

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA PEADAGOGICKÁ
KATEDRA CHEMIE

VLIV OBSAHU VODY V REAKČNÍ SMĚSI
NA VLASTNOSTI POLYAKRYLAMIDOVÉHO
HYDROGELU

Bakalářská práce

ANNA ŠPALOVÁ

Přírodovědná studia, obor Chemie se zaměřením na vzdělávání

Vedoucí práce: Ing. Tomáš Kovářik Ph.D.

Plzeň 2021

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu.

V Plzni dne

Podpis:

Poděkování:

Ráda bych poděkovala svému školiteli Ing. Tomášovi Kováříkovi Ph.D. za ochotu, pomoc a podnětné rady při psaní této práce.

Většina práce byla zhotovena na Ústavu chemických procesů AV ČR, v. v. i. Ráda bych poděkovala Ing. Věře Pěnkavové, Ph.D. za neocenitelnou pomoc při provádění experimentů a za cenné rady při psaní této práce. Dále bych ráda poděkovala Ing. Stanislavu Šabatovi, Darie Bartlové a Ing. Haně Šnajdaufové za pomoc při lyofilizaci vzorků, SEM a měření velikosti pórů.

Dále si poděkování zaslouží Vladimír Proton Petráš za pořízení fotografií vzorků použitých v této práci a Bc. Natalie Jaklová za podnětné rady při psaní práce.

Největší poděkování patří mým rodičům za pomoc a podporu během celého studia i psaní této práce.

Obsah

1.ÚVOD.....	1
2.TEORETICKÁ ČÁST	3
2.1.Hydrogely	3
2.1.1.Využití	4
Separační metody.....	5
Biomedicína	5
Zemědělství.....	6
2.1.2.Klasifikace hydrogelů	7
Původ	7
Složení	7
Náboj.....	7
Vzhled.....	8
Konfigurace	8
Metoda sesíťování.....	8
2.2.Polyakrylamid	9
2.3.Metody charakterizace hydrogelů.....	11
2.3.1.SEM	11
2.3.2.Diferenční skenovací kalorimetrie.....	12
2.3.3.Rtuťová porozimetrie.....	13
2.3.4.Termogravimetrická analýza.....	13
2.3.5.Obsah vody	13
2.3.6.Reologie	14
Namáhání v tečném směru.....	14
Namáhání v normálovém směru	16
2.4.Radikálová polymerizace.....	17
3.MOTIVACE.....	18
4.PRAKTICKÁ ČÁST	19
4.1.Použité chemikálie.....	19
4.2.Příprava polyakrylamidových hydrogelů.....	19
4.3.Charakterizace polyakrylamidových hydrogelů	21
4.3.1.Materiálové vlastnosti.....	22
Obsah vody	22
Mechanické vlastnosti – Elasticita.....	23
Mechanické vlastnosti – Youngův model pružnosti	23
Teplotní stabilita.....	25

Morfologie	26
Porozita	27
4.3.2.Materiálové vlastnosti po opakovaném sušení	28
Obsah vody	29
Mechanické vlastnosti – elasticita	32
Mechanické vlastnosti – Youngův modul pružnosti	33
4.3.3.Absorpční kapacita v roztocích NaCl	33
5.ZÁVĚR A DISKUZE.....	37
Resumé.....	40
6.Použitá literatura	41
Seznam obrázků.....	44
Seznam tabulek	46

Seznam zkratek:

PAAm – polyakrylamid

AAm – akrylamid

MBA – N,N'-methylenbisakrylamid

TEMED – N,N,N',N'-tetramethylethylendiamin

APS – peroxodisíran amonný

PHEMA - poly(2-hydroxymethyl-methakrylát)

SEM – Skenovací elektronový mikroskop

DSC – diferenciální skenovací kalorimetrie

TGA – termogravimetrická analýza

Obr. – obrázek

č. - číslo

1. ÚVOD

Hydrogely jsou perspektivní materiály využívané napříč různými obory. Díky schopnosti absorbovat velké množství kapaliny a následně jej uvolnit beze změny struktury mají využití opravdu široké. Z toho důvodu existuje mnoho různých typů hydrogelů s širokou škálou vlastností, které vyhovují právě jejich konkrétní aplikaci. Existuje mnoho různých metod, jak tyto vlastnosti měnit, ať už je to prostřednictvím změny poměru reaktantů, pomocí různých příměsí nebo díky změnám v procesu přípravy hydrogelů. Častou složkou reakční směsi je voda, avšak existuje jen málo prací, kde by se vlastnosti či struktura hydrogelů měnili právě prostřednictvím obsahu vody v reakční směsi, zatímco poměry ostatních reaktantů by zůstali stejné. Změna poměru ostatních reaktantů může vést k rozdílnému chemickému složení, avšak změnou množství vody v reakční směsi se mění pouze morfologie výsledného hydrogelu.

Tato bakalářská práce přichází s metodou, jak pomocí obsahu vody v reakční směsi ovlivňovat výslednou strukturu, a tím i vlastnosti hydrogelů.

Radikálovou polymerací byla připravena série vzorků o rozdílném obsahu vody v reakční směsi. Tyto připravené vzorky mají stejné chemické složení, ale jinou morfologii, a tím pádem i jiné materiálové vlastnosti. Se vzorky byla provedena řada měření za účelem popsání jejich materiálových vlastností.

Byly provedeny testy obsahu vody a oscilační a kompresní testy za účelem popsání jejich pevnosti a viskoelastických vlastností. Pomocí snímků ze skenovacího elektronového mikroskopu a pomocí rtuťové porozimetrie byla popsána porozita a strukturní vlastnosti připravených vzorků. Byly provedeny termické testy pro zjištění termické stability vzorků, jejich chování při teplotních změnách a byl změřen tok tepla během vysoušení vzorků.

Měření obsahu vody, oscilační testy a kompresní testy byly provedeny i na vzorcích, které byly opakovaně vysušeny při dvou různých teplotách a ponechány znovu nabobtnat. Během tohoto měření byla také sledována kinetika bobtnání. Tyto testy měly ukázat, jestli je hydrogel schopen zachovat si své vlastnosti i po opakovaném vysoušení a jaký vliv má na tyto vlastnosti teplota sušení.

