydrogel budeme připravovat podle publikace od *Emiko Otsuka a Atsushi Suzuki* [33] se PVA prášek rozpustí v deionizované vodě při teplotě 90 °C tak, aby se získal 15% roztok. Takto připravený roztok se následně bude zahřívát po dobu 2 hodin a poté se nechá při pokojové teplotě zgelovatět. Tímhle způsobem připravený hydrogel vytvoří fyzikální síť. Hydrogel s fyzikální sítí a lepšími mechanickými vlastnostmi můžeme připravit podle publikace od autorů *Rosa Ricciardi, Finizia Auriemma a kolektiv* [34]. V této publikaci se hydrogel PVA připravuje pomocí metody zmrazení a rozmrazení, kdy se prášek PVA nechá rozpustit v deionizované vodě při teplotě 96 °C po dobu 3 hodin. Připravený roztok poté zmrazíme na -22 °C po dobu 20 hodin a následně ho necháme rozmrazit při pokojové teplotě po dobu 4 hodin. Hydrogely připravené touto metodou mají vyšší mechanickou odolnost v závislosti na počtu opakování cyklů.

PVA hydrogely, které tvoří chemické sítě mají mnohem lepší mechanické vlastnosti než fyzikálně síťované hydrogely, a to kvůli chemickým vazbám, které se podílí na vytvoření sítě. Při přípravě chemicky síťovaného hydrogelu se využívá síťovacích činidel jako je glutaraldehyd nebo chitosan. V článku od *Elizabeth Fonseca dos Reis, Fábila S. Campos a kolektiv* [35] byl PVA hydrogel chemicky zesíťován pomocí glutaraldehydu, kdy byl nejprve připraven 5% roztok PVA rozpuštěním čistého prášku PVA v destilované vodě při teplotě 60 °C. Tento roztok byl upraven na pH 2 pomocí 1M roztoku HCl. K takto upravenému roztoku byl přidán 1M glutaraldehyd a hydrogel se nechal síťovat po dobu 24 hodin při laboratorní teplotě. V publikaci od *Gaio Paradossi, Roberta Lisi a kolektiv* [36] se jako síťovací činidlo pro přípravu PVA hydrogelu použil chitosan. V této publikaci se nejprve připravil roztok PVA o koncentraci 10 % rozpuštěným PVA v deionizované vodě při teplotě 70–80 °C. Následně byl připraven 3% roztok chitosanu s 10% roztokem kyseliny octové. Takto připravený roztok byl upraven pomocí NaOH na pH 5,5. Po ochlazení těchto roztoků byly smíchány v určitých poměrech. Tato směs se nechala stát přes noc v klidu.

Hybridní PVA hydrogely představují další významnou skupinu, které v posledních době zažívají velký rozmach. Jednu z metod přípravy PVA hydrogelu s hybridní sítí popsali ve své publikaci autoři *Atsadaporn Thangprasert, Chittreeya Tansakul a kolektiv* [37]. Tato metoda se využívá ke vzniku hybridní sítě na bázi želatiny a PVA. Autoři nejprve připravili roztoky želatiny a PVA. Roztok želatiny připravili rozpuštěním želatiny v deionizované vodě při teplotě 50 °C po dobu 1 hodiny a roztok PVA připravili rozpuštěním pevného PVA v deionizované vodě při teplotě 90 °C po dobu 2–4 hodin. Následně tyto roztoky byly smíchány v určitých poměrech a do směsi byl přidán 0,1% roztok glutaraldehydu. Takto připravené hydrogely následně podstoupili cykly zmražení a rozmražení, kdy mražení probíhalo při –20 °C po dobu 12 hodin a rozmražení probíhalo při pokojové teplotě po dobu 12 hodin. Další metodu přípravy hybridně síťovaných hydrogelů představili ve své práci autoři *Fanhui Kong a Conghui Fan* [38], kteří k přípravě hybridní sítě použili alginát sodný a chlorid vápenatý. Autoři připravili 8% roztok PVA a 2% roztok alginátu sodného, které byly následně smíchány v daných poměrech. Vzniklé směsi se nechaly zmrazit při teplotě –20 °C po dobu 18 hodin. Rozmražení poté trvalo 3 hodiny při laboratorní teplotě. Takto byly cykly třikrát opakovány. Vzniklý hydrogel byl ponořen do 1,5% roztoku chloridu vápenatého po dobu 5 minut. Poté musel být hydrogel promyt deionizovanou vodou.

Samotné měření adheze probíhá jak u tvrdých, tak měkkých materiálů. Mezi nimi je kontrola adheze hydrogelů stále náročným úkolem, protože hydrogely patří mezi velmi obtížně měřitelné materiály kvůli vysokému obsahu vody [39]. Jednou z nejsnazších metod pro měření adheze hydrogelů je test pomocí sondy, která je vysvětlena v publikaci od *Anne M. Grillet, Nicholas B. Wyatt a Lindsey M. Gloe* [5]. Tato metoda je více popsána v kapitole 1.1.7 Metody měření adheze. Další metodou měření adheze hydrogelů využívá znalostí z reologie a využívá přístrojů zvaných reometry. Například v publikaci od *Jingquan Han, Tingzhou Lei a spol* [40] se pro měření adheze hydrogelů využilo jejich dynamických reologických vlastností, které se měřili pomocí reometru s geometrií deska – deska.

Jelikož jsou hydrogely velmi složité systémy můžeme pomocí zásahů do metody přípravy ovlivnit mechanické vlastnosti, jako je adheze. Například v publikaci od autorů *Charles W. Peak a kolektiv* [41] se adheze pro fyzikálně síťované hydrogely PVA upravovala pomocí počtu cyklů. Čím více je provedeno cyklů zmražení a rozmražení, tím jsou mechanické vlastnosti PVA hydrogelu lepší. Další metoda modifikace adheze PVA hydrogelu byla publikována autory *Rachael H. Schmedlen, Kristyn S. Masters a Jennifer L. West* [42]. V této práci se adheze modifikovala přidáním peptidů, které se vážali na konce PVA řetězců a tím ovlivnili vnitřní strukturu hydrogelu, která vedla k ovlivnění adheze. Dále se adheze mohla ovlivnit pomocí přidání různých polymerů jako PEG (polyethylenglykol), PLA (kyselina polymlečná) nebo PGA (kyselina polyglutamová). Metodou ovlivnění adheze přidáním těchto látek se zabývala práce od autorů *M.A. Lawson, J.E. Barralet a kolektiv* [43], která pomocí těchto polymerů úspěšně ovlivnila adhezi hydrogelu na bázi alginátu.

4 CÍLE EXPERIMENTÁLNÍ ČÁSTI

Cílem této bakalářské práce bylo sledovat problematiku adheze PVA hydrogelu. Při řešení této problematiky byly stanoveny následující cíle, které byly postupně naplněny řešením experimentální části práce:

- 1) Prostudovat problematiku adheze hydrogelů se zaměřením na postupy, jak cíleně modifikovat adhezi těchto materiálů přidavkem vhodného aditiva.
- 2) Definovat modelové zástupce hydrogelových matric na bázi PVA pro následné laboratorní experimenty.
- 3) Posoudit využitelnost dostupných instrumentálních metod pro měření adheze PVA hydrogelů na pracovišti studenta a definovat vhodnou metodiku pro experimentální část práce.
- 4) Vlastní studium adheze zvolených hydrogelových matric a jejich modifikace přidavkem interpenetrujícího aditiva do zvolených zástupců PVA hydrogelů.
- 5) Zhodnocení získaných experimentálních výstupů a formulace závěru práce.

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1 Použité chemikálie

Pro přípravu hydrogelů byly použity tyto chemikálie:

- Glutaraldehyd – (GA), od společnosti Sigma – Aldrich, CAS: 111-30-8
- Poly(vinylalkohol) – (PVA), od společnosti Sigma – Aldrich, CAS: 9002-89-5
- Poly(ethylglukol) – (PEG) od společnosti Fluka chemika, CAS: 25322-68-3
- Škrob, od společnosti Kores Europe, CAS 9005-25-8
- Ultračistá demineralizovaná voda
- Želatina p.a., od společnosti Penta, CAS: 7664-93-9

5.2 Použité laboratorní zařízení a přístroje

Pro přípravu hydrogelů byly použita zařízení:

- Analytické váhy od společnosti Denver Instrument
- Elektronický regulátor teploty EKT Hei-Com od společnosti Heidolph
- Magnetická míchačka s ohřevem MR Hei-Standard od společnosti Heidolph

Pro měření experimentálních dat byly použity přístroje:

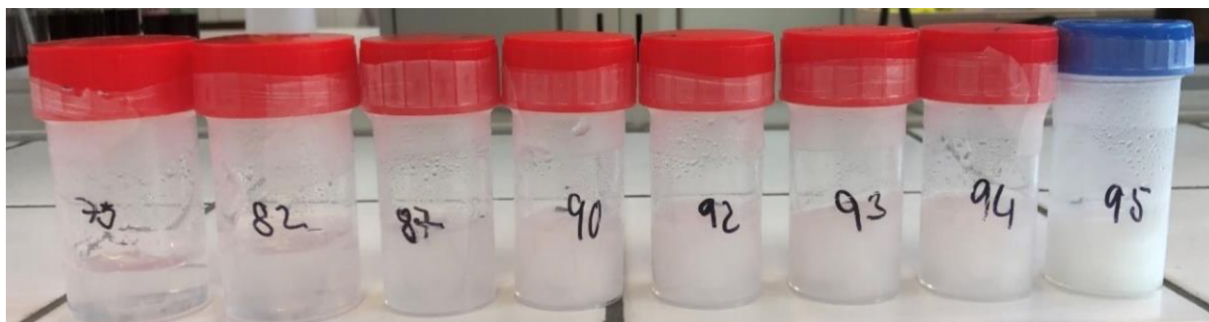
- Reometr AR-G2 od společnosti TA Instruments Ltd.
- Reometr Discovery HR-2 od společnosti TA Instruments Ltd.

5.3 Pracovní postup přípravy fyzikálně síťovaných PVA hydrogelů

V této kapitole jsou popsány postupy přípravy fyzikálně síťovaných PVA hydrogelů pomocí metody mražení a rozmražení, kdy se sleduje různý počet cyklů a časů mražení. Také jsou v této kapitole zahrnuty přípravy hydrogelů s rozdílnou koncentrací a molekulovou hmotností PVA.

5.3.1 PVA hydrogely s různými časy mražení

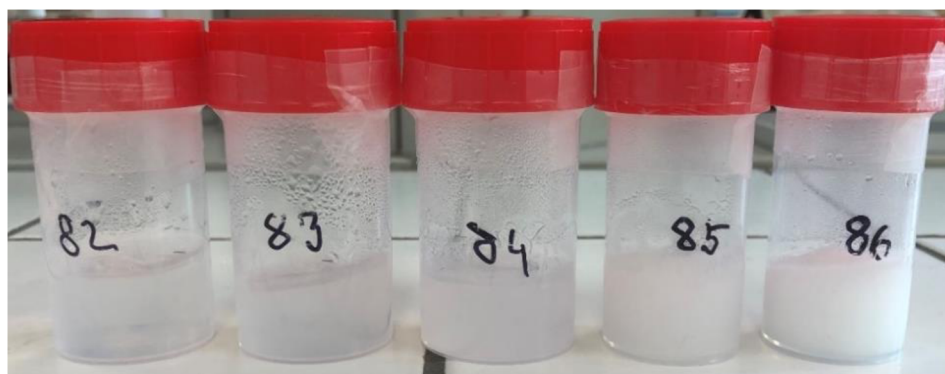
Nejdříve byly připraveny 10 hm. % roztoky PVA. Roztoky se připravily rozpuštěním 1 g PVA v 10 ml ultračisté vody za stálého míchání při teplotě 90 °C. Následně roztoky byly přelity do plastových nádobek, které byly utěsněny parafilmovou fólií a byly podrobeny rozdílným dobám mražení, po kterém následoval jeden cyklus rozpražený zmrzlého hydrogelu. Mražení probíhalo v mrazničce při teplotě -5 °C v časech 15, 30 a 45 minut a následně 1, 2, 3, 4, 5, 6 a 7 hodin. Takto připravené hydrogely jsou zobrazeny na obrázku č. 9.



Obrázek 9: Připravené hydrogely s rozdílnými časy mražení jdoucí v řadě zleva doprava (30 minut, 1, 2, 3, 4, 5, 6 a 7 hodin)

5.3.2 PVA hydrogely s rozdílnými počty cyklů mražení

Byly připraveny 10 hm. % roztoky PVA rozpuštěním 1 g PVA v 10 ml ultračisté vody za stálého míchání při teplotě 90 °C. Vniklý roztok byl přelit do plastových nádobek, které byly utěsněny parafilmovou fólií. Následně byly připravené roztoky podrobeny různým počtům cyklů mražení/tání matrice (1, 2, 3, 4 a 5), kdy jeden cyklus zahrnoval 1 hodinu mražení při -5 °C a 30 minut stání při laboratorní teplotě. Takto připravené hydrogely jsou zobrazeny na obrázku 10.



Obrázek 10: Připravené hydrogely s rozdílným počtem cyklů mražení jdoucí v řadě zleva doprava (1, 2, 3, 4 a 5 cyklů)

5.3.3 PVA hydrogely s rozdílnou molekulovou hmotností PVA

V této části práce byl studován vliv molekulové hmotnosti PVA. Nejprve byly připraveny 10 hm. % roztoky PVA rozpuštěním 1 g PVA o různé molekulové hmotnosti v 10 ml ultračisté vody za stálého míchání při teplotě 90 °C. Použité molekulové hmotnosti byly 30 000, 60 000, 130 000 a 200 000 g/mol. Takto připravené roztoky byly podrobeny 1 cyklu mražení/tání, kdy docházelo k mražení v čase 45 minut při teplotě -5 °C a následně tání při laboratorní teplotě po dobu 30 minut.

5.3.4 PVA hydrogely s různou koncentrací PVA

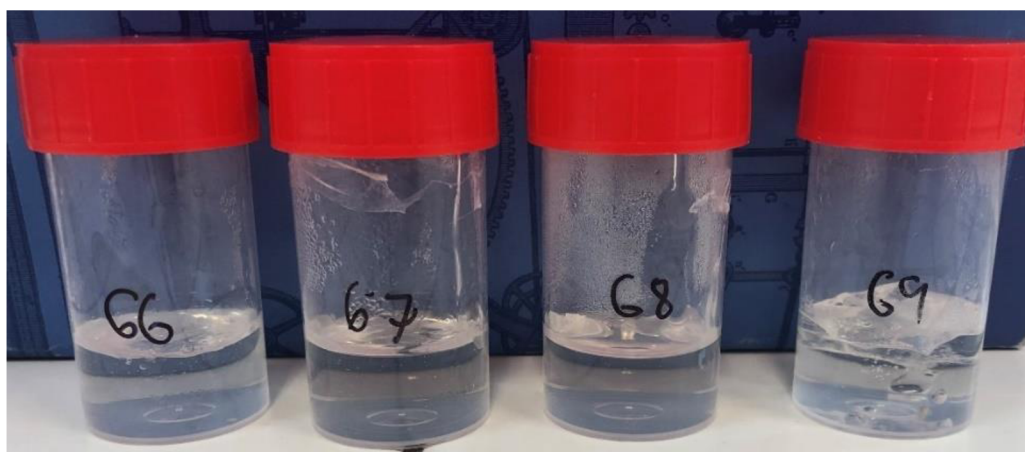
Pro studium vlivu koncentrace PVA byly připraveny roztoky PVA o různých koncentracích (8, 10 a 12 hm %) přičemž se vždy dané množství PVA (8, 10, a 12 g) rozpustilo v 10 ml ultračisté vody, kdy roztoky byly míchány při teplotě 90 °C do úplného rozpuštění PVA. Následně byly roztoky přelity do plastových nádobek, které byly utěsněny parafilmovou fólií. Roztoky byly podrobeny 1 cyklu mražení po dobu 45 minut při teplotě -5 °C a následně probíhal proces tání při laboratorní teplotě po dobu 30 minut. Poté byly vzorky umístěny do lednice.

5.4 Pracovní postup přípravy chemicky síťovaných PVA hydrogelů

V této kapitole se řeší postup přípravy chemických hydrogelů, kdy k tvorbě chemických vazeb mezi jednotlivými polymerními řetězci PVA je použit GA jako síťovací činidlo.

5.4.1 PVA hydrogelů s různým přídatkem GA

Nejdříve byl připraven 25 % roztok GA, který vznikl smícháním 50 % roztoku GA s ultračistou vodou v poměru 1:1. Poté byly připraveny 10 hm. % roztoky PVA, kdy 1 g PVA byl rozpuštěn v 10 ml ultračisté vody za stálého míchání při teplotě 90 °C. Následně bylo k roztoku přidáno dané množství GA (1, 2, 3, 4, 5, 6 a 8 ml) a dále míchány 30 minut. Vzorky s 1, 2 a 3 ml GA byly připraveny ve dvou sadách, přičemž jedna sada byla podrobena 1 cyklu zmražení při teplotě -5 °C po dobu 30 minut a zbylé vzorky se ponechaly v exsikátoru při laboratorní teplotě. Vzorky s přídatkem 4, 5, 6 a 8 ml GA jsou zobrazeny na obrázku 11.