Byly také provedeny testy bobtnání v roztocích NaCl, které měly za cíl popsat, jak se změní kapacita hydrogelů v různě koncentrovaných roztocích NaCl a jestli se změní kinetika bobtnání při opakovaném bobtnání střídavě v roztoku NaCl a v destilované vodě.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Hydrogely

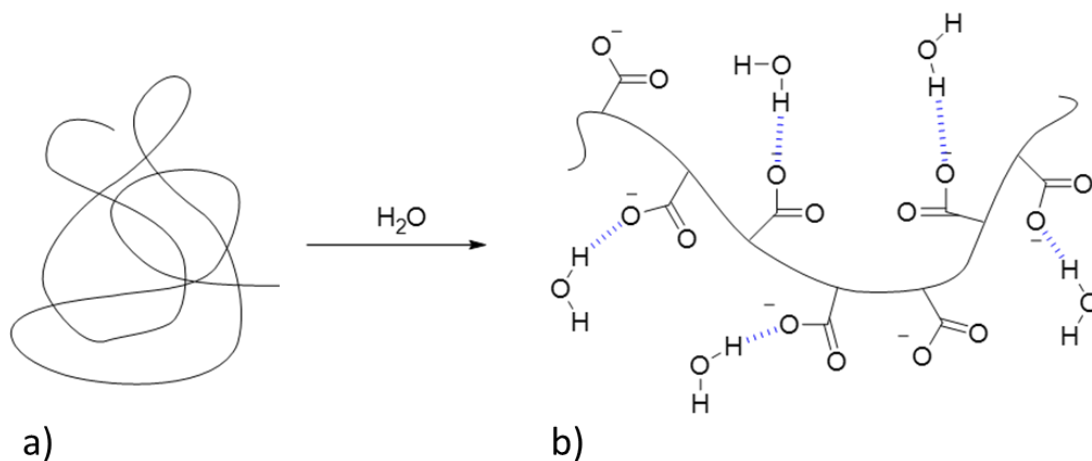
Jedná se o prostorově sesíťované polymery nerozpustné ve vodě, vzniklé reakcí jednoho nebo více různých monomerů. Díky funkčním skupinám na hlavním řetězci mohou zadržet a následně uvolnit značné množství vody. Toto množství vody může být i mnohonásobně vyšší, než je hmotnost hydrogelu ve vysušeném stavu.

Tato schopnost hydrogelů zadržovat vodu závisí hlavně na funkčních hydrofilních skupinách, jako jsou například -OH, -COOH, -CONH nebo -CONH₂. Tyto funkční skupiny jsou navázané na hlavní řetězec. Pokud sbalený polymer (obr. 1a) přijde do kontaktu s vodou, voda se dostane do struktury polymeru pomocí osmózy. Při kontaktu hydrogelu s vodou dojde k polarizaci molekul a podél řetězce vzniknou záporné náboje. V roztoku mají řetězce tendenci se sbalit do klubka, protože však po celé své délce mají záporné náboje, budou se náboje navzájem odpuzovat a dojde naopak k rozvinutí řetězců. Negativní náboje navíc přitáhnou molekuly vody a dojde k vytvoření vodíkových můstků mezi molekulami vody a funkčními skupinami (obr. 1c).

Vlastnosti hydrogelů mohou do značné míry záviset na vnějších chemických nebo fyzikálních podmínkách, jako je například pH, teplota, elektrické nebo magnetické pole, tlak nebo třeba složení rozpouštědla. ^{1,2}

Hydrogely jsou od počátku 20. století až do dnes předmětem zájmu mnoha výzkumů. Termín hydrogel byl poprvé použit v roce 1894, tehdy se však jednalo o popis koloidního gelu z anorganických solí, ne o hydrogely ve smyslu, v jakém je chápeme dnes.²

První syntetický hydrogel, konkrétně poly(2-hydroxymethyl-methakrylát), zkráceně PHEMA, byl připraven a patentován americkou firmou DuPont de Nemours ve 30. letech 20. století. Tehdy byla popsána jeho příprava i vlastnosti, avšak teprve čeští vědci Otto Wichterle a Drahoslav Lím přišli v roce 1960 s prvním návrhem jeho využití.



Obrázek 1: Schematické znázornění řetězce sbaleného do klubka (a), jeho rozbalení a následného navázání molekul vody přes vodíkové můstky (b) po vytvoření záporných nábojů na řetězci a jeho rozbalení.

Jednalo se o první použití biokompatibilního syntetického materiálu vůbec. O jeho biokompatibilitě se přesvědčili během svého systematického výzkumu hydrofilních struktur a použili PHEMA gel pro výrobu prvních hydrogelových kontaktních čoček na světě ^{3,4}.

Tento objev odstartoval obrovský posun ve výzkumu i použití hydrogelů v různých oblastech medicíny i průmyslového využití. Hlavně v 70. letech pak byla publikována celá řada prací na toto téma, Drahoslav Lím například úspěšně demonstroval použití alginátu vápenatého k mikroenkapsulaci buněk, tedy zachycení buněk v polopropustné polymerní membráně umožňující oboustrannou difúzi molekul, což je metoda, která je dnes široce využívána k léčení celé řady chorob. Výzkum hydrogelů intenzivně probíhá i v dnešní době, stále vychází mnoho nových publikací zabývajících se jejich zdokonalováním i hledáním nových způsobů jejich využití. ²

2.1.1 Využití

Hydrogely mají celou řadu vlastností, které se dají rozsáhle upravovat, což je předurčuje k mnoha způsobům praktického využití. Patří mezi ně již zmiňovaná schopnost pojmout velké množství vody nebo jiné kapaliny, kterou jsou schopny následně

dle potřeby uvolnit. Neméně důležité jsou mechanické vlastnosti hydrogelů, některé jsou velmi pevné a zároveň pružné.