Obrázek 11: Připravené hydrogely s objemem 4, 5, 6 a 8 ml GA (bráno zleva doprava)

5.5 Pracovní postup modifikovaných PVA hydrogelů s aditivy

Při přípravě modifikovaných hydrogelů se využívalo především fyzikálních a chemických hydrogelů na bázi PVA, jejichž příprava byla popsána v předchozích kapitolách. Tyto hydrogely byly modifikovány v průběhu přípravy přidávkou zvolených aditiv. Jednotlivá aditiva byla škrob, želatina a PEG.

5.5.1 PVA hydrogely s přidavkem škrobu

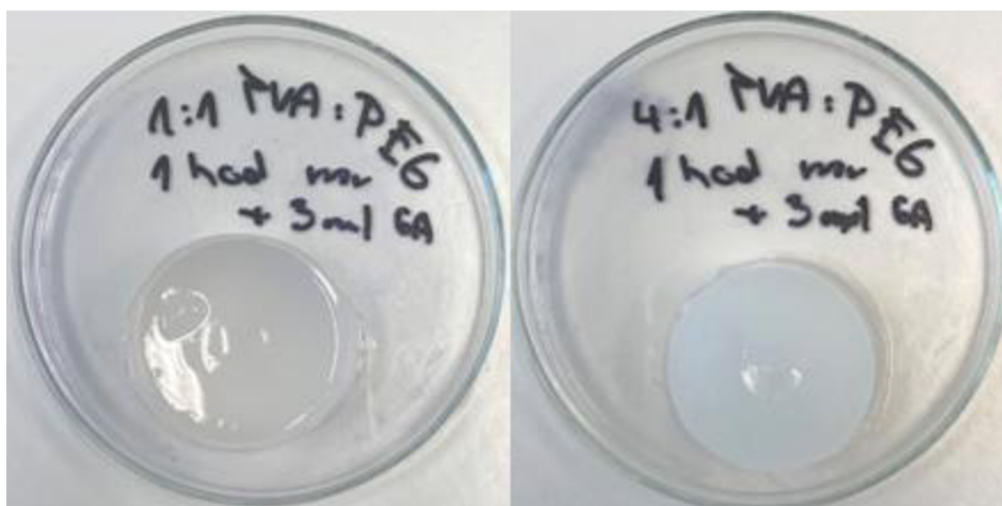
Nejprve byly připraveny 10 hm. % roztoky PVA rozpuštěním 1 g PVA v 10 ml ultračisté vody za stálého míchání při teplotě 90 °C. Stejně tak byly připraveny 10 hm. % roztoky škrobu. Následně byly oba roztoky smíchány v poměrech 1:1; 2:1; 3:1; 4:1 PVA ku škrobu. Tyto směsi byly nadále 30 minut promíchány, aby došlo k úplnému promísení směsi. Takto byly připraveny 3 sady vzorků o daných poměrech, kdy první sada byla podrobena 1 cyklu mražení při teplotě -5 °C po dobu 1 hodiny, po kterém následovalo tání vzorku po dobu 30 minut při laboratorní teplotě. Po ukončení tání byly vzorky umístěny do exsikátoru. U druhé sady bylo vždy ke každému vzorku přidány 3 ml GA, které byly následně 30 minut míchány při teplotě 90 °C, poté byly vzorky podrobeny stejnému mražení jako vzorky u první sady. U třetí sady došlo pouze k přidání 3 ml GA k jednotlivým vzorkům a promíchání při teplotě 90 °C, následně byly vzorky třetí sady ponechány při laboratorní teplotě v exsikátoru. Vzorky z druhé sady jsou vidět na obrázku 12.



Obrázek 12: PVA hydrogely s daným poměrem škrobu a 1 hodinou mražení s přidavkem 3 ml GA

5.5.2 PVA hydrogely s přidavkem PEG

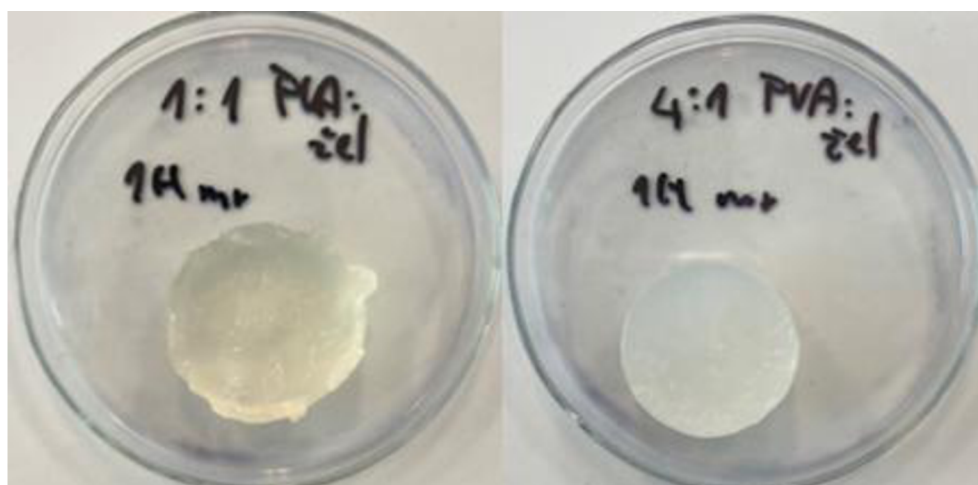
Nejprve byly připraveny 10 hm. % roztoky PVA rozpuštěním 1 g PVA v 10 ml ultračisté vody za stálého míchání při teplotě 90 °C po dobu 1 hodiny. Při stejných podmínkách byly připraveny 10 hm. % roztoky PEG. Následně byly oba roztoky smíchány v poměrech 1:1; 2:1; 3:1; 4:1 PVA ku PEG. Tyto směsi byly nadále 30 minut promíchány, aby došlo k úplnému promísení směsi. Takto byly připraveny 3 sady vzorků o daných poměrech, kdy první sada byla podrobena 1 cyklu mražení při teplotě -5 °C po dobu 1 hodiny, následně tání probíhalo 30 minut při laboratorní teplotě. U druhé sady bylo vždy ke každému vzorku přidány 3 ml GA, které byly následně 30 minut míchány při teplotě 90 °C, poté byly vzorky podrobeny stejnému mražení jako vzorky u první sady. Vzorky z této sady jsou vidět na obrázku 13. U třetí sady došlo pouze k přidání 3 ml GA k jednotlivým vzorkům a promíchání při teplotě 90 °C, následně byly vzorky třetí sady ponechány při laboratorní teplotě v exsikátoru.



Obrázek 13: Hydrogely PVA s daným poměrem PEG a 1 hodinou mražení s přidavkem 3 ml GA

5.5.3 PVA hydrogely s přidavkem želatiny

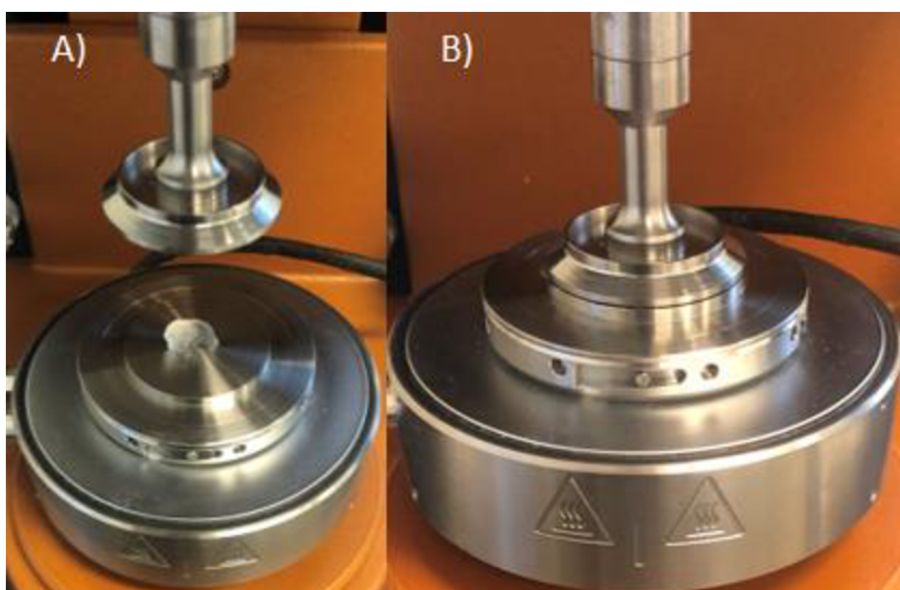
Prvně byl připraven 10 hm. % roztoky PVA, rozpuštěním 1 g PVA v 10 ml ultračisté vody za stálého míchání při teplotě 90 °C po dobu jedné hodiny. Roztok byl následně ochlazen na 50 °C, aby nezpůsobil degradaci struktury želatiny. 10 hm % roztok želatiny byl připraven rozpuštěním 1 g želatiny v 10 ml ultračisté vody za stálého míchání při teplotě maximálně 50 °C po dobu 30 minut. Následně byl ochlazený roztok PVA a roztok želatiny smíchány v poměrech 1:1; 2:1; 3:1 a 4:1 PVA ku želatině. Takto byly připraveny 3 sady vzorků o daných poměrech, kdy první sada byla podrobena 1 cyklu mražení při teplotě -5 °C po dobu 1 hodiny, poté tání probíhalo při laboratorní teplotě po dobu 30 minut. Dva vzorky z této sady jsou vidět na obrázku 14. U druhé sady bylo vždy ke každému vzorku přidány 3 ml GA, které byly následně 30 minut míchány při teplotě 50 °C, poté byly vzorky podrobena stejnému mražení jako vzorky u první sady. U třetí sady došlo pouze k přidání 3 ml GA k jednotlivým vzorkům a promíchání při teplotě 50 °C, následně byly vzorky třetí sady ponechány při laboratorní teplotě v exsikátoru.



Obrázek 14: Hydrogely PVA s daným poměrem želatiny a 1 hodinou mražení

5.6 Měření adheze PVA hydrogelů na reometru

Pro měření adheze připravených vzorků hydrogelů byla využita měření pomocí reometru AR-G2 (TA Instruments) respektive reometru Discovery HR-2 (TA Instruments). V rámci postupu měření na reometru byly nastaveny 2 kroky. Prvním krokem se nastavila doba relaxace gelu na 4 minuty a teplota 25 °C, za kterých probíhalo měření. Druhým krokem se nastavily samotné parametry experimentu zvaného *pull of test*, kdy mezera dolní stacionární desky a horní pohyblivé desky byla nastavena na 400 μm, rychlost zvětšování mezery bylo 10 μm·s⁻¹, a normálová síla při stlačení byla nastavena na 10 N.



Obrázek 15: V části A) je zobrazen nadávkovaný hydrogel, v části B) je zobrazen stlačený hydrogel.

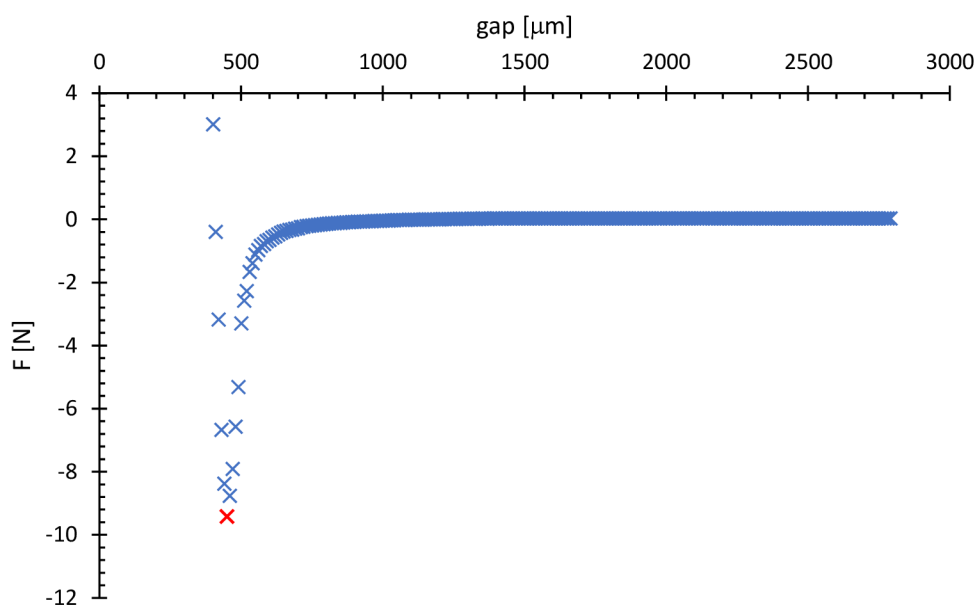
5.7 Optimalizace měření adheze pomocí reometru

V rámci optimalizačního kroku byly upraveny parametry experimentu a nastavení přístroje pro nejvhodnější měření adhezní síly a práce PVA hydrogelu. Nejprve bylo prováděno měření pro určení vhodné rychlosti odtrhávání horní desky od hydrogelu. Byly provedeny měření při rychlostech 5, 8, 10, 15 a 20 μm·s⁻¹ a jako nejvhodnější byla vybrána rychlost 10 μm·s⁻¹, která byla následně aplikována na všechna zbylá měření. Následně byla optimalizována šířka mezery mezi horní deskou a spodní deskou, u kterých byly proměřeny šířky 300, 400 a 500 μm, kdy byla zvolena šířka 400 μm. Následně musela být nastavena i síla, kterou reometr vyvíjel na stlačení vzorku a ta byla ponechána na 10 N. Posledním parametrem týkající se reometru byla volba geometrie, kde bylo měřeno s kruhovitou deskou s průměrem 40 mm vyrobené z oceli nebo titanu, ale bylo zjištěno že materiál, z kterého je vyrobena deska nemá vliv na výsledek experimentu.

Nesmíme, ale zapomínat na parametry týkající se samotného vzorku hydrogelu jako je relaxace, stáří vzorku nebo množství nadávkovaného vzorku. Doba potřebná pro relaxaci byla stanovena na 4 minuty po nadávkování vzorku na spodní desku a následném jeho stlačení pomocí horní desky. Kvůli zrání hydrogelů jsme před začátkem měření určili, že proměřené a vyhodnocené vzorky budou staré přibližně 24 hodin. Posledním parametrem, kterým jsme se zabývali bylo jaké množství vzorku bude nadávkované na spodní desku. Z důvodu lepší manipulace a lepšího měření bylo množství vzorku dávkovaného na jeden experiment stanoveno fixně na 0,5 g.

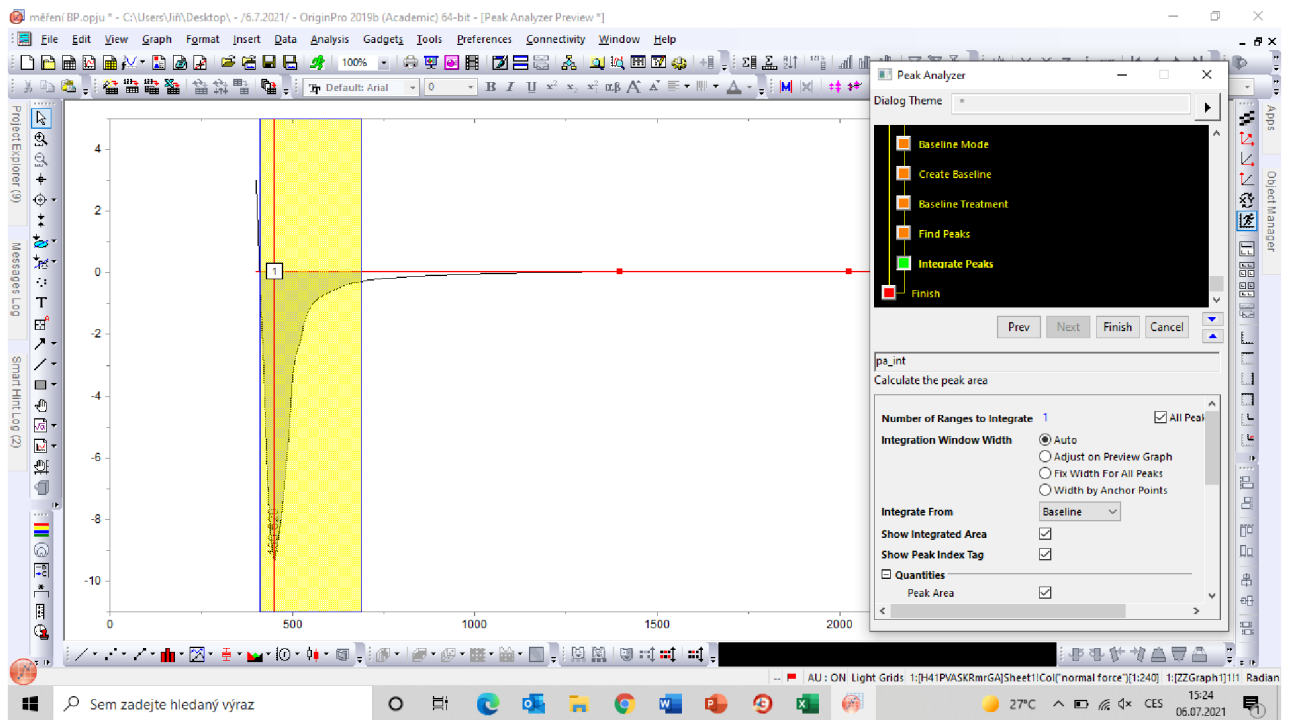
5.8 Vyhodnocení reologických adhezních dat

Experimentální data získaná z měření pomocí reometru byla dále vyhodnocena a zpracována ve dvou programech – MS Excel (Microsoft, verze 2019) a Origin (OriginLab Corporation, verze 2019), kdy pro určení adhezní síly byl použit MS Excel a pro stanovení adhezní práce bylo využito programu Origin. Pro určení adhezní síly se nejprve vynesla závislost normálové síly na šířce štěrbiny neboli gapu. Následně byla adhezní síla určena jako minimum na křivce normálové síly (červený bod na obrázku 16).