Separční metody

Díky jejich schopnosti pojmout kapalinu a adsorbovat na svůj povrch různé sloučeniny se nabízí využití hydrogelů k separaci. Adsorbční schopnosti polymerů byly poprvé testovány už v roce 1938. Hydrogely jsou využívány například k adsorpci methylenové modři z odpadních odtoků z továren. Existují také hydrogelové kuličky používané k adsorpci dioxinů. Dále se využívají k separaci iontů těžkých kovů, jako například Pd^{2+} , Cd^{2+} nebo Zn^{2+} .²

Je možné také využití hydrogelů při separaci ropy z vody. Hydrogelový plát se přiloží na ropnou skvrnu a veškerou ropu do sebe nasaje, vše je pak možné z vody odstranit.⁵

Biomedicína

Měkké kontaktní čočky

Jedním z nejčastějších způsobů využití hydrogelů ve zdravotnictví jsou měkké kontaktní čočky. Oproti tvrdým kontaktním čočkám jsou levnější, pohodlnější, lépe se přizpůsobují tvaru oka, a hlavně se vyznačují vysokou propustností kyslíku, což umožňuje rohovce lépe dýchat. Jak již bylo zmíněno, první měkkou hydrogelovou čočku na světě vyrobil Otto Wichterle.^{2,4}

Tkáňové inženýrství, regenerace tkání

Hydrogely mají díky svým mechanickým a chemickým vlastnostem také široké využití v tkáňovém inženýrství. Dokáží napodobovat chemické, fyzikální i biologické vlastnosti různých tkání a také vydrží opakované namáhání. Lze je použít k opravování šlach, vaziva, chrupavek, cév nebo dokonce k opravám srdečních chlopní.²

Krytí povrchových ran

Při krytí povrchových zranění vykazují hydrogely mnohem lepší vlastnosti než klasické obvazové materiály. Nejdříve odstraní odpadní látky, jako například hnis, které jsou ze zranění vylučovány, a poté usnadňují hojení zranění. Dokáží zamezit přístupu nežádoucích bakterií, ale také umožňují cílený transport bioaktivních molekul, jako například léčiv, přímo na místo zranění. Navíc jsou schopné uvolňovat aktivní látku postupně, v delším časovém úseku.²

Hydrogely také mohou mnohem účinněji působit při ošetřování popálenin. Dokáží na popáleninu působit podobně jako tekoucí voda, tedy ochlazují ji a ulevují od bolesti. Nepřilnavý povrch hydrogelu také umožňuje méně bolestivé převazy zranění. Opět zde hraje roli i možnost transportu bioaktivních molekul na místo popáleniny.²

Celá řada hydrogelů k léčení povrchových zranění je volně dostupná na trhu ve formě amorfních gelů nebo různých náplastí či obvazů impregnovaných gelem.²

Kontrolované uvolňování léčiv

Díky jejich porézní struktuře se hydrogely také využívají ke kontrolovanému uvolnění léčiva do organismu. Řízené uvolnění léčiva v čase může zamezit jeho vedlejším efektům nebo zajistit, že bude léčivo účinnější. Uvolňovacím mechanismem zde může být například pouhá difuze nebo chemická odpověď na změnu vnějšího prostředí, jako je třeba změna pH. Konkrétně lze hydrogely využít například k uvolňování inzulínu, riboflavinu nebo kyseliny salicylové.²

Plastická chirurgie

V plastické chirurgii se používají hydrogelové implantáty nebo výplně. Díky svým mechanickým vlastnostem a biokompatibilitě tvoří ideální materiál schopný napodobit živou tkáň, který tělo přijme.²

Hygienické potřeby

Schopnost absorbovat tekutiny je možné využít i v případě hygienických potřeb, jako jsou například pleny nebo vložky. Jednorázová plena je naplněná malými krystalky hydrogelu o velikosti přibližně 1 mm. Hydrogel je schopen absorbovat tekutinu i pod tlakem a po delší dobu ji zadržet, takže plena udrží dítě v suchu.⁵

Zemědělství

Pro svou schopnost zadržovat značné množství vody nachází hydrogely využití také při řešení různých problémů v otázce ochrany životního prostředí a v oblasti zemědělství.

Hydrogely lze využít k ochraně půdy před erozí. Vytvoří se tenký film, který kryje povrch půdy, a tak zabraňuje jejímu odplavení, zároveň ale umožňuje zavlažování a průchod všech potřebných látek do půdy. Také je možné použít hydrogelové kuličky jako zásobárnu vody pro rostliny, kterou v případě potřeby mohou uvolnit. Zadržují vodu u kořenů a pomáhají tak rostlinám překonávat suchu. Rostlina také může vyrůst pouze v hydrogelu v případě, že obsahuje nebo je do něj dodáván dostatek živin.

Nabízí se také využití hydrogelů v zemědělství k uvolňování herbicidů. V tomto ohledu vykazují nejlepší výsledky hydrogelo-jílové nanokompozity.²

2.1.2 Klasifikace hydrogelů

Jak je zřejmé z předchozí kapitoly, pod pojem hydrogel spadá celá řada materiálů s relativně různými vlastnostmi, existuje proto mnoho kritérií, podle kterých je lze klasifikovat. Zde je uvedeno několik nejzákladnějších způsobů klasifikace hydrogelů.

Původ

Na prvním místě se nabízí klasifikace hydrogelů podle původu, kde záleží, jestli vznikly v přírodě, nebo jestli byly uměle připraveny v laboratoři. Přírodní hydrogely se vyskytují volně v přírodě nebo se při jejich syntéze využívají pouze polymery či monomery, které se vyskytují volně v přírodě. Syntetické hydrogely jsou chemicky syntetizované polymerizací z monomerů. Hybridní mohou být připraveny kombinací přírodních a syntetických polymerů nebo monomerů.²

Složení

Pokud jsou hydrogely rozděleny podle jejich složení, záleží především na typu monomerů, ze kterých jsou složeny. O homopolymerní hydrogely se jedná v případě, že prostorová síť je složena pouze z jednoho typu monomeru. Kopolymerní hydrogely se skládají ze dvou typů monomerů, kdy je jeden z nich hydrofilní a je tím pádem zodpovědný za schopnost hydrogelu zadržovat vodu. Multipolymerní hydrogely jsou složeny ze tří a více různých typů monomerů.²