Obrázek 16: Závislost normálové síly na gapu.

Adhezní práci nám představuje plocha pod křivkou, kterou stejně jako při určení adhezní síly vytvoříme vynesáním závislosti normálové síly na gapu. Poté vzniklý graf analyzujeme pomocí funkce v programu Origin s názvem „Peaks and baseline“. Důležitým krokem při vyhodnocení adhezní práce je vytvoření baseliny, která kopíruje průběh křivky v místě kde dojde k vytvoření tzv. „patra“ a je protažena až do začátku měření. Samotné patro bereme jako místo, kde se stává normálová síla konstantní. Poté je zvolen pík, který představuje adhezní sílu a krajní body plochy. Plochu pod křivkou nám představuje žlutá oblast na obrázku 17.



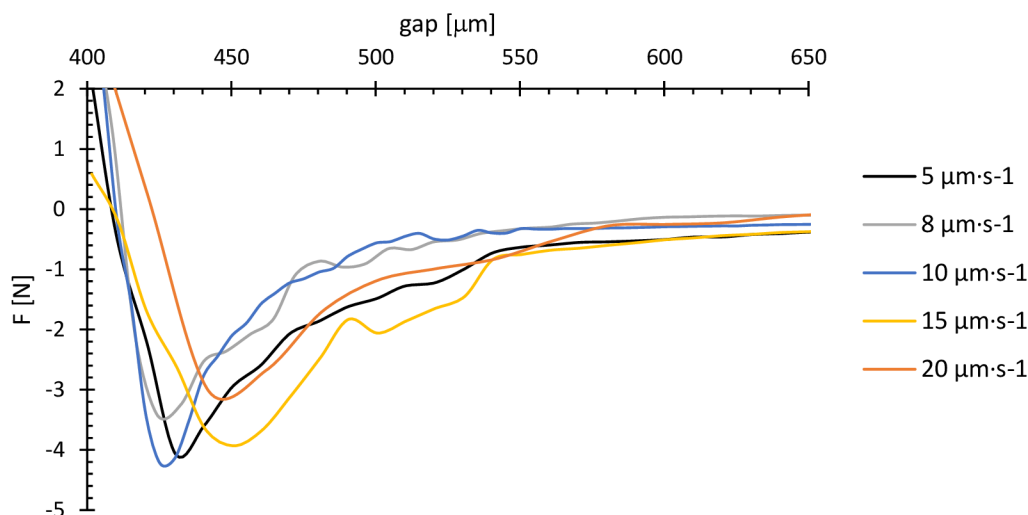
Obrázek 17: Vyhodnocení dat v programu Origin s ohraničenou plochou adhezni práce.

6 VÝSLEDKY A DISKUZE

Hlavním cílem této bakalářské práce bylo optimalizovat měření adhezních charakteristik PVA hydrogelů pomocí tzv. *pull off test* testu na reometru (kapitola 6.1). Takto optimalizovaná metodika posloužila při určení základních parametrů přípravy PVA hydrogelů, které mají vliv na adhezi této matrice (kapitoly 6.3). Následně byly studovány adhezní charakteristiky chemicky síťovaných PVA hydrogelů (síťování pomocí glutaraldehydu – kapitola 6.5) a adheze těchto matic byla cíleně modifikována volbou vhodných aditiv (zvolen škrob, PEG a želatina – kapitola 6.5).

6.1 Optimalizace nastavení měření

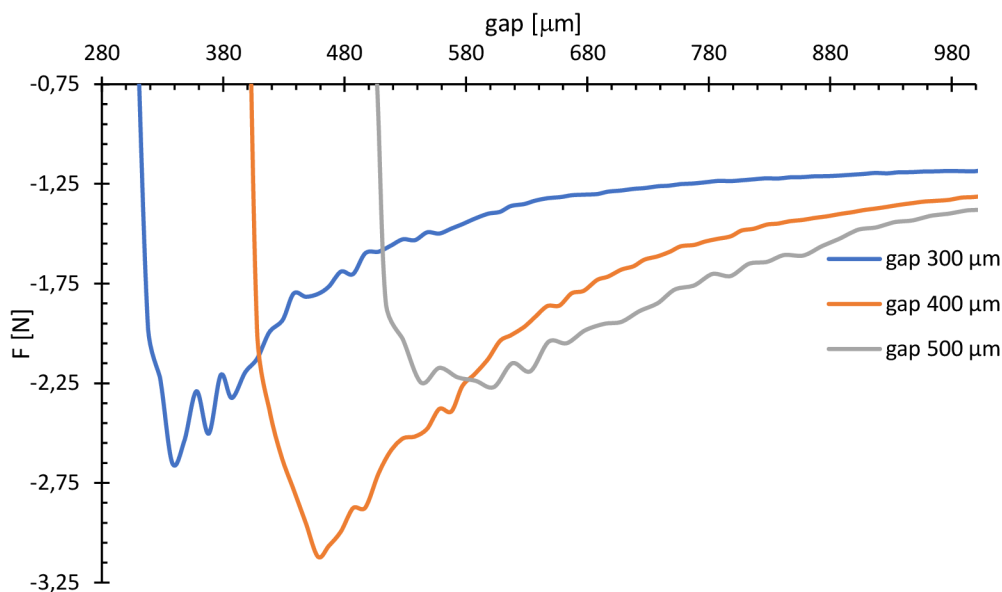
Při optimalizaci měření na reometru se především řešily dva vlivy, a to rychlost oddalování horní pohyblivé desky od spodní stacionární desky a šířka štěrbinu při začátku měření. Pro první případ se řešily rychlosti 5, 8, 10, 15, a 20 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, jejichž křivky jsou zobrazeny na obrázku 18. V případě příliš vysokých rychlostí nedojde k dosažení maximální adhezní síly z důvodu nepřesnosti měření, právě kvůli vysoké rychlosti. V obráceném případě, kdy se použily příliš nízké rychlosti dojde k velkému rozptylu dat v části křivky, která má počátek od bodu patřící maximální adhezní síly až po dosažení patra. Tento rozptyl vede k nepřesnému výpočtu adhezní práce.



Obrázek 18: Zobrazení křivek adhezní síly na gapu v závislosti na rychlosti oddalování horní desky.

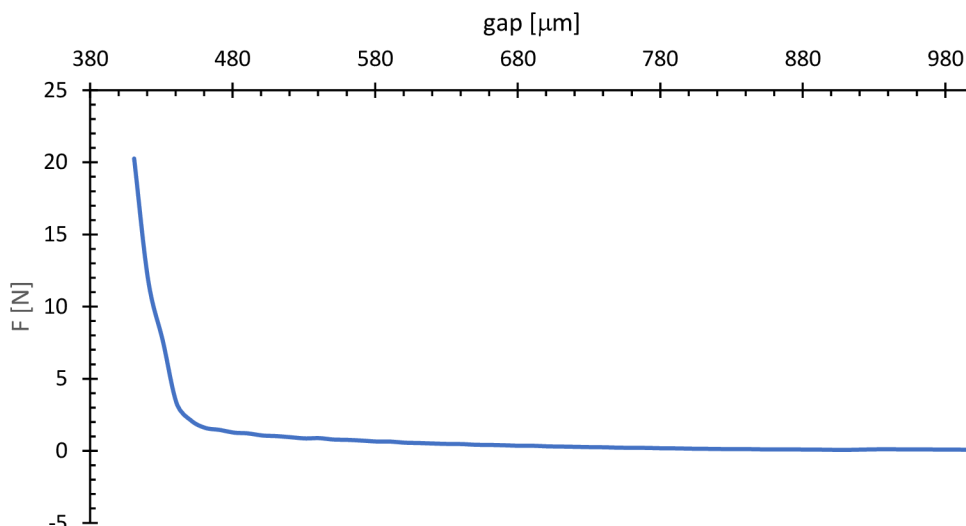
Při optimalizaci druhého kroku, a to určení šířky štěrbinu mezi horní a spodní deskou se zaprvé vycházelo z naměření a vyhodnocení experimentálních dat a zadruhé ze stlačení hydrogelu a dosažení požadovaného gapu. Nejdříve jsme řešili dvě krajní hodnoty gapu a to 300 μm a 500 μm . V případě stlačení hydrogelu do pozice 500 μm nedocházelo k dostatečnému kontaktu mezi hydrogelem a horní deskou, což vedlo k nepřesnému vykreslení píku, které je vidět na obrázku 19. V případě, že jsme zvolili gap 300 μm tak kvůli elasticitě gelů se musela použít větší normálová síla na stlačení gelu do požadovaného polohy. I když bylo dosaženo dobrého kontaktu mezi horní deskou a hydrogelem tak došlo k velkému namáhání hydrogelu musel být zvýšen čas potřebný k jeho relaxaci. Bohužel ani zvýšený čas pro relaxaci nevedl k dostatečnému zrelaxování gelu, a to mohlo způsobit zanesení chyby do měření. Důležité je

zmínit, že není možné neomezeně zvyšovat čas relaxace, protože delší doba může vést k vysušování vzorku a dalšímu zanesení chyby při měření. Z těchto důvodů došlo k volbě gapu 400 μm , který ležel mezi oběma krajními hodnotami. Následným proměřením této štěrbinou bylo zjištěné, že dochází k dobrému kontaktu hydrogelu a horní desky, protože dochází k přesnému vykreslení píku a tím pádem i k určení správné adhezní síly. Normálová síla potřebná na stlačení hydrogelu při gapu 400 μm byla pořád v rámci meze, která umožňovala dostatečný čas k relaxaci hydrogelu. Vzájemné porovnání závislosti mezi normálovou silou a gapem pro studované šířky štěrbin jsou zobrazeny na obrázku 19.



Obrázek 19: Zobrazení křivek adhezní síly na gapu v závislosti na šířce štěrbin.

Důležité je taky řešit správné vykreslení závislosti normálové síly na gapu, jelikož ne ze všech závislostí lze určit adhezní vlastnosti. Příkladem chybného zobrazení křivky je zobrazen na obrázku 20. Toto chybné měření proběhlo na hydrogelu s jedním cyklem mražení s časem tři hodin. V tomto grafu nedochází k dosažení minimálního píku a tím určení adhezní síly.



Obrázek 20: Chybné měření pro určení adhezních vlastností.

6.2 Optimalizace přípravy fyzikálního PVA gelu

Při samotné modifikaci adheze hydrogelů se vycházelo z jednoho referenčního hydrogelu (fyzikálního PVA hydrogelu), u kterého musel proběhnout optimalizační proces jeho přípravy. Samotný optimalizační proces se skládal z několika kroků jako je zvolení vhodné molekulové hmotnosti a koncentrace PVA a dále definování délky mražení a počtu cyklů a skladování hydrogelu do doby, než proběhlo samotné měření adhezní charakteristiky na reometru.

Při výběru vhodné molekulové hmotnosti se řešila rozpustnost ve vodě a tvorba hydrogelu. Rozpustnost PVA ve vodě je závislá na jeho molekulové hmotnosti, kdy s rostoucí molekulovou hmotností roste i čas potřebný pro jeho úplné rozpuštění. Při použití molekulové hmotnosti 30 000 g/mol, je čas potřebný k rozpuštění PVA ve vodě o teplotě 90 °C zhruba 30 minut, ale následně vzniká problém tvorby trojrozměrné sítě, jelikož PVA o nízké molekulové hmotnosti nevytváří dostatek intramolekulárních vazeb, který by stabilizovaly danou síť, což se u takto připraveného PVA hydrogelu projevilo vyšší tekutostí. V případě zvýšení molekulové hmotnosti na 60 000 g/mol se zvyšuje čas potřebný k úplnému rozpuštění, ale následně je vzniklý hydrogel stabilní už po jednom cyklu mražení s dobou trvání mražení 45 minut. Pro nejlepší zpracovatelnost a následné využití byla vybrána molekulová hmotnost 130 000 g/mol. Při této molekulové hmotnosti trvalo rozpuštění PVA ve vodě přibližně 1 hodinu a následně vzniklý fyzikální PVA hydrogel byl stabilní již po 1 cyklu mražení/tání s 30 minutami mražení. Jako poslední molekulová hmotnost byla použita 200 000 g/mol, u této molekulové hmotnosti byl hlavní problém s rozpustností, kdy k úplnému rozpuštění PVA dojde až po 4 hodinách. Z toho důvodu není tato molekulová hmotnost vhodná pro následná použití.

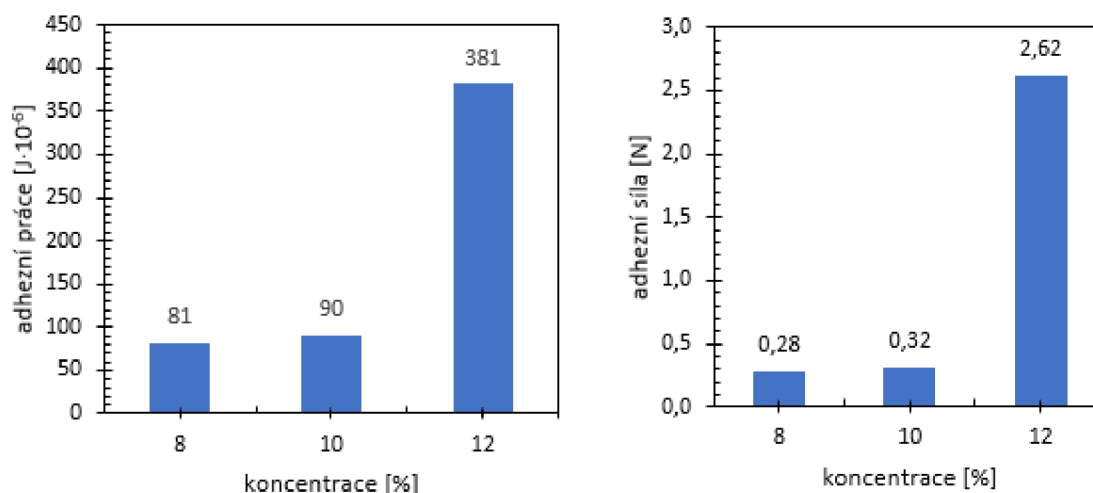
Při výběru vhodné koncentrace se řešila schopnost vytvořit trojrozměrnou síť gelu a její stabilitu. Nejdříve byly připraveny hydrogely s koncentrací 5, 8, 10 a 12 hm %, kdy pouze u vzorku s koncentrací PVA 5 hm % nedošlo k tvorbě hydrogelu. Zbylé gely byly použity pro vytvoření závislosti adhezní síly a práce na koncentraci. Samotné skladování hydrogelů, které neprošly cykly mražení/tání, proběhlo v exikátoru. V případě hydrogelů, které byly podrobeny cyklům mražení/tání, probíhalo skladování vzorku před měřením v lednici.

6.3 Výsledky pro fyzikální PVA hydrogely

V této kapitole se řeší vyhodnocení adhezních vlastností v závislosti na koncentraci, molekulové hmotnosti, času mražení a počtu cyklů.

6.3.1 Vliv koncentrace na adhezní vlastnosti PVA hydrogelu

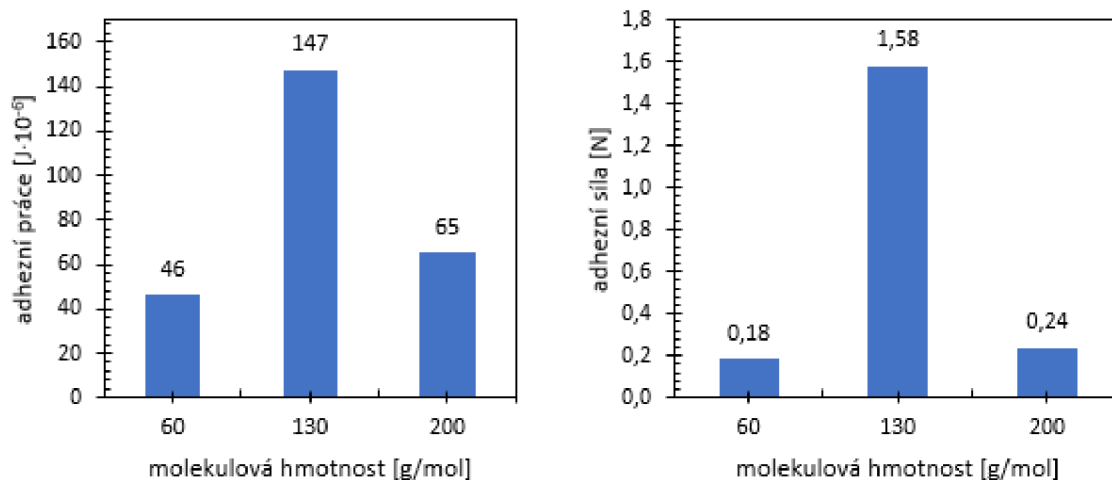
Prvním studovaným vlivem při optimalizaci přípravy PVA fyzikálních hydrogelů pro adhezní měření byl vliv koncentrace PVA v roztoku. Na adhezní práci a sílu má velký vliv koncentrace samotného PVA v hydrogelu. Sledování závislosti adhezní síly a práce na koncentraci je zobrazena v obrázku 21. Ze závislosti vyplývá, že se zvyšující koncentrací dochází ke zvyšování adhezní síly i práce, což potvrzuje domněnka, že se zvyšující koncentrací se v síti hydrogelu vyskytuje větší množství polymerních řetězců, a to vede k lepším adhezním vlastnostem. Z grafů také vyplývá, že při zvýšení koncentrace nad 10 hm % dochází ke skokovému zvýšení adhezních vlastností. Pro další měření byla zvolena koncentrace 10 hm %, se kterou se nejlépe pracovalo při přípravě roztoku a posléze hydrogelu.