Náboj

Hydrogely je také možné klasifikovat podle náboje, který nesou. Neutrální nenesou žádný náboj na hlavním řetězci ani na funkčních skupinách, ionizované hydrogely naopak náboj nesou. Podle lokalizace a polaritý náboje je můžeme dále dělit:

Záporně nabitě obsahují záporně nabitě skupiny, vykazují zvýšené zadržování vody při vyšších hodnotách pH.²

Pozitivně nabitě obsahují pozitivně nabitě skupiny, vykazují zvýšené zadržování vody při nízkých hodnotách pH.²

Amfoterní obsahují kladně i záporně nabitě skupiny.²

Zwitteriontové - v jejich případě každá strukturální jednotka obsahuje kladně i záporně nabitě skupiny. ¹

Vzhled

Vzhled hydrogelu závisí v první řadě na samotném způsobu jeho přípravy a samozřejmě na jeho složení. Existují hydrogely různých barev i různých konzistencí. Další důležitou vlastností je jejich forma. Existuje celá řada různých forem a tvarů, ve kterých lze hydrogely připravit. Jednou z možností je hydrogelový film nebo fólie, což je hydrogel ve velmi tenké vrstvě. ⁶ Další formou hydrogelu, která bezesporu stojí za zmínku, je mikrosféra. Mikrosféra je malá prostorová částice o velikosti 1–1000 mikrometrů, která je schopná do svého středu zabudovat částici jinou. Takový hydrogel se nazývá mikrogel, celý jev pak nese název enkapsulace. Částice enkapsulovaná uvnitř gelu je chráněná před okolními vlivy.⁷

Konfigurace

V závislosti na chemickém složení a struktuře se hydrogely mohou vyskytovat ve třech různých konfiguracích. Amorfní konfigurace znamená, že polymerní síť obsahuje náhodně uspořádané makromolekulární řetězce. V případě semi-krytalického uspořádání se jedná o směs amorfních a krytalických fází. U krytalického uspořádání se vyskytuje pouze krytalická pravidelně uspořádaná fáze. ²

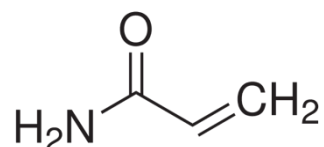
Metoda sesítování

Existuje celá řada metod a způsobů, kterými lze hydrogely připravit. Lze použít prakticky jakoukoli techniku, jejímž výsledkem bude sesítovaný polymer.

Podle způsobu sesítování je možné rozdělit hydrogely na dvě základní skupiny, fyzikální a chemické. Fyzikální hydrogely jsou sesítované pomocí různých fyzikálních procesů a méně trvanlivých vazeb, jako například elektrochemické interakce nebo vodíkové můstky. Mohou také držet pohromadě pouze díky samotnému propletení řetězců. Chemické hydrogely jsou sesítované prostřednictvím pevných chemických vazeb.²

2.2 Polyakrylamid

Polyakrylamid (PAAm) je polymer hojně využívaný například v medicíně, ochraně vod, zemědělství nebo v papírenství. Je to bezbarvý transparentní gel, viz obrázek č. 4, tvořený z akrylamidových podjednotek, který může být v závislosti na procesu polymerace lineární nebo sesíťovaný. Způsob sesíťování a rozdíl ve struktuře lineárního a sesíťovaného polyakrylamidu je možné vidět na obrázku č. 3. Sesíťovaný polymer je právě díky své struktuře nerozpustný ve vodě, zatímco lineární polymer rozpustný je. S rostoucí délkou molekulového řetězce roste jeho molekulová hmotnost a s ní se zvyšuje i viskozita roztoku PAAm.⁸ Polymer je netoxický, ovšem monomer je silně toxický. Akrylamid, jehož vzorec je na obrázku č. 2, působí jako neurotoxin a způsobuje degeneraci axonů v centrální i periferní nervové soustavě, ovšem zatímco axony periferní nervové soustavy jsou schopny regenerace, axony centrální nervové soustavy nikoli a toto poškození je tak nevratné.⁹



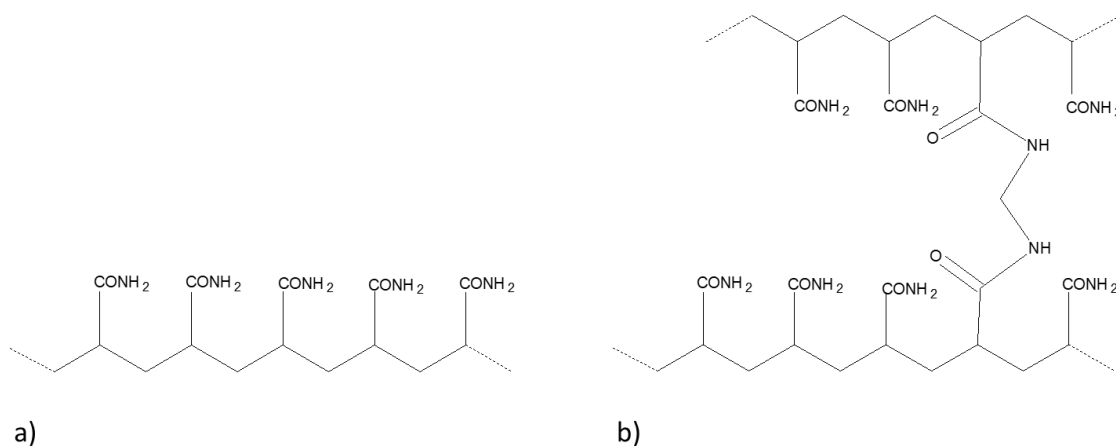
Obrázek 2: Vzorec akrylamidu

Polyakrylamid očištěný od zbytků toxického monomeru je však možné používat i v medicíně jako biokompatibilní materiál. PAAm hydrogely se používají například v plastické chirurgii, kde se pomocí hydrogelových implantátů upravují různé části těla. V estetické dermatologii se používají jako výplňový materiál k redukci vrásek, propadlých tváří, kruhů pod očima nebo rtů.¹⁰ Je možné i jeho využití jakožto nosiče léčiv. Široce se využívá v očním lékařství. Vodný roztok polyakrylamidu s obsahem dalších příměsí, jako například etylenglykolu, se využívá k léčbě suchých a podrážděných očí jako tzv. „umělé slzy“ či jako pomocná látka pro aplikaci kontaktních čoček.⁸