Obrázek 21: Na levé straně závislost adhezní práce na koncentraci. Na pravé straně závislost adhezní síly na koncentraci.

6.3.2 Vliv molekulové hmotnosti na adhezní vlastnosti PVA hydrogelu

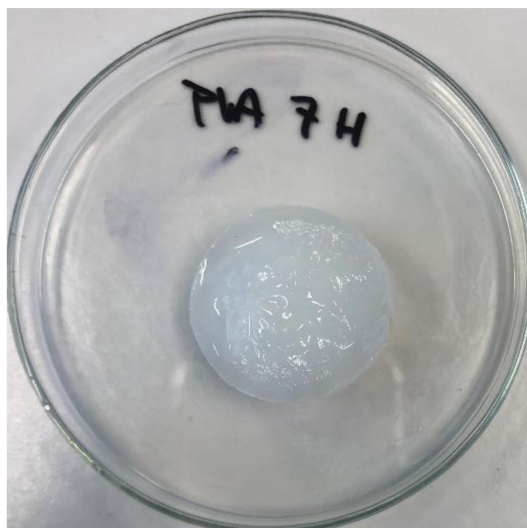
Při měření adhezních vlastností v závislosti na molekulové hmotnosti se předpokládalo, že s rostoucí molekulovou hmotností porostou i adhezní vlastnosti, ale tento předpoklad nám měření neprokázalo. Na obrázku 22 můžeme vidět, jak adhezní vlastnosti dosahují maxima při molekulové hmotnosti 130 000 g/mol. Následný pokles adhezních vlastností u molekulové hmotnosti 200 000 g/mol mohl být způsoben vznikem nehomogenit uvnitř roztoku PVA. Kvůli nejlepší schopnosti rozpouštění a následné tvorby trojrozměrné sítě uvnitř hydrogelu byla zvolena molekulová hmotnost 130 000 g/mol.



Obrázek 22: Na levé straně závislost adhezní práce na molekulové hmotnosti. Na pravé straně závislost adhezní síly na molekulové hmotnosti.

6.3.3 Vliv mražení na adhezní vlastnosti PVA hydrogelu

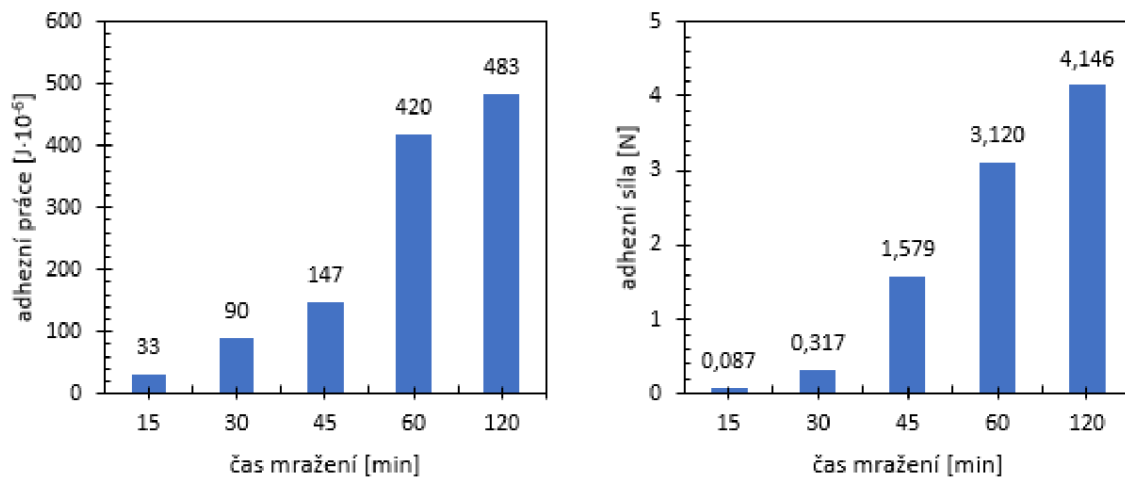
Při sledování vlivu mražení na adhezní sílu a práci se sledovaly dva faktory (čas mražení a počet cyklů). Při sledování času mražení byly řešeny časy, které jsou zmíněny v kapitole 5.4.1, avšak ze všech časů byly proměřeny pouze 15, 30 a 45 minut, 1 a 2 hodiny. V případě delšího času byl vzniklý gel příliš elastický a nešel stlačit na požadovanou hodnotu gapu pro měření za využití *pull off testu* na reometru. Hydrogel s časem mražení 7 hodin je zobrazen na obrázku 23. Problém s vysokou elasticitou se vyskytoval u všech hydrogelů s časem mražení, který je stejný nebo vyšší než 3 hodiny.



Obrázek 23: PVA hydrogel s 1 cyklem a 7 hodinami mražení.

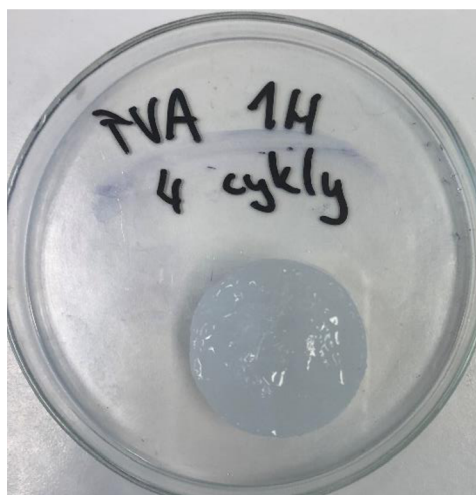
Závislost adhezní síly a práce na čase mražení je zobrazena na obrázku 24. Z grafu vyplývá, že s rostoucím časem mražení dochází ke zlepšení adhezních vlastností, kdy nejdříve dochází k téměř lineárnímu růstu do času 45 minut a následnému skokovému zvýšení u gelů s jednou hodinou mražení. Je předpoklad, že hydrogely s vyššími časy mražení nedosahují velkých adhezních vlastností jako hydrogely s časem kolem jedné a dvou hodin, a to z důvodů snížené smáčivosti mezi povrchem horní desky a hydrogelem, kdy kromě příspěvku elasticity matrice

je i smáčivost charakterizovaná optimální hodnotou tekutosti hydrogelu důležitá pro adhezní vlastnosti. Bohužel se tento předpoklad nedokázalo prokázat z důvodu vysoké elasticity hydrogelu a nemožnosti jeho stlačení na požadovanou hodnotu gapu 400 μm , a i špatného vykreslení závislosti normálové síly na gapu, což je řešeno v kapitole 6.1.



Obrázek 24: Na levé straně závislost adhezní práce na čase mražení. Na pravé straně závislost adhezní síly na čase mražení.

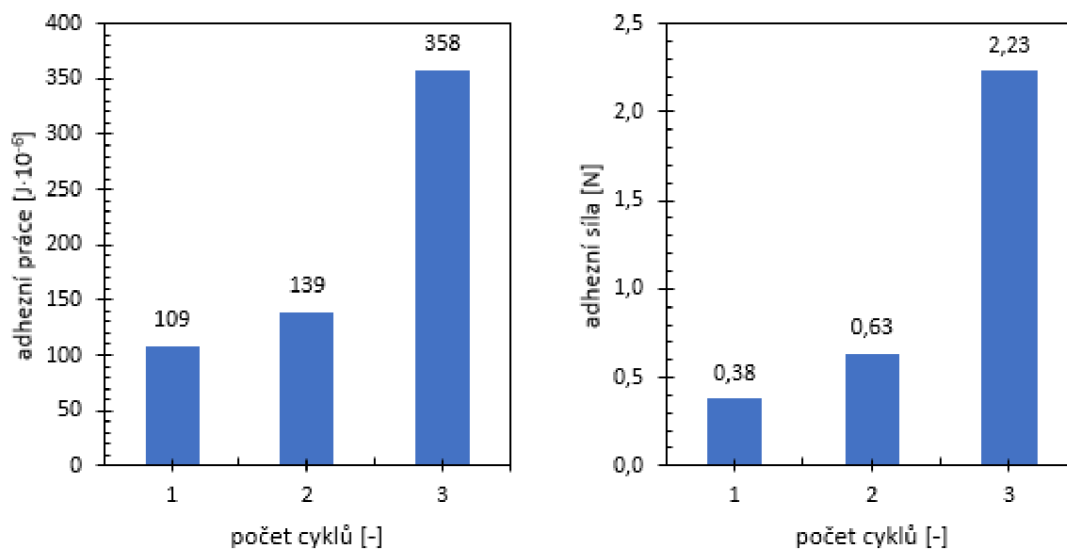
Při sledování závislosti adhezních vlastností na počtu cyklů mražení narážíme na obdobný problém jako u PVA hydrogelů s delším časem mražení, kdy vzniká příliš elastický PVA hydrogel. V případě počtu cyklů se takto elastické hydrogely vyskytují až při čtvrtém cyklu mražení s časem jedné hodiny. V případě, že se doba mražení prodlouží na dvě hodiny tento problém vzniká již při druhém cyklu. Na obrázku 25 můžeme vidět hydrogel s časem mražení jednou hodinou a čtyřmi cykly. Následné hydrogely s různými počty cyklů jsou ukázány v příloze 2.



Obrázek 25: PVA hydrogel se čtyřmi cykly s jednou hodinou mražení.

Právě kvůli vzniku problémů vlivem vyššího počtu cyklů a vzniku elastických hydrogelů se proměřil hydrogel s časem mražení jedné hodiny a různým počtem cyklů, kdy maximální počet byly tři cykly. Následné vynesení závislostí adhezních vlastností na počtu cyklů je zobrazeno na obrázku 26, kdy je patrné, že s navyšujícím počtem cyklů dochází k zvyšování adhezních

vlastností. Vyšší počet cyklů a větší doba mražení nepřípadala v úvahu z důvodu tvorby příliš tuhých hydrogelů. Proto byly zvoleny hydrogely s nižšími časy mražení a nižším počtu cyklů. Pro vhodné dávkování hydrogelu při měření byly zvoleny hydrogely s časem 30 až 60 minut a jedním počtem cyklů.



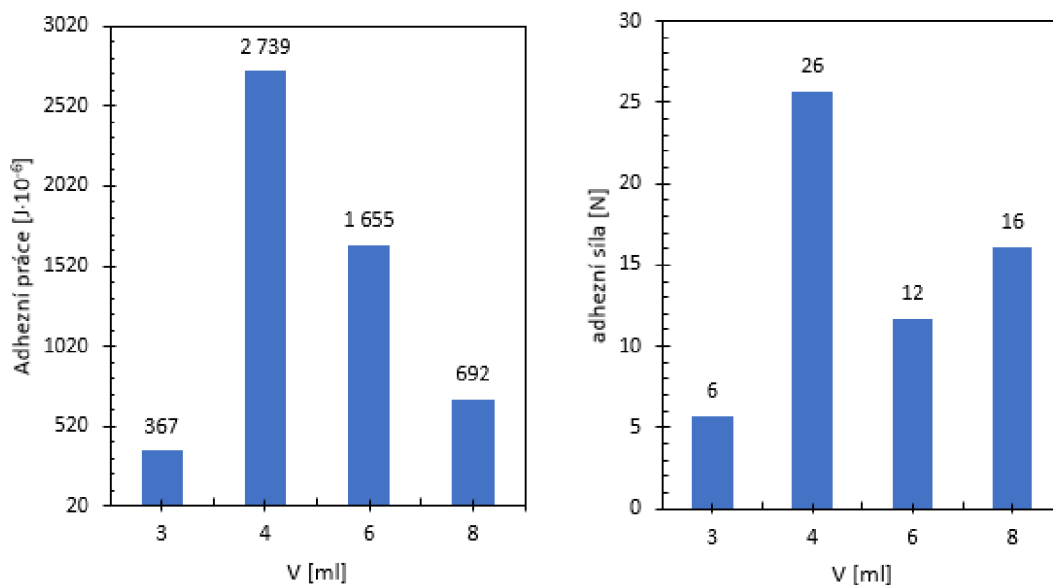
Obrázek 26: Na levé straně závislost adhezní práce na počtu cyklů. Na pravé straně závislost adhezní síly na počtu cyklů.

6.4 Výsledky pro chemické PVA hydrogely

Glutaraldehyd vystupoval při přípravě PVA hydrogelu jako síťovací činidlo, které umožňovalo vznik kovalentních vazeb mezi jednotlivými řetězci PVA. Takto připravený hydrogel je považován za hydrogel s chemickou sítí a měl by mít lepší mechanické i adhezní vlastnosti, které jsou sledovány v následující podkapitole.

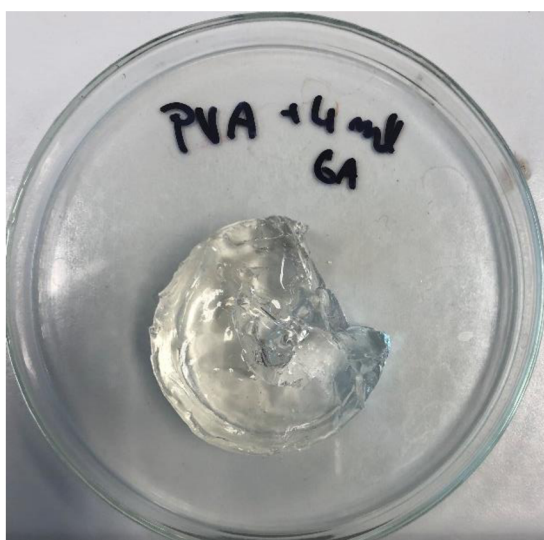
6.4.1 Vliv přídavku glutaraldehydu na adhezní vlastnosti PVA hydrogelu

Adhezní vlastnosti jsou velmi závislé na množství přidaného síťovacího činidla, jelikož nám síťovací činidlo vytváří kovalentní vazby mezi jednotlivými řetězci a čím více vazeb vznikne tím jsou lepší některé vlastnosti. Prvně se řešila závislost adhezních vlastností na množství síťovacího činidla a následně i kombinace přídavku GA a mražení. V případě přidání pouze GA se řešily objemy 1, 2, 3, 4, 6 a 8 ml, kdy 1 a 2 ml nebyly vhodné k použití, protože síťování hydrogelů s takto nízkým objemem GA trvalo několik týdnů. V případě zvýšení objemu přídavku nad 3 ml došlo k vytvoření hydrogelu během jednoho dne. Závislost adhezních vlastností na objemu GA je zobrazeno na obrázku 27. Z grafů vyplývá, že adhezní síla i práce je nejvyšší při přídavku 4 ml GA. Pro adhezní vlastnosti je důležitá správná kombinace vhodného elastického a viskózního chování. V případě, že je hydrogel příliš elastický tak viskózní složka chybí a nedochází k vhodnému smáčení pomocí disperzního prostředí a z toho důvodu klesají adhezní vlastnosti. V druhém případě, kdy převládá viskózní chování tak dochází k vhodnému smáčení, ale hydrogel nemá dostatečné elastické vlastnosti, aby došlo k nárůstu adhezních vlastností. Hydrogel se 4 ml GA měl nejspíše ideální kombinaci mezi elastickým a viskózním chováním, protože hydrogely s vyšším objemem byly pocitově tužší než hydrogel s objemem 4 ml GA, což by poukazovalo na navýšení elastických vlastností.



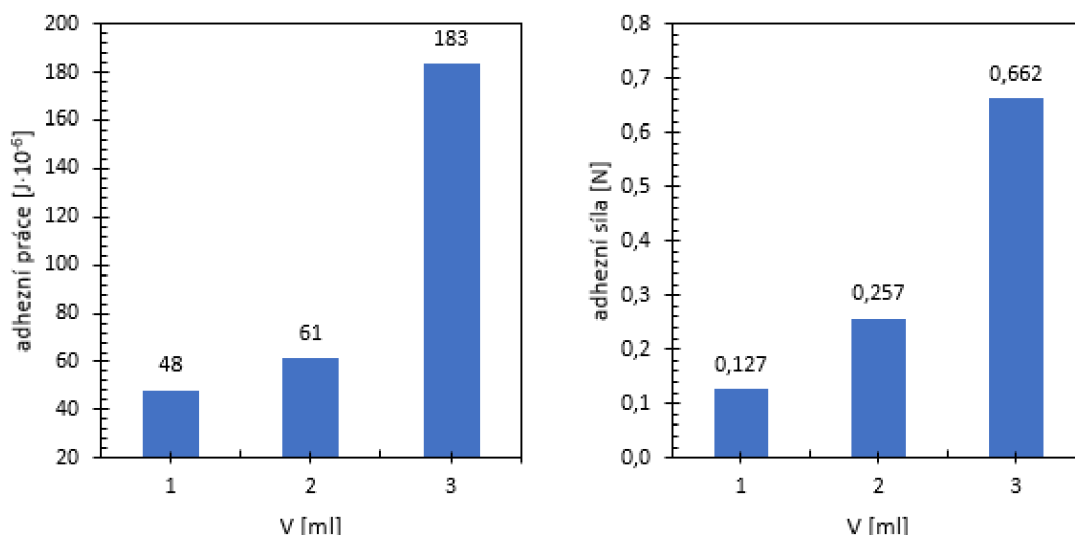
Obrázek 27: Na levé straně závislost adhezní práce na objemu GA. Na pravé straně závislost adhezní síly na objemu GA.

Na obrázku 28 je zobrazen hydrogel s přidavkem 4 ml GA, který prokázal nejvyšší adhezní vlastnosti. Další PVA hydrogely s přidavky 6 a 8 ml GA jsou zobrazeny v příloze 1.



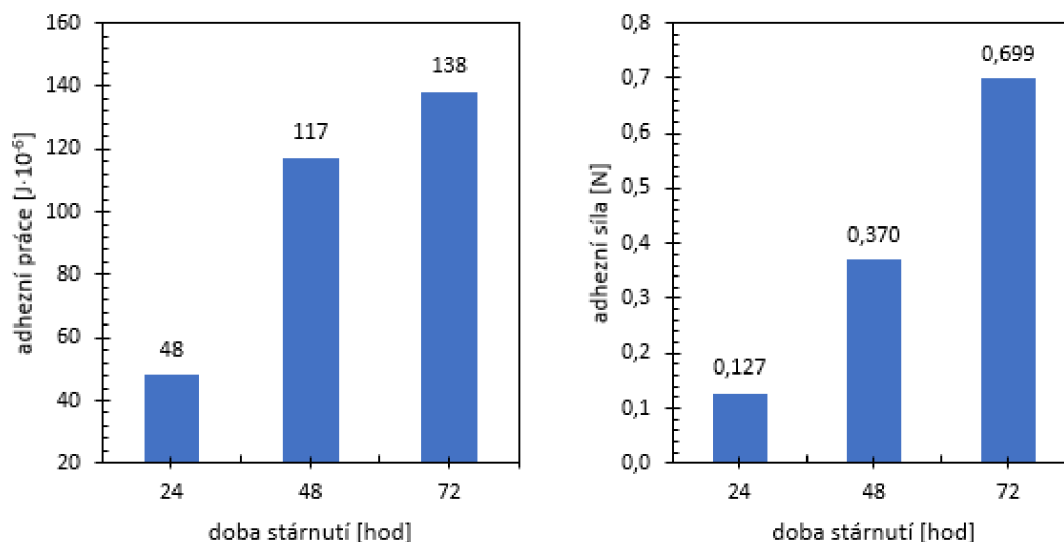
Obrázek 28: PVA hydrogel s přidavkem 4 ml GA

Při kombinaci přidání GA a procesu mražení se postupovalo s nižším objemem GA a nižšími časy mražení a pouze jedním cyklem, abychom předešli vzniku elastických hydrogelů, které jsou nevhodné pro měření. Z toho důvodu byly využity objemy přidavku GA 1, 2 a 3 ml a pouze 30 minut mražení. Závislost adhezních vlastností na objemu GA (při procesu mražení 30 minut) je zobrazena na obrázku 29. Z grafu můžeme vycházet, že s rostoucím objemem přidavku GA rostou adhezní vlastnosti. Avšak vlivem kombinace přidavku GA s procesem mražení dochází k vytvoření hydrogelu v krátkém čase, na úkor adhezních vlastností, které v případě síťování za laboratorní teploty jsou vyšší.



Obrázek 29: Na levé straně závislost adhezní práce na objemu GA. Na pravé straně závislost adhezní síly na objemu GA.

Zajímavé je, že pokud necháme takto připravené hydrogely za laboratorních podmínek, tak nejspíše dochází k rozpadu slabých vazebných interakcí, které jsou nahrazovány silnějšími kovalentními vazbami, což vede k posílení struktury trojrozměrné sítě, která má vliv na adhezní vlastnosti hydrogelu. Tato závislost na době stárnutí je ukázána na obrázku 30.



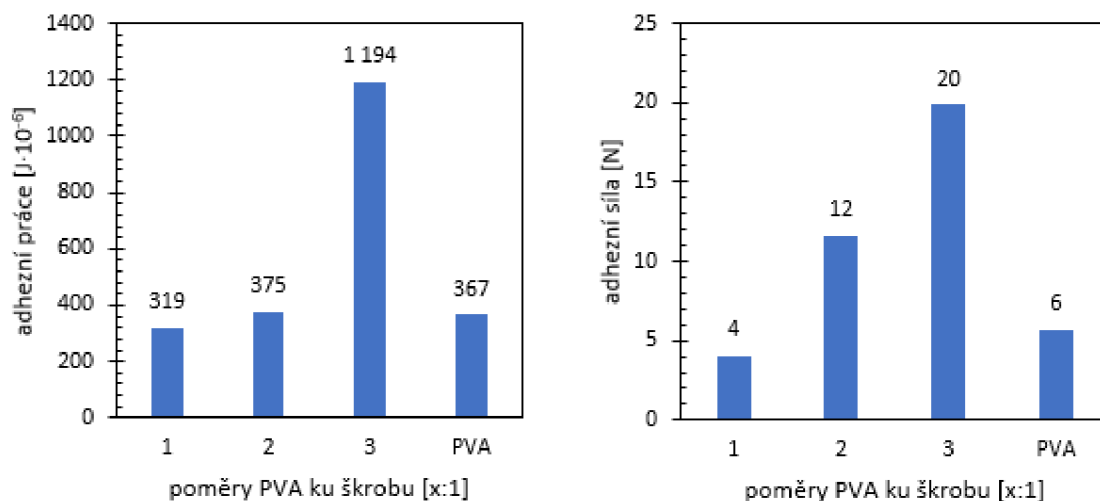
Obrázek 30: Na levé straně závislost adhezní práce na době stáří. Na pravé straně závislost adhezní síly na době stáří (PVA s přidavkem 2 ml GA a 30 minutami mražení).

6.5 Výsledky adhezních vlastností pro PVA hydrogely s přidavkem aditiv

Závěrečným cílem bakalářské práce bylo prostudovat vliv vybraných aditiv (v práci zvolen škrob, PEG a želatina) na adhezní charakteristiky PVA hydrogelů. Při řešení adhezních vlastností takto modifikovaných hydrogelů s přidavky aditiv se vycházelo z fyzikálních a chemických hydrogelů, které se řešily v dřívějších kapitolách. Principem modifikace bylo smíchání potřebných roztoků v určitých poměrech před uskutečněním gelace PVA hydrogelu za účelem ovlivnění jeho adhezních vlastností.

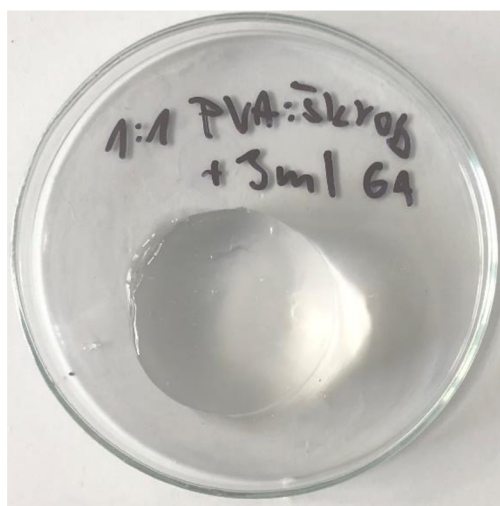
6.5.1 Vliv škrobu na adhezní vlastnosti PVA hydrogelu

První látka, která se řešila jako aditivum pro modifikaci PVA hydrogelů byl škrob. V kapitole 5.5.1 je zmíněno, že byly připraveny tři sady vzorků, kde každá sada byla síťována různými metodami (mražení/tání, mražení/tání s přidavkem GA a přidavek GA). Nejdříve bylo zkoumáno, zda dojde k vytvoření PVA hydrogelu pomocí dané metody. V případě použití pouze mražení nedošlo k vytvoření interakcí mezi řetězci škrobu, a proto byl škrob ve vzorku pouze ve formě viskózního roztoku a z toho důvodu nebylo možné tuto sadu použít pro měření adhezních vlastností. U zbylých sad byla stanovena závislost adhezních vlastností na různých poměrech škrobu a PVA. První sada stanovovala závislost adhezních vlastností na poměru PVA ku škrobu, kdy docházelo k postupnému zvyšování poměru PVA v hydrogelu (1:1; 2:1; 3:1 a 4:1 PVA ku škrobu). Při této závislosti byl použit k síťování pouze GA. Závislost je zobrazena na obrázku 31. Z pozorování závislosti vyplývá, že nejvýhodnější poměr pro adhezní vlastnosti je 3:1 PVA ku škrobu. Předpokládalo se, že s rostoucím přidavkem škrobu bude docházet k zvyšování adheze, protože škrob se obvykle používá k přípravě lepidel kvůli následnému zlepšení přilnavosti. Avšak, ze závislosti vychází, že zvyšováním obsahu škrobu v PVA hydrogelu dochází k postupnému snižování adhezních vlastností. To může být způsobeno rozbitím sítě řetězců PVA, což povede ke snížení adhezních vlastností, ale to pouze v případě vysokého množství. V případě nižšího množství přidavku škrobu dojde k vyztužení sítě a následnému zlepšení adhezních vlastností. Porovnání čistého PVA hydrogel s hydrogely s modifikací pomocí škrobu je vidět, že hydrogel s poměrem 3:1 PVA ku škrobu má téměř čtyřnásobně vyšší adhezní vlastnosti než čistý PVA hydrogel. Nejbližší k čistému PVA hydrogelu má hydrogel s poměrem 1:1.



Obrázek 31: Na levé straně závislost adhezní práce na poměru PVA ku škrobu. Na pravé straně závislost adhezní síly na poměru PVA ku škrobu. (Hydrogely s přidavkem GA).

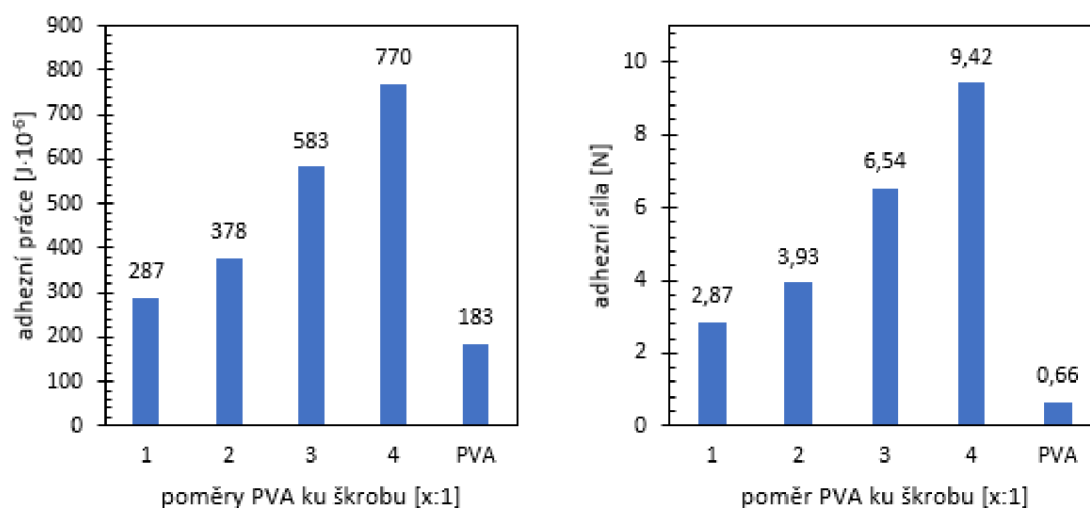
Jeden z takto připravených hydrogelů je vidět na obrázku 32. Zbylé vzorky z dané sady jsou uvedeny v příloze 7. V příloze 6 jsou zobrazeny modifikované PVA hydrogely pomocí škrobu a gelací procesem mražení/tání o jednom cyklu po dobu 1 hodiny a přidavku GA.



Obrázek 32: Poměr PVA ku škrobu 1:1 a přidavkem 3 ml GA.

Druhá sada, která byla připravena přidáním 3 ml GA a následnému mražení po dobu 1 hodiny nám následně potvrzuje výsledky z měření první sady, protože když použijeme nižší přidavek škrobu dochází ke zlepšení adhezních vlastností, ale v momentu, kdy nadále navyšujeme množství přidaného škrobu dochází k postupnému poklesu adhezních vlastností. Tato závislost je zobrazena na obrázku 33. Při porovnání čistého PVA hydrogelu s hydrogelem s přidavkem škrobu s poměrem 4:1 v sadě mražení s přidavkem GA vyplývá, že má čtyřnásobně nižší adhezní práci. To může být způsobeno, že nižší koncentrace škrobu uvnitř sítě jí vyztuží, zatímco vyšší přidavek škrobu naruší síť vzniklou z řetězců PVA.

Obecně můžeme říct, že přidavkem škrobu dochází ke zlepšování adhezních vlastností, ale v případě velkého navýšení dochází k znatelnému poklesu adhezních vlastností až k hodnotám čistého PVA hydrogelu.

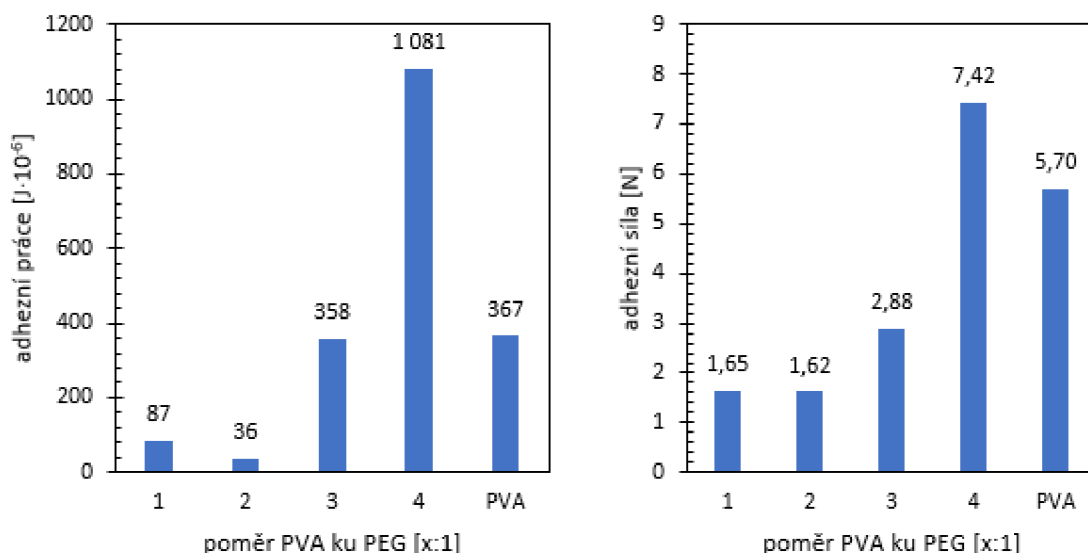


Obrázek 33: Na levé straně závislost adhezní práce na poměru PVA ku škrobu. Na pravé straně závislost adhezní síly na poměru PVA ku škrobu. (Hydrogely s 1 hodinou mražení a přidavkem GA).

6.5.2 Vliv PEG na adhezní vlastnosti PVA hydrogelu

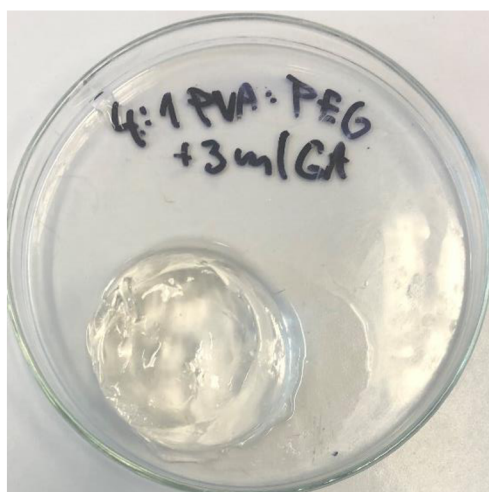
Další látkou využitelnou pro ovlivnění adhezních vlastností je PEG. Ten byl zvolen kvůli svým biologickým vlastnostem jako je netoxičita a biokompatibilita a tím si je velmi podobný jako

PVA. Stejně jako u škrobu byly připraveny 3 sady vzorků, jak je zmíněno v kapitole 5.5.2, i zde však došlo k problémům, kdy se nemohla použít sada, která se síťovalo jen vlivy mražení, protože nedošlo k vzniku sítě mezi polymery PEG a ten se následně vyskytoval v nádobě pouze jako viskózní roztok. Jinými slovy došlo ke vzniku PVA hydrogelu na dně nádoby a viskózní roztok nad hydrogelem, a proto byla tato sada vyřazena z měření. Proměřením adhezních vlastností první sady, která byla vytvořena přidavkem 3 ml GA, jsme vytvořili závislost adhezních vlastností na různých poměrech PVA ku PEG (1:1; 2:1; 3:1 a 4:1), která je zobrazena na obrázku 34.