Také se široce využívá v zemědělství, ochraně prostředí či stavitelství jako prostředek k ochraně půdy a k uchování jejích vlastností. Při použití v povrchovém zemědělství zabraňuje zvětrávání či jinému narušení půdy a zlepšuje kvalitu vody a

efektivitu její distribuce. Na stavbách a v místech, kde dochází k častému namáhání a narušování půdy, se PAAm využívá ke stabilizaci svahů a ke zpevnování podloží.⁸

Dále se PAAm hydrogely používají v materiálech určených k balení jídla nebo jako flokulanty při čištění vod.¹¹ Polyakrylamid se také používá jako nosič při gelové elektroforéze. Zde se používá zejména při dělení kratších fragmentů, protože jeho molekulové síto je hustější než u ostatních používaných gelů.⁹



Obrázek 3: Schematické znázornění struktury lineárního (a) a sesít'ovaného (b) polyakrylamidu.

Sesít'ovaný polyakrylamid se nejčastěji připravuje radikálovou polymerací, kde se jako sesít'ovač používá N,N'-methylenbisakrylamid (MBA). Polymerace může probíhat na vzduchu, ve vakuu nebo pod dusíkem. Jako katalyzátor se nejčastěji používá N,N,N',N'-tetramethylethylendiamin (TEMED) a jako iniciátor tvorby radikálů reakce peroxidisíran amonný (APS). APS spolu s TEMED spouští polymeraci ve vodném roztoku uvolněním kyslíkových radikálů, které atakují molekuly bisakrylamidu a akrylamidu. Bylo zjištěno, že proces gelovatění je velmi rychlý a závisí na teplotě, s rostoucí teplotou se zrychluje. Výsledkem výše uvedené reakce je transparentní hydrogel, viz obrázek č. 4.

Vlastnosti polyakrylamidového hydrogelu jako například pevnost, tuhost nebo míra nabobtnání se dají měnit v první řadě poměrem reaktantů při polymeraci, dále přidáním různých příměsí nebo tvorbou nanokompozitů.^{12,13}



Obrázek 4: **Homogenní transparentní kolečko vykrojené z tenké vrstvy polyakrylamidového hydrogelu**

2.3. Metody charakterizace hydrogelů

Hydrogely jsou složité materiály, které vykazují různé materiálové vlastnosti, je proto nutné umět tyto vlastnosti co nepřesněji popsat. K tomuto účelu může sloužit celá řada analytických metod. Ucelený obraz o vlastnostech hydrogelů může poskytnout pouze kombinace více analytických metod. Níže jsou popsány metody, které byly použity v experimentální části.

2.3.1. SEM

Skenovací elektronová mikroskopie, někdy také nazývaná rastrovací nebo řádkovací, je zobrazovací metoda sloužící k topografické analýze velmi malých objektů. Pomocí SEM je možné zjišťovat velikost nebo tvar částic či chemické složení. Povrch vzorku je zde zobrazen pomocí pohyblivých paprsků elektronů.

Elektronové dělo vyprodukuje proud elektronů, který poté, co projde urychlovačem a je zaostřen magnetickými čočkami, dopadá po řádcích na povrch vzorku. Podle způsobu interakce paprsku s povrchem vzorku a podle typu signálu, který se odrazí od vzorku a doputuje do detektoru, je sestaven výsledný obraz.

Nevodivé vzorky je nutné pokrýt tenkým vodivým filmem, často se k tomuto účelu používá uhlík, zlato, platina nebo palladium. Tímto způsobem lze předejít vytvoření náboje na povrchu vzorku a následnému zkreslení obrazu.

Analýza probíhá většinou ve vakuu, hydratované vzorky je proto nutné napřed šetrně vysušit, aby nedocházelo k deformaci jemných struktur vlivem povrchového

napětí, k čemuž dochází při běžném sušení. K tomuto účelu se nejčastěji používá metoda sušení v kritických bodech nebo lyofilizace.¹⁴

Při sušení v kritických bodech působí na vzorek vysoká teplota a tlak. Vysoušená látka se pohybuje na hranici kapaliny a plynu, jejichž hustota je stejná, a dochází tak ke zmírnění povrchového napětí.^{15,16}

Při lyofilizaci se naopak používá nízký tlak a teplota. Vzorek se napřed zmrazí na teplotu, při které nemůže existovat voda v kapalném skupenství. Následně je snížen tlak a dodáno dostatečné teplo na to, aby voda mohla začít sublimovat. Takto se odstraní většina vody. Nakonec je teplota zvýšena a snížen tlak ještě víc, aby došlo i k uvolnění vody, která je vázaná na povrchu vzorku.¹⁷ Ukázka zlyofilizovaných vzorků hydrogelu na obrázku č. 5.



Obrázek 5: Snímek struktury hydrogelu ze skenovacího elektronového mikroskopu (vlevo) a polyakrylamidové hydrogely po lyofilizaci (vpravo)

2.3.2. Diferenční skenovací kalorimetrie

Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) je jednou z metod termické analýzy. Jde o měření tepla, které se uvolní nebo je pohlceno studovaným systémem. Slouží ke sledování fyzikálních přeměn nebo chemických reakcí spojených se vznikem nebo pohlcováním tepla. V kalorimetru jsou dvě nádoby, jedna prázdná referenční a druhá, která obsahuje vzorek. Obě nádoby prochází stejným procesem za stejných podmínek. Měří se změny v tepelném toku do obou nádob.¹⁸

2.3.3. Rtuťová porozimetrie

Porozimetrie je analytická experimentální metoda určená k popisu vlastností porézních materiálů. Pomocí porozimetrie se dají popsat vlastnosti jako velikost a objem pórů nebo objemová hustota materiálu.

Rtuťová porozimetrie je metoda založená na jevu kapilární deprese. Zkoumaný materiál je ponořen do kapaliny, která jej špatně smáčí, a kapalina tak do materiálu může vniknout pouze vlivem působení vnějšího tlaku. Velikost pórů je možné zjistit podle velikosti tohoto tlaku, celkovou porozitu pak podle celkového objemu rtuti vtlačeného dovnitř. Nejčastěji používanou kapalinou je rtuť, jak vyplývá z názvu.¹⁹

2.3.4. Termogravimetrická analýza

Termogravimetrická analýza (TGA) je experimentální analytická metoda termické analýzy. Při TGA je měřena hmotnost vzorku v čase za působení definované teploty. V případě hydrogelů, ve kterých je obsažena voda, dochází vlivem působení tepla k odpařování této vody, vzorek tedy svou celkovou hmotnost ztrácí. Další úbytek hmotnosti může nastat v důsledku degradace samotného polymeru při vyšších teplotách. Výsledkem měření je většinou termogravimetrická křivka zobrazující hmotnost vzorku v závislosti na teplotě nebo v čase.²⁰

2.3.5. Obsah vody

Při popisování hydrogelu je důležité nějakým způsobem vyjádřit, kolik vody je hydrogel schopen pojmout, ať už při jeho maximální kapacitě, nebo během jeho bobtnání v čase. Toto vyjádření lze provést několika způsoby. Nabízí se popisovat změny obsahu vody v jednotlivých hydrogelech jednoduše pomocí jejich absolutních hmotností, to ale není příliš vypovídající při porovnávání více vzorků mezi sebou, proto zde byl pro tyto účely zaveden pojem *swelling ratio*, zkráceně *R*. Je zde definován jako

$$R = \frac{m_w}{m_d}$$

tedy poměr hmotnosti vody obsažené v hydrogelu m_w ku hmotnosti čistého polymeru bez vody m_d . *R* je nutné určit experimentálně.

R je možné stanovovat v několika různých momentech. Sledování R v čase umožňuje popsat proces bobtnání hydrogelu. Výsledkem pak může být tzv. bobtnací křivka, tedy R vynesené v čase, ze které je patné, kolik vody je hydrogel schopen pojmout a jak rychle. R_{eq} popisuje rovnovážný stav, tedy množství vody v okamžiku, kdy už hydrogel ponořený v nadbytku vody žádnou vodu nepřijímá ani neuvolňuje a jeho celková hmotnost zůstává v delším časovém úseku konstantní. Je to experimentálně získaná hodnota maximálního obsahu vody. Při matematické extrapolaci bobtnací křivky do nekonečného času získáme R_{max} , které popisuje teoretickou maximální kapacitu hydrogelu.²

2.3.6. Reologie

Důležitou součástí charakterizace chování a vlastností hydrogelů je právě reologie, která umožňuje popsat jejich mechanické vlastnosti. Hydrogely vykazují viskoelastické chování, proto jsou to z hlediska reologického velmi zajímavé objekty ke zkoumání.

Reologie popisuje tok nebo deformaci materiálů, k čemuž dochází vlivem působení napětí na tyto materiály. Hlavním úkolem reologie je definovat vztah mezi napětím a deformací. Materiály můžeme z pohledu reologie rozdělit na dvě základní skupiny, a to tekutiny (kapaliny a plyny) a pevné látky. Pokud na tekutinu působí i nekonečně malé napětí, je schopno ji nekonečně deformovat. Jakákoli práce spojená s touto deformací je nevratně přeměněna na teplo. Pevné látky jsou schopné odolat i nekonečně malému působení napětí a pokud napětí přestane působit, aspoň část práce spojená s touto deformací je vratná.²¹

Namáhání v tečném směru

Při namáhání materiálu silou F v tečném směru působí na plochu elementu o ploše A napětí $\sigma = F/A$. Materiál vlivem tohoto napětí podléhá deformaci

$$\gamma = \frac{dx}{dy}$$

Tato může být vratná nebo nevratná.

U pevných látek lze mluvit o jejich elasticitě nebo plasticitě. V případě, že na elastický materiál působí napětí, dojde k jeho deformaci, která je ale vratná. Pokud napětí

působit přestane, materiál je schopen se úplně nebo částečně bez poškození vrátit do původního stavu. Pokud platí, že tečné napětí je přímo úměrné deformaci, pak látka splňuje Hookův zákon a je možné ji nazvat hookovská:

$$\sigma = H \gamma.$$

Plastický materiál se při působení napětí také zdeformuje, ovšem tato deformace je nevratná a trvá i v případě, že napětí přestane působit.

V případě tekutin můžeme mluvit o jejich viskozitě η . Viskozita popisuje vnitřní tření tekutiny, udává v podstatě poměr mezi tečným napětím působícím na tekutinu a časovou změnou deformace během toku

$$\sigma = \eta \frac{d\gamma}{dt}$$

V případě, že je napětí působící na kapalinu přímo úměrné rychlosti deformace, pak látka splňuje Newtonův zákon viskozity a lze ji nazvat newtonská kapalina.

Existuje však skupina látek, kam patří i hydrogely, které se pod vlivem mechanického namáhání chovají částečně jako viskózní kapaliny a částečně jako elastické pevné látky. Tento jev se nazývá viskoelasticita. Část vložené mechanické energie je nevratně přeměněna na teplo a část je využita na uvolnění materiálu.

Viskoelastické chování hydrogelů se měří na rotačních reometrech pomocí oscilačních testů. Na materiál působí oscilační napětí a je sledována deformace. V případě čistě elastických materiálů jsou napětí a deformace ve fázi a v případě čistě viskózních materiálů je mezi napětím a deformací fázový posun 90° . V případě viskoelastických materiálů je tento fázový posun někde mezi 0° a 90° . Viskoelastické chování se popisuje pomocí dvou modulů. G' [Pa] označuje takzvaný elastický nebo také ztrátový modul. Vyjadřuje míru uložení energie v namáhaném vzorku, která po uvolnění napětí částečně slouží k návratu do původního stavu. G'' [Pa] se nazývá viskózní nebo také ztrátový modul. Popisuje míru energie, kterou vzorek spotřebuje během namáhání.