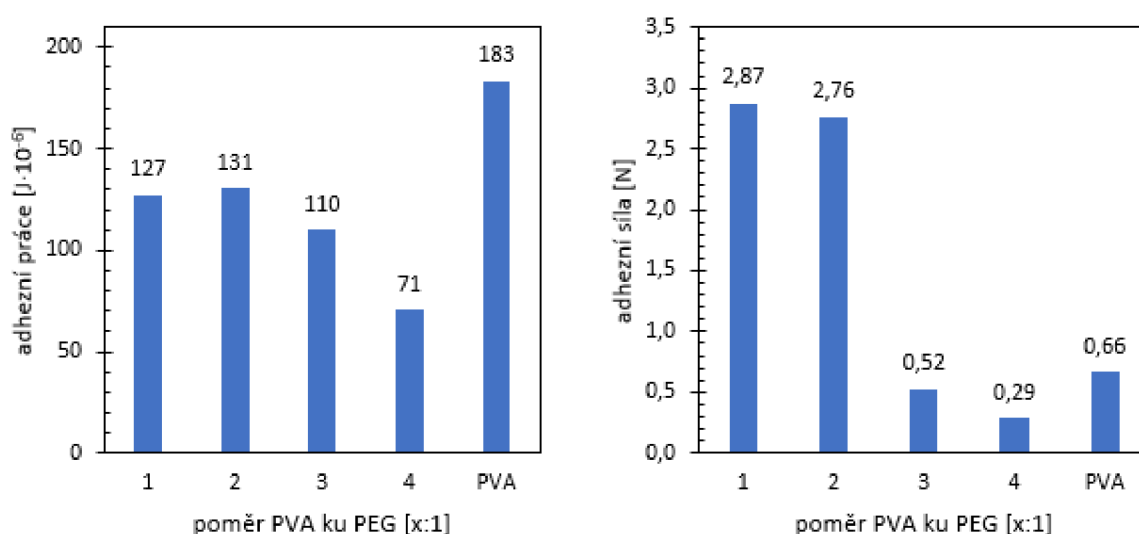
Obrázek 34: Na levé straně závislost adhezní práce na poměru PVA ku PEG. Na pravé straně závislost adhezní síly na poměru PVA ku PEG. (Hydrogely s přidavkem GA).

Při pozorování závislosti první sady vyplývá, že k navýšení adhezních vlastností dochází pouze v případě poměru PVA ku PEG 4:1, u zbylých vzorků dochází ke snížení adheze. To může být způsobeno, že při přidavku vyššího množství PEG se všechny GA použije na jeho síťování a při tom nedochází k vytvoření vazeb mezi řetězci PVA, a to vedlo k poklesu adhezních vlastností. V případě, že použijeme nižší množství PEG dojde k vyztužení polymerní sítě, čímž dojde k lehkému zlepšení adhezních vlastností, což je vidět u poměru 4:1. Hydrogel s nejvyššími adhezními vlastnostmi je zobrazen na obrázku 35. V příloze 4 jsou poté zobrazeny další vzorky z dané sady.



Obrázek 35: Poměr PVA ku PEG 4:1 s přidavkem 3 ml GA.

V případě druhé sady je tvorba modifikovaného hydrogelů snazší, protože dochází k vytvoření sítě vlivem mražení, které vytváří slabé vazebné interakce mezi řetězci PVA a k vzniku kovalentních vazeb mezi řetězci PEG pomocí GA. V této sadě závislost adhezních vlastností na poměrech PVA ku PEG klesá, s čím menší je množství PEG obsažené v hydrogelu. Tato závislost je zobrazena na obrázku 36.



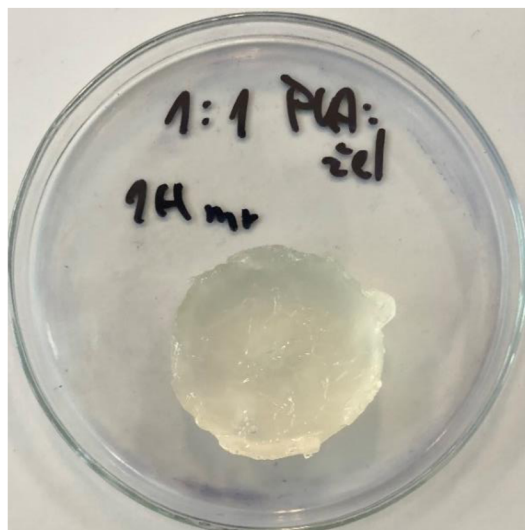
Obrázek 36: Na levé straně závislost adhezní práce na poměru PVA ku PEG. Na pravé straně závislost adhezní síly na poměru PVA ku PEG. (Hydrogely s 1 hodinou mražení a přidavkem GA).

V závěru můžeme říct, že přidavek PEG snižuje adhezní vlastnosti modifikovaných PVA hydrogelů.

6.5.3 Vliv želatiny na adhezní vlastnosti PVA hydrogelu

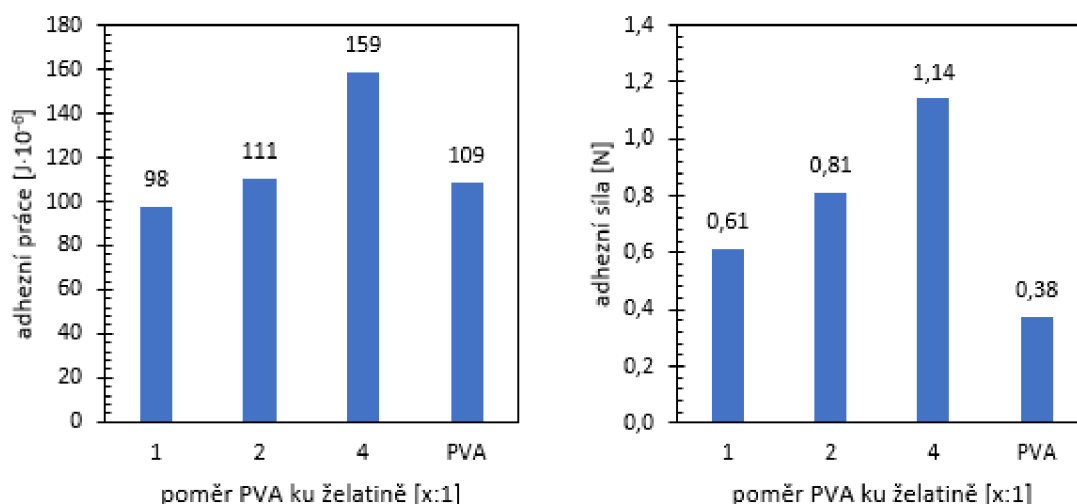
Jako poslední aditivum byla vybrána želatina. Ta byla zvolena kvůli její schopnosti vytvořit s řetězci PVA hybridní síť. Byly připraveny tři sady vzorků podle kapitoly 5.5.3, kde každá sada byla připravena jinou metodou síťování (mražení/tání, mražení/tání s přidavkem GA a přidavek GA). Při přípravě hydrogelů modifikovaných přidavkem želatiny nedošlo ke vzniku hydrogelu při použití pouze GA bez procesu mražení/tání. To mohlo být způsobeno spotřebováním veškerého GA na vznik vazeb mezi řetězci želatiny, a proto nedošlo ke vzniku

vazeb mezi řetězci PVA a z toho důvodu se v nádobě vyskytoval pouze viskózní roztok PVA, proto tato sada byla vypuštěna z měření. První sada vzorků, která byla proměřena, byla připravena procesem mražení. Jeden ze vzorků této sady je zobrazen na obrázku 37. Zbylé vzorky dané sady jsou uvedeny v příloze 3.



Obrázek 37: Poměr 1:1 PVA ku želatině při procesu 1 hodiny mražení.

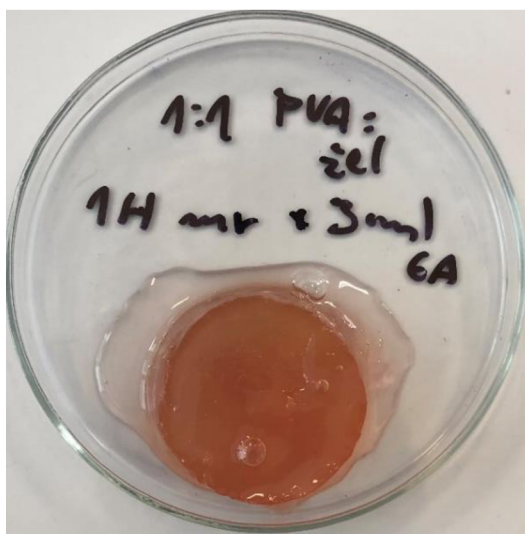
Následné proměření vzorků této sady nám umožnilo vytvořit závislost adhezních vlastností na poměru PVA ku želatině. Tato závislost je zobrazena na obrázku 38. Můžeme si povšimnout, že želatina ze všech použitých aditiv nejméně ovlivňuje adhezní vlastnosti modifikovaných hydrogelů, jelikož i malý přídavek adhezní vlastnosti pouze zdvojnásobí.



Obrázek 38: Na levé straně závislost adhezní práce na poměru PVA ku želatině. Na pravé straně závislost adhezní síly na poměru PVA ku želatině (Hydrogely s jedním cyklem mražení/tání a 1 hodinou mražení).

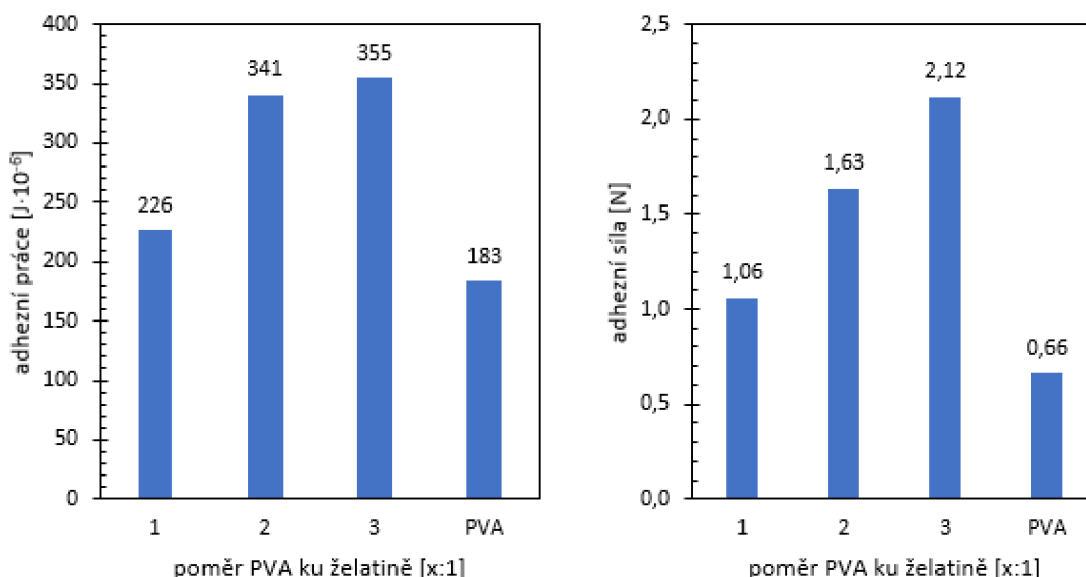
Avšak, při použití kombinace procesu mražení/tání a přídavku GA dojde ke vzniku hybridních hydrogelů, které jsou velmi stabilní, ale zároveň jsou značně nehomogenní, jak je vidět na obrázku 39, kdy světlejší místa jsou řetězce PVA spojené slabými vazebnými interakcemi

vlivem procesu mražení a tání a tmavší část je želatina spojena kovalentními vazbami vlivem GA.



Obrázek 39: Poměr 1:1 PVA ku želatině s procesem 1 hodiny mražení a přidavkem 3 ml GA.

Takto připravené sada vzorků i přes své nehomogenní vlastnosti daleko lépe modifikuje adhezní vlastnosti, a to právě vlivem hybridní sítě, která při tomto procesu vzniká. Hybridní síť má tu vlastnost, že v případě namáhání dochází k rozpadu části sítě, která je stabilizována pouze slabými molekulovými interakcemi a vzniklé fragmenty z rozpadu této části sítě nadále vyztuží trojrozměrnou síť, která je stabilizována kovalentními vazbami. Tato vlastnost umožňuje hybridním hydrogelům lépe snášet mechanické namáhání, což nám potvrzuje i měření adhezních vlastností, které jsou zobrazeny na obrázku 40.



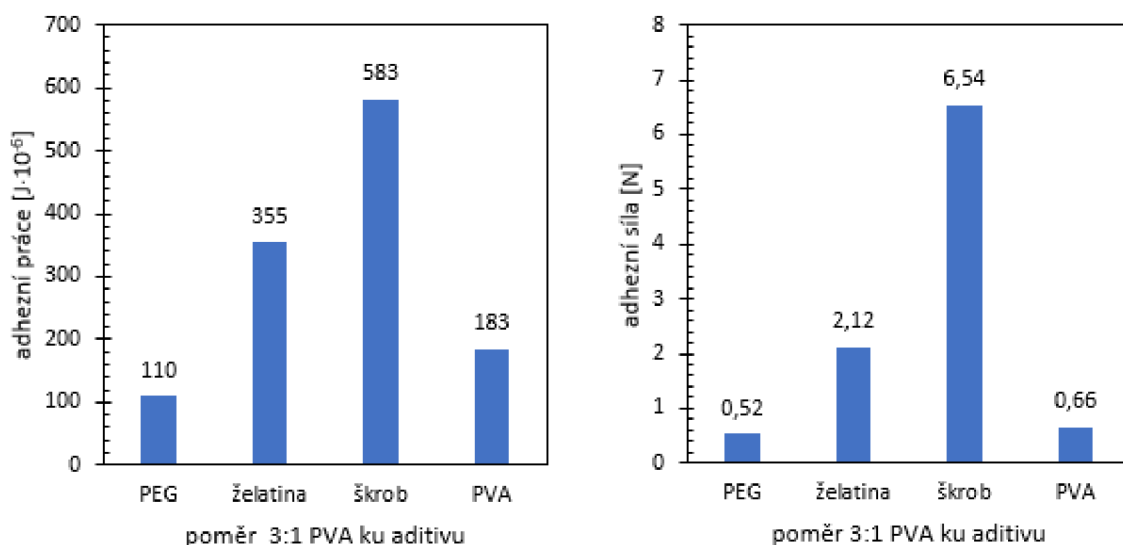
Obrázek 40: Na levé straně závislost adhezní práce na poměru PVA ku želatině. Na pravé straně závislost adhezní síly na poměru PVA ku želatině. (Hydrogely s 1 hodinou mražení a přidavkem GA).

I když modifikovaný hydrogel pomocí želatiny a síťovaný pomocí procesu mražení/tání s přidavkem GA má lepší adhezní vlastnosti než takto modifikovaný hydrogel, který byl

připraven pouze metodou mražení/tání, nemůže v adhezních vlastnostech konkurovat hydrogelům modifikovaným škrobem.

6.5.4 Porovnání aditiv

Poslední kapitolu experimentální části bych věnoval obecnému porovnání jednotlivých aditiv, které byly použity v této bakalářské práci. Na obrázku 41 můžeme vidět grafické znázornění různých aditiv v poměru 3:1 PVA ku aditivu, které byly síťovány procesem mražení/tání a přísadkou GA. Z následného grafického znázornění můžeme vidět, že když chceme zvýšit adhezní vlastnosti vyplatí se použít jako aditivum škrob. V případě, že chceme adhezní vlastnosti snížit použijí PEG. Přídavek želatina sice dochází ke zvýšení adhezní vlastnosti, ale ne tak efektivně jako u použití škrobu.



Obrázek 41: 23Na levé straně závislost adhezní práce na poměru 3:1 PVA ku aditivu. Na pravé straně závislost adhezní síly na poměru 3:1 PVA ku aditivu.

7 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se zaměřuje na stanovení adhezních vlastností hydrogelů na bázi PVA pomocí reometru. Hydrogely použité v práci se lišily vlivem různých parametrů a mohli bychom je rozdělit do tří skupin fyzikální, chemické a modifikované. V případě fyzikálních hydrogelů se řešila závislost adhezních vlastností na koncentraci, molekulové hmotnosti, počtu cyklů mražení/tání a na čase mražení. U chemických hydrogelů byl studován vliv množství přídavku GA a kombinace procesu mražení/tání s přídavkem GA. U poslední skupiny modifikovaných hydrogelů se sledovala změna adhezních vlastností vlivem různých aditiv a také vliv metody přípravy.