Ze vzorce

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{G''}{G'}$$

pak dostaneme úhel fázového posunu δ , ze kterého lze vyčíst, jestli se látka chová spíše jako pevná látka nebo spíše jako kapalina.²¹

Namáhání v normálovém směru

Při namáhání materiálu silou F v normálovém směru působí na plochu elementu o ploše A normálové napětí, jinými slovy tlak $P = F/A$. Materiál vlivem tohoto napětí podléhá deformaci ε . Při kompresi se materiál stlačuje, při elongaci se natahuje. V obou případech lze relativní deformaci popsat jako podíl změny délky Δl a původní délky l_0 :

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$$

Chování pevných látek je možné popsat vztahem, kde úměru mezi tlakem a deformací vyjadřuje Youngův modul pružnosti Y [Pa]:

$$P = Y \varepsilon.$$

Youngův modul je snadno měřitelnou materiálovou charakteristikou, a proto je často používán pro popis mechanického chování materiálů.

Chování kapalin při namáhání v normálovém směru popisuje elongační viskozita η_E , která odpovídá poměru tlaku a časové změně deformace ε :

$$P = \eta_E \frac{d\varepsilon}{dt}$$

V praxi je interpretace elongační viskozity mnohem složitější než interpretace viskozity při namáhání v tečném směru, proto se jako materiálová charakteristika příliš nepoužívá.²¹

2.4. Radikálová polymerizace

Radikálová polymerizace je hojně využívaným způsobem syntézy průmyslově významných polymerů, jako například polyethylen, polyvinylchlorid, polystyren nebo polymethylmethakrylát. Jde o polymerizaci monomerů, ve kterých se vyskytuje dvojná vazba mezi atomy uhlíku. Součástí radikálové polymerizace je několik dílčích reakcí, jsou to iniciace, propagace, a terminace.

Iniace

V této fázi reakce dochází k reakci primárního volného radikálu a monomeru, při níž je z monomeru rovněž vytvořen radikál a stává se z něj aktivní neboli růstové centrum radikálové polymerizace. Radikálem se rozumí sloučenina s nepárovým elektronem. Primární radikály mohou vznikat mnoha způsoby, jako například termickým štěpením kovalentních vazeb, elektrochemicky nebo oxidačně-redukční reakcí.

Propagace

V této fázi, která obvykle trvá nejdéle, dochází k prodlužování řetězce tím, že se mnohokrát opakuje adice monomeru na růstové centrum. Čím je růstové centrum více rezonančně stabilizované, tím ochotněji probíhá reakce. Reakce probíhá tak dlouho, dokud je k dispozici monomer, nebo dokud nedojde k terminaci.

Terminace

V této fázi je ukončen růst polymerních řetězců, a to několika různými mechanismy. Nejběžnějším způsobem je reakce dvou radikálů, která vyústí buď v disproporcionaci nebo v rekombinaci. Při disproporcionaci vzniknou dvě makromolekuly, z nichž je jedna s nasycenou a druhá s nenasycenou koncovou skupinou, a při rekombinaci je výsledkem jedna makromolekula vzniklá spojením dvou rostoucích radikálů. Dále může k terminaci docházet prostřednictvím reakce rostoucího radikálu s primárním radikálem. Proces může být také zastaven působením různých inhibitorů.

Při radikálové polymerizaci může docházet také k přenosovým reakcím, kdy se z rostoucího řetězce přenesou radikál na jinou látku s vhodnou chemickou strukturou a vznikne tak nový typ radikálu. V přenosové reakci zpravidla dochází k výměně atomů.²²

3. MOTIVACE

Cílem práce bylo zjistit, jak lze měnit mechanické vlastnosti sesítovaného polyakrylamidu pouze prostřednictvím přidání různého obsahu vody do reakční směsi. Radikálovou polymerací bylo připraveno 6 druhů vzorků sesítovaného polyakrylamidu, které se od sebe liší pouze množstvím vody přidaným do reakční směsi, zatímco množství všech ostatních reaktantů zůstává stejné. Například při využití hydrogelů v medicíně nebo farmacii je žádoucí existence řady materiálů se stejným chemickým složením, ale jinou morfologií, a tím i jinými materiálovými vlastnostmi.

Tato práce si klade za cíl popsat, jak lze řízeně připravovat polyakrylamidové hydrogely s různými termickými, strukturními či viskoelastickými vlastnostmi pouze prostřednictvím změny obsahu vody v reakční směsi.

Záměrem práce bylo realizovat na připravených vzorcích řadu měření a interpretovat výsledky. Byly provedeny testy termické stability, obsahu vody, pevnosti a morfologie a bylo také zjišťováno, jestli jsou vzorky schopné udržet si tyto vlastnosti i při opakovaném namáhání a opětovném vysoušení a bobtnání.