Hlavní metoda na stanovení adhezních vlastností byl *pull of test* na reometru. Tento test spočíval v oddalování horní pohyblivé sondy od povrchu hydrogelu a následně se ze získaných experimentálních dat stanovila adhezní síla (minimum normálové síly) a adhezní práce (plocha pod křivkou).

U fyzikálních hydrogelů se nejdříve určilo, jaký bude vhodný referenční hydrogel. Nejdříve se sledovala molekulová hmotnost, kdy se zvolila 130 000 g/mol, která měla nejvyšší adhezní vlastnosti a nejvhodnější rozpustnost ve vodě s následným vznikem hydrogelu. Poté byla zvolena vhodná koncentrace, která byla 10 hm. %. V případě, že řešíme závislost adhezních vlastností na koncentraci, tak se zvyšováním koncentrace PVA v hydrogelu dochází k nárůstu adhezních vlastností. Další vliv na adhezní vlastnosti byl samotný proces mražení/tání, kdy se nejdříve řešila doba mražení a posléze počet cyklů. U doby mražení dochází při časech nad 3 hodiny mražení ke vzniku příliš elastických hydrogelů, které nebylo možné analyzovat na reometru z důvodu jejich nadměrné tuhosti, ale ze závislosti vychází, že s rostoucím časem mražení dochází ke zvyšování adhezních vlastností. Tato skutečnost platí i hydrogelů, kde se zvyšuje počet cyklů, protože se vlastně jedná o prodlužování doby mražení, kdy je celkový čas rozdělen vložení procesy tání, proto dojde ke vzniku elastických hydrogelů při větším počtu cyklů.

U chemických hydrogelů se nejdříve sledoval vliv přídavku GA na tvorbu hydrogelů, kdy při nízkých objemech (1 a 2 ml) došlo ke vzniku hydrogelů až po třech týdnech, což nebylo pro naše měření vhodné. Proto se využilo vyšších objemů, u kterých můžeme sledovat, že nejvyšší adhezní vlastnosti má hydrogel s přídavkem 4 ml GA a následným zvýšením přídavku GA dochází k poklesu adhezních vlastností. V případě, že kombinujeme proces mražení/tání s přídavkem GA dochází ke vzniku hydrogelu už po krátké době, ale jeho adhezní vlastnosti jsou nízké z důvodu, že uvnitř sítě jsou polymerní řetězce spojeny slabými vazebnými interakcemi, ale když necháme hydrogel „zrát“ dojde k navýšení adhezních vlastností právě z důvodu, že slabé vazebné interakce jsou doplněny silnějšími kovalentními vazbami, které tvoří GA s řetězci PVA.

U poslední skupiny, modifikovaných hydrogelů, se řešil vliv různých aditiv, jako je škrob PEG a želatina. Z jejich porovnání vyplývá, že jako nejvhodnější aditivum pro navýšení adhezních vlastností PVA hydrogelů je škrob, který je velmi efektivně zvyšuje. Naopak v případě, že se snažím snížit adhezní vlastnosti PVA hydrogelu hodí se využít jako aditivum PEG, jelikož jeho nízký přídavek vytváří stabilní hydrogel, a přitom efektivně snižuje adhezní vlastnosti. Poslední

aditivum je želatina, která byla využita především pro její schopnost vytvářet hybridní síť s řetězcí PVA, ale samotná příprava roztoku PVA a želatiny je velmi komplikovaná, protože se zde musí hlídat teplota, aby nepřesáhla 50 °C, a to z důvodu že by mohlo dojít k degradaci struktury želatiny. A následné proměření takto modifikovaného hydrogelu na reometru nemusí být přesné a reprodukovatelné z důvodu nehomogenit uvnitř hydrogelu.

Na závěr můžeme říct, že v případě dodržení optimalizovaných kroků při měření adhezních vlastností PVA hydrogelů, tak pomocí reometru můžeme dosáhnout přesných a reprodukovatelných výsledků, které je možné využít při praktických aplikacích a řízení adheze PVA hydrogelů k různým povrchům.

8 ZDROJE

- [1] Polymer database [online]. 2015 [cit. 2020-06-22]. Dostupné z: <https://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Adhesion.html>
- [2] DAŘOUREK, Karel. Kompozitní materiály - druhy a jejich užití. Vyd. 1. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2007. ISBN 80-737-2279-8.
- [3] FUENTES, C.A., L.Q.N. TRAN, M. VAN HELLEMONT, V. JANSSENS, C. DUPONT-GILLAIN, A.W. VAN VUURE a I. VERPOEST. Effect of physical adhesion on mechanical behaviour of bamboo fibre reinforced thermoplastic composites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 2013, 418, 7-15 [cit. 2020-11-15]. ISSN 09277757. Dostupné z: doi:10.1016/j.colsurfa.2012.11.018
- [4] MYSHKIN, Nikolai K. a Alexander V. KOVALEV. ADHESION AND FRICTION OF POLYMERS. SINHA, Sujeet K a Brian J BRISCOE. *Polymer Tribology* [online]. IMPERIAL COLLEGE PRESS, 2009, 2009-03-26, s. 3-37 [cit. 2021-7-25]. ISBN 978-1-84816-202-0. Dostupné z: doi:10.1142/9781848162044_0001
- [5] GRILLET, Anne M. *Polymer Gel Rheology and Adhesion*. In: Dr. Juan De VICENTE, ed. *Rheology* [online]. B.m.: InTech, 2012, s. 350. ISBN 978-953-51-0187-1. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/rheology/rheology-and-adhesion-of-polymer-gels>
- [6] CRETON, Costantino. *Pressure-Sensitive Adhesives: An Introductory Course*. *MRS Bulletin* [online]. 2003, 28(6), 434-439 [cit. 2020-11-15]. ISSN 0883-7694. Dostupné z: doi:10.1557/mrs2003.124
- [7] GDALIN, Boris E., Eugenia V. BERMESHEVA, Georgy A. SHANDRYUK a Mikhail M. FELDSTEIN. Effect of Temperature on Probe Tack Adhesion: Extension of the Dahlquist Criterion of Tack. *The Journal of Adhesion* [online]. 2011, 87(2), 111-138 [cit. 2020-11-14]. ISSN 0021-8464. Dostupné z: doi:10.1080/00218464.2011.545325
- [8] DUNCAN, Bruce. Developments in testing adhesive joints. *Advances in Structural Adhesive Bonding* [online]. 2010, 389-436. Dostupné z: doi:10.1533/9781845698058.3.389
- [9] MEZGER, Thomas. *Applied rheology: with Joe Flow on rheology road*. 5th edition. Graz: Anton Paar, 2015. ISBN 978-3-9504016-0-8..
- [10] INDEPENDENT PLASTIC EXPERTS – IMPACT SOLUTIONS. *Peel Adhesion Test – 90° and 180° Peel Test - Impact Solutions* [online]. 2019 [vid. 2019-03-25]. Dostupné z: <https://www.impact-solutions.co.uk/peel-adhesion-test/>
- [11] PEKAŘ, M., M. KLUČÁKOVÁ, M. VESELÝ a M. ČEPAN. *Fyzikální chemie a fotochemie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. 2003. ISBN: 80-214-2470-2.76
- [12] STEFEE, J. F. *Rheological Methods in Food Process Engineering*. USA: Freeman Press. 1996, s. 418. ISBN: 0963203614. Ft.utb.cz: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. [online]. [cit. 2020-05-22]. Dostupné z: http://web.ft.utb.cz/cs/docs/M_en_tokov_ch_vlastnost_r_zn_ch_druh_potravin_sk_ch_a_kosmetick_ch_v_robk_pdf.

- [13] VONDRÁČEK, P. a kol.: Metody studia a charakterizace struktury polymerů. VŠCHT, Praha, 1991.
- [14] UGURAL, Ansel C. a Saul K. FENSTER. Advanced strength and applied elasticity. 4th ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2003. ISBN 0-13-047392-8
- [15] SCHRAMM, G. A Practical Approach to Rheology and Rheometry. Německo:Gebrueder GmbH. 1994, 290 s.
- [16] HOLUBOVÁ, Renata. Základy reologie a reometrie kapalin. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2014. ISBN 9788024441788.
- [17] SOPOUŠEK, Jiří. Základy reologie a reometrie kapalin [online]. Brno: Masarykova univerzita, 2007, [cit. 2020-05-28]. Dostupné z: http://is.muni.cz/el/1431/jaro2007/V5760/um/2457585/2457594/Reologie_a_reometrie_kapalin.pdf
- [18] BARTOVSKÁ, Lidmila a Marie ŠIŠKOVÁ. Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav. Vyd. 5., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 80-7080-579-x.
- [19] Hui, C.Y., Lin, Y.Y. and Baney, J.M. (2000), The mechanics of tack: Viscoelastic contact on a rough surface. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 38: 1485-1495. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(20000601\)38:11<1485::AID-POLB80>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(20000601)38:11<1485::AID-POLB80>3.0.CO;2-1)
- [20] LENHART, Joseph L. a Phillip J. COLE. Adhesion Properties of Lightly Crosslinked Solvent-Swollen Polymer Gels. *The Journal of Adhesion* [online]. 2006, 82(10), 945-971 [cit. 2020-12-28]. ISSN 0021-8464. Dostupné z: [doi:10.1080/00218460600875953](https://doi.org/10.1080/00218460600875953)
- [21] AHMED, Enas M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of Advanced Research* [online]. 2015, 6(2), 105–121. ISSN 20901232. Dostupné z: [doi:10.1016/j.jare.2013.07.006](https://doi.org/10.1016/j.jare.2013.07.006)
- [22] BENEŠ, M., J. KAHOVEC, B. MEISSNER, J. RODA, J. VOHLÍDAL. Slovník základních pojmů vztahujících se k polymerům. *Chemické listy* [online]. 2004, vol. 94, s.411, [cit. 2016-03-31]. Dostupné z: http://www.chemickelisty.cz/docs/full/2004_07_nom.pdf
- [23] NOVÁK, Josef. Fyzikální chemie: bakalářský a magisterský kurz. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008. ISBN 978-80-7080-675-3.
- [24] POUCHLÝ, Julius. Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav. Vyd. 3. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008. ISBN 978-80-7080-674-6.
- [25] GHOBIL, C. a M. W. GRINSTAFF. The chemistry and engineering of polymeric hydrogel adhesives for wound closure: a tutorial. *Chemical Society Reviews* [online]. 2015, 44(7), 1820-1835 [cit. 2020-11-21]. ISSN 0306-0012. Dostupné z: [doi:10.1039/C4CS00332B](https://doi.org/10.1039/C4CS00332B)
- [26] VARAPRASAD, Kokkarachedu, Gownolla Malegowd RAGHAVENDRA, Tippabattini JAYARAMUDU, Murali Mohan YALLAPU a Rotimi SADIKU. A mini review on hydrogels classification and recent developments in miscellaneous applications. *Materials Science and Engineering: C* [online]. 2017, 79, 958-971 [cit. 2020-11-21]. ISSN 09284931. Dostupné z: [doi:10.1016/j.msec.2017.05.096](https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.05.096)

- [27] BROMBERG, L. Temperature-responsive gels and thermogelling polymer matrices for protein and peptide delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews* [online]. 1998, 31(3), 197-221 [cit. 2020-11-21]. ISSN 0169409X. Dostupné z: doi:10.1016/S0169-409X(97)00121-X
- [28] QIU, Yong a Kinam PARK. Environment-sensitive hydrogels for drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews* [online]. 2001, 53(3), 321-339 [cit. 2020-11-21]. ISSN 0169409X. Dostupné z: doi:10.1016/S0169-409X(01)00203-4
- [29] MAMADA, Akira, Toyochi TANAKA, Dawan KUNGWATCHAKUN a Masahiro IRIE. Photoinduced phase transition of gels. *Macromolecules* [online]. 1990, 23(5), 1517-1519 [cit. 2020-11-21]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma00207a046
- [30] FEKSA, Luciane R., Eduardo A. TROIAN, Cristina D. MULLER, Fabian VIEGAS, Aline B. MACHADO a Virginia C. RECH. Hydrogels for biomedical applications. *Nanostructures for the Engineering of Cells, Tissues and Organs* [online]. B.m.: Elsevier, 2018, s. 403–438. ISBN 9780128136669. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-813665-2.00011-9.
- [31] BAKER, Maribel I., Steven P. WALSH, Zvi SCHWARTZ a Barbara D. BOYAN. A review of polyvinyl alcohol and its uses in cartilage and orthopedic applications. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* [online]. 2012, 100B(5), 1451-1457 [cit. 2020-12-19]. ISSN 15524973. Dostupné z: doi:10.1002/jbm.b.32694
- [32] WISE, Donald L. *Handbook of Pharmaceutical Controlled Release Technology* [online]. CRC Press, 2000 [cit. 2020-12-30]. ISBN 9780429080067. Dostupné z: doi:10.1201/9781482289985
- [33] OTSUKA, Emiko a Atsushi SUZUKI. A simple method to obtain a swollen PVA gel crosslinked by hydrogen bonds. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2009, 114(1), 10-16 [cit. 2020-12-30]. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.30546
- [34] RICCIARDI, Rosa, Finizia AURIEMMA, Claudio DE ROSA a Françoise LAUPRÊTRE. X-ray Diffraction Analysis of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels, Obtained by Freezing and Thawing Techniques. *Macromolecules* [online]. 2004, 37(5), 1921-1927 [cit. 2021-02-08]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma035663q
- [35] REIS, Elizabeth Fonseca dos, Fábía S. CAMPOS, Andrey Pereira LAGE, Romulo Cerqueira LEITE, Luiz Guilherme HENEINE, Wander Luiz VASCONCELOS, Zelia Ines Portela LOBATO a Herman Sander MANSUR. Synthesis and characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogels and hybrids for rMPB70 protein adsorption. *Materials Research* [online]. 2006, 9(2), 185-191 [cit. 2020-12-30]. ISSN 1516-1439. Dostupné z: doi:10.1590/S1516-14392006000200014
- [36] PARADOSSI, Gaio, Roberta LISI, Maurizio PACI a Vittorio CRESCENZI. New chemical hydrogels based on poly(vinyl alcohol). *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* [online]. 1996, 34(16), 3417-3425 [cit. 2020-12-30]. ISSN 0887-624X. Dostupné z: doi:10.1002/pola.1996.874

- [37] THANGPRASERT, Atsadaporn, Chittreeya TANSAKUL, Nuttawut THUAKSUBUN a Jirut MEESANE. Mimicked hybrid hydrogel based on gelatin/PVA for tissue engineering in subchondral bone interface for osteoarthritis surgery. *Materials & Design* [online]. 2019, 183 [cit. 2020-12-30]. ISSN 02641275. Dostupné z: doi:10.1016/j.matdes.2019.108113
- [38] KONG, Fanhui, Conghui FAN, Yulian YANG, Bae Hoon LEE a Kun WEI. 5-hydroxymethylfurfural-embedded poly (vinyl alcohol)/sodium alginate hybrid hydrogels accelerate wound healing. *International Journal of Biological Macromolecules* [online]. 2019, 138, 933-949 [cit. 2020-12-30]. ISSN 01418130. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijbiomac.2019.07.152
- [39] KATO, Masatoshi, Taka-Aki ASOH a Hiroshi UYAMA. Hydrogel Adhesion by Wrinkling Films. *Macromolecular Rapid Communications* [online]. 2019, 40(23) [cit. 2020-12-31]. ISSN 1022-1336. Dostupné z: doi:10.1002/marc.201900434
- [40] HAN, Jingquan, Tingzhou LEI a Qinglin WU. High-water-content mouldable polyvinyl alcohol-borax hydrogels reinforced by well-dispersed cellulose nanoparticles: Dynamic rheological properties and hydrogel formation mechanism. *Carbohydrate Polymers* [online]. 2014, 102, 306-316 [cit. 2021-01-01]. ISSN 01448617. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbpol.2013.11.045
- [41] PEAK, Charles W., Jonathan J. WILKER a Gudrun SCHMIDT. A review on tough and sticky hydrogels. *Colloid and Polymer Science* [online]. 2013, 291(9), 2031-2047 [cit. 2021-02-08]. ISSN 0303-402X. Dostupné z: doi:10.1007/s00396-013-3021-y
- [42] SCHMEDLEN, Rachael H., Kristyn S. MASTERS a Jennifer L. WEST. Photocrosslinkable polyvinyl alcohol hydrogels that can be modified with cell adhesion peptides for use in tissue engineering. *Biomaterials* [online]. 2002, 23(22), 4325-4332 [cit. 2021-02-08]. ISSN 01429612. Dostupné z: doi:10.1016/S0142-9612(02)00177-1
- [43] LAWSON, M.A., J.E. BARRALET, L. WANG, R.M. SHELTON a James T. TRIFFITT. Adhesion and Growth of Bone Marrow Stromal Cells on Modified Alginate Hydrogels. *Tissue Engineering* [online]. 2004, 10(9-10), 1480-1491 [cit. 2021-01-01]. ISSN 1076-3279. Dostupné z: doi:10.1089/ten.2004.10.1480

9 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

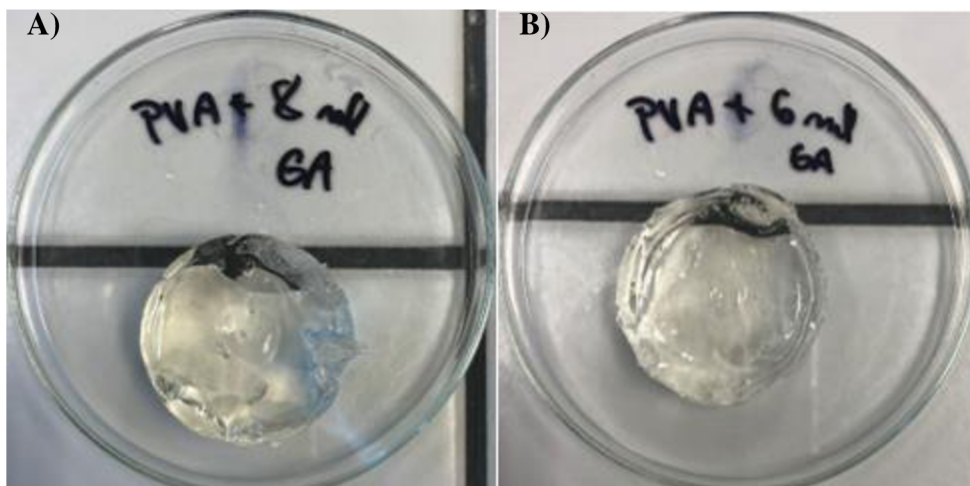
9.1 Použité zkratky

GA	glutaraldehyd
IPN	prostupující polymerní síť
LCST	nízká kritická teplota roztoku
PEG	polyethylenglykol
PGA	kyselina polyglutamová
PLA	kyselina polymléčná
PSA	adheziva citlivá na tlak
PVA	polyvinylalkohol

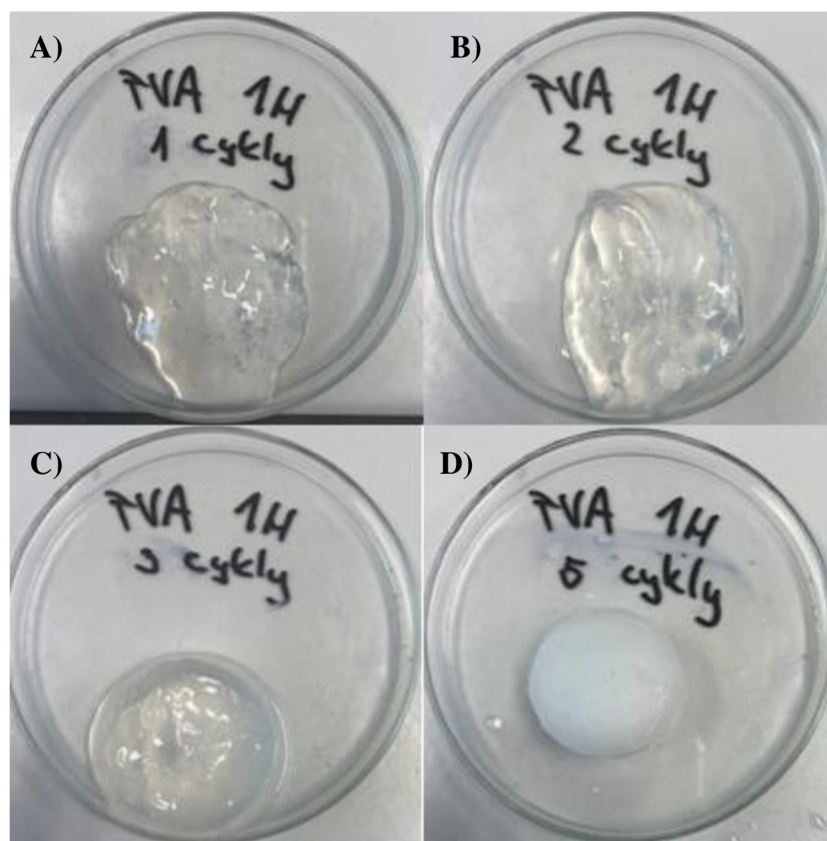
9.2 Použité symboly

α	kontaktní úhel
η	dynamická viskozita
τ	smykové napětí
R	poloměr povrchu
h	výška povrchu
G_c	kritický modul
G	modul adheziva
A	plocha desky
v	rychlost desky
F	síla
D	gradient rychlosti
k	charakteristika materiálu
x	vzdálenost napnutí
F_s	působící síla

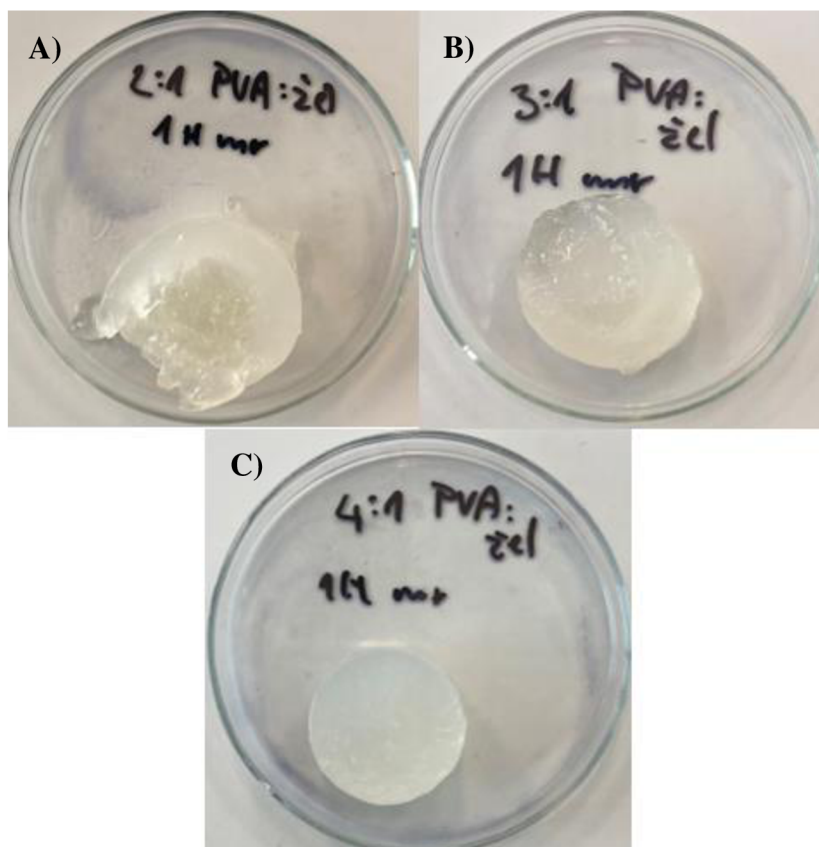
10 PŘÍLOHY



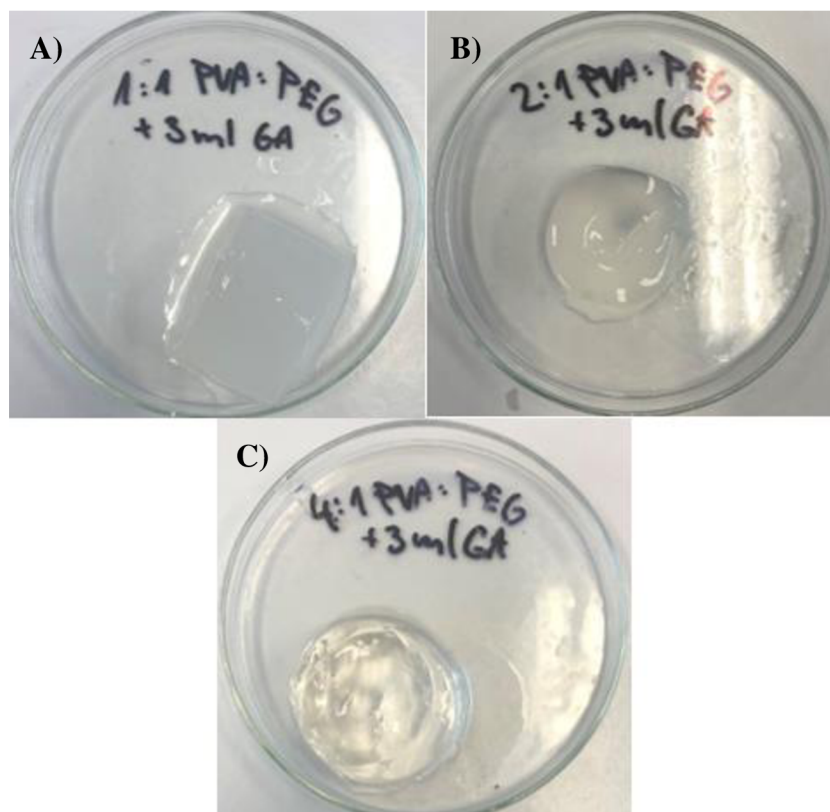
Příloha 1: A) PVA hydrogel s 8 ml GA. B) PVA hydrogel s 6 ml GA.



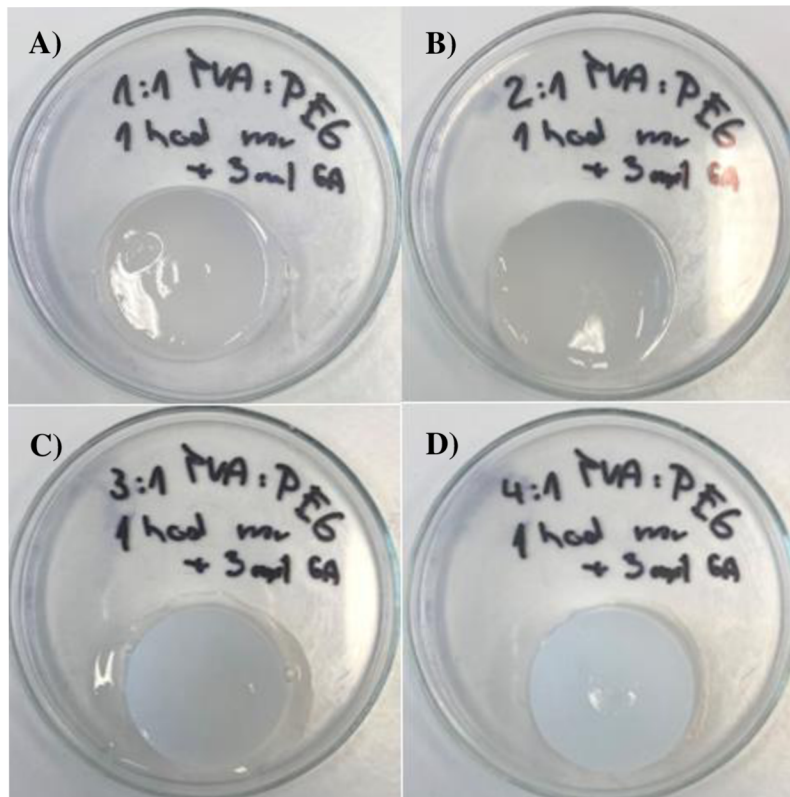
Příloha 2: A) PVA hydrogel s 1 hodinou mražení a 1 cyklem. B) PVA hydrogel s 1 hodinou mražení a 2 cykly. C) PVA hydrogel s 1 hodinou mražení a 3 cykly. D) PVA hydrogel s 1 hodinou mražení a 4 cykly.



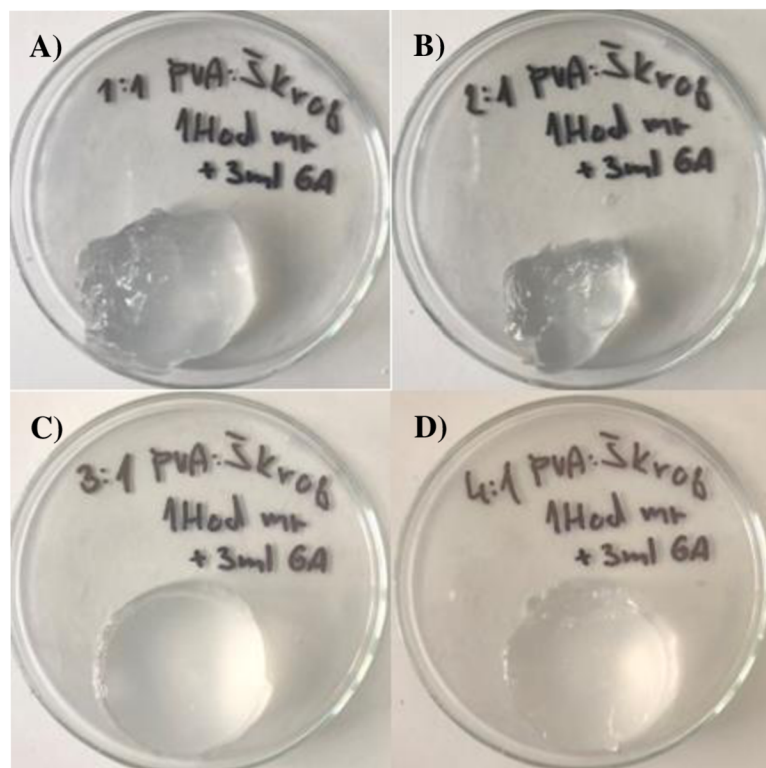
Příloha 3: A) Poměr 2:1 PVA ku želatině při 1 hodině mražení. B) Poměr 3:1 PVA ku želatině při 1 hodině mražení. C) Poměr 4:1 PVA ku želatině při 1 hodině mražení.



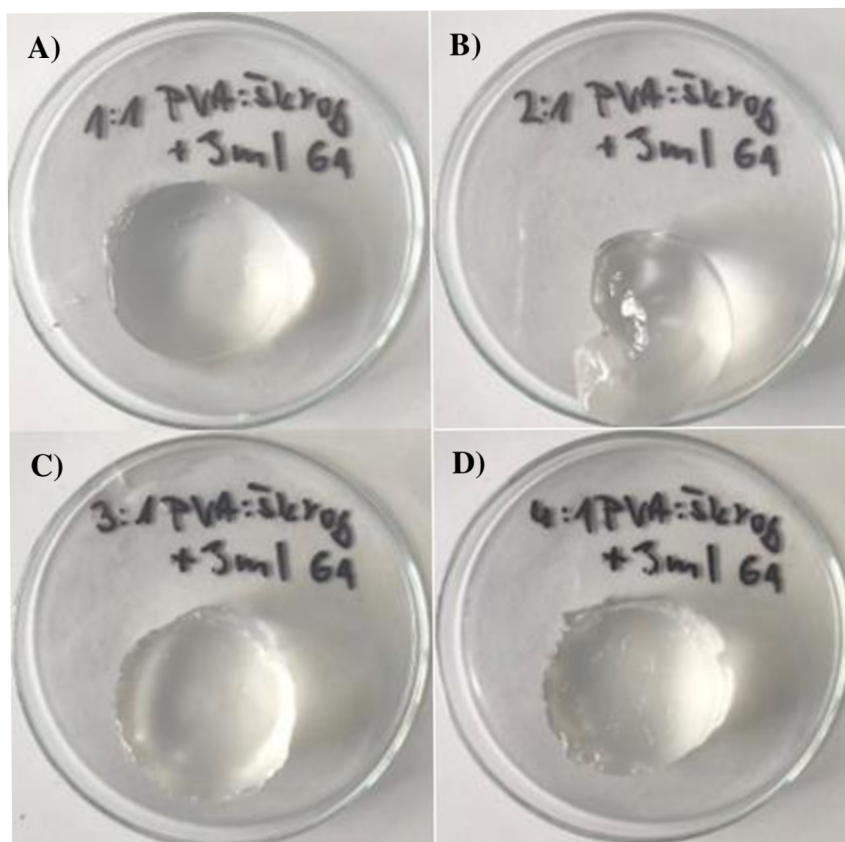
Příloha 4: A) Poměr 1:1 PVA ku PEG s přidavkem 3 ml GA. B) Poměr 2:1 PVA ku PEG s přidavkem 3 ml GA. C) Poměr 4:1 PVA ku PEG s přidavkem 3 ml GA.



Příloha 5: A) Poměr 1:1 PVA ku PEG s 1 hodinou mražení + 3 ml GA. B) Poměr 2:1 PVA ku PEG s 1 hodinou mražení + 3 ml GA. C) Poměr 3:1 PVA ku PEG s 1 hodinou mražení + 3 ml GA. D) Poměr 4:1 PVA ku PEG s 1 hodinou mražení + 3 ml GA.



Příloha 6: A) Poměr 1:1 PVA ku škrobu s 1 hodinou mražení + 3 ml GA. B) Poměr 2:1 PVA ku škrobu s 1 hodinou mražení + 3 ml GA. C) Poměr 3:1 PVA ku škrobu s 1 hodinou mražení + 3 ml GA. D) Poměr 4:1 PVA ku škrobu s 1 hodinou mražení + 3 ml GA.



Příloha 7: A) Poměr 1:1 PVA ku škrobu s přidavkem 3 ml GA. B) Poměr 2:1 PVA ku škrobu s přidavkem 3 ml GA. C) Poměr 3:1 PVA ku s přidavkem 3 ml GA. D) Poměr 4:1 PVA ku škrobu s přidavkem 3 ml GA.