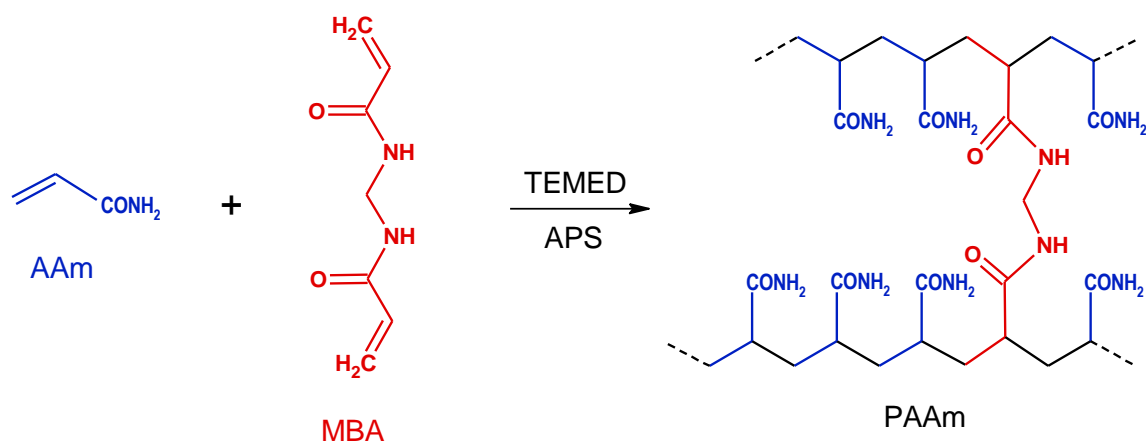
4. PRAKTICKÁ ČÁST

4.1. Použité chemikálie

K přípravě vzorků sesítovaného polyakrylamidu pro měření byl jako monomer použit akrylamid (AAm) pro syntézu od výrobce Merck v čistotě 99%. Jako sesítovač byl použit N,N'-metylenbisakrylamid (MBA) rovněž od výrobce Merck v čistotě 99%. Pro katalýzu byl použit N,N,N',N'-tetramethylethyldiamin (TEMED) od výrobce VWR International v čistotě $\geq 99\%$. K iniciaci reakce byl použit peroxodisíran amonný (APS) rovněž od výrobce VWR International v kvalitě pro analýzu. Do reakční směsi byla přidávána destilovaná voda, která byla použita i při vyplachování vzorků a k jejich uskladnění.

4.2. Příprava polyakrylamidových hydrogelů

PAAm hydrogely byly připraveny radikálovou polymerací podle schématického znázornění na obr. č. 6.



Obrázek 6: Schematické znázornění syntézy sesítovaného polyakrylamidu.

Reakce proběhla za použití MBA jako sesítovače, TEMED jako urychlovače reakce a APS jako iniciátoru. Pro přehlednější znázornění způsobu vzniku sesítovaného polyakrylamidu jsou části molekuly odlišeny barevně.

Poměr použitých reaktantů je znázorněn v tabulce č. 1. Jediná složka, která se u jednotlivých vzorků liší, je množství vody.

Nejdříve byly připraveny zásobní roztoky MBA a APS. Roztok MBA byl připraven rozpuštěním 2,5 g práškového MBA ve 100 ml destilované vody, roztok APS pak rozpuštěním 2,5g práškového APS ve 100 ml destilované vody. Aby se práškový roztok MBA snáze rozpustil, byl v uzavřené lahvičce na 30 minut vložen do ultrazvukové lázně. Poté byl do jednotlivých vialek navážen monomer. K monomeru bylo přidáno takové množství vody, aby po přidání roztoků MBA a APS celkový obsah vody v reakční směsi odpovídal hodnotám uvedeným v tabulce. Po promíchání monomeru a vody byl do každého vzorku automatickou pipetou přidán roztok MBA. Roztoky byly opět promíchány a poté byl automatickou pipetou přidán TEMED. Roztoky byly naposledy promíchány.

Tabulka 1: **Množství použitých reaktantů**

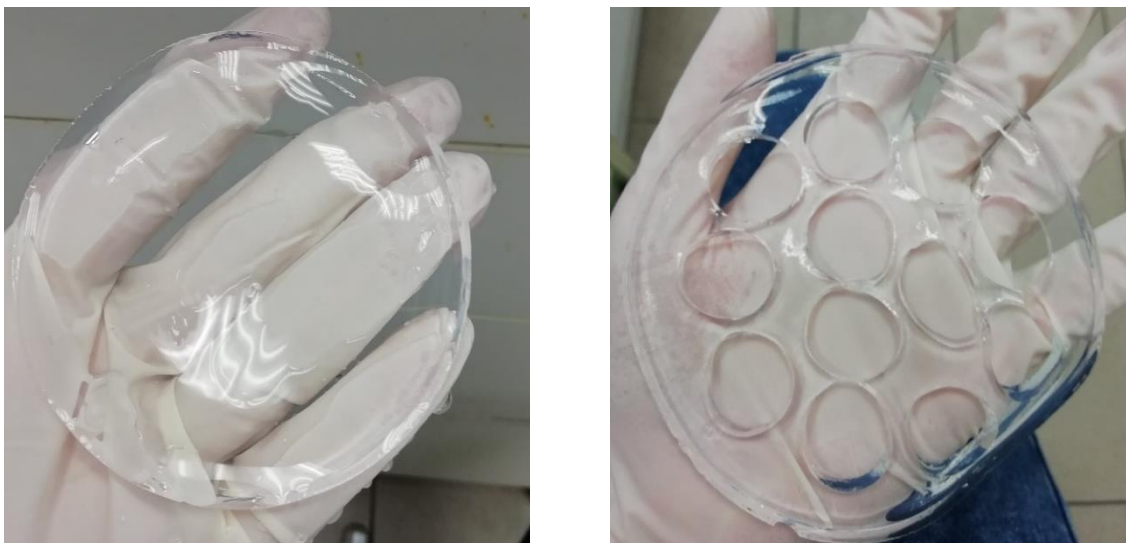
	AAM	MBA		TEMED	APS		Celkové množství vody
hydrogel	monomer	sesítovač		katalyzátor	iniciátor		
	g	ml*	g**	μl	ml*	g**	ml
H-4	1	2	0,05	200	0,65	0,016	4
H-8	1	2	0,05	200	0,65	0,016	8
H-12	1	2	0,05	200	0,65	0,016	12
H16	1	2	0,05	200	0,65	0,016	16
H-20	1	2	0,05	200	0,65	0,016	20
H-24	1	2	0,05	200	0,65	0,016	24

*celkové množství přidávaného zásobního roztoku o koncentraci 2,5 g látky v prášku na 100 ml vody

**množství čisté látky obsažené v celkovém množství přidávaného zásobního roztoku

Protože se polymerace rozběhne ihned po přidání APS, byly předem připraveny a popsány Petriho misky, do kterých bude polymer odlitý, aby bylo možné získat hydrogel požadovaného tvaru. Automatickou pipetou bylo vždy do jednotlivé vialky přidáno požadované množství APS, roztok byl krouživým pohybem promíchán a obsah vialky rychle vylit na připravenou Petriho misku. Poté byly všechny vzorky ponechány stát 24 hodin.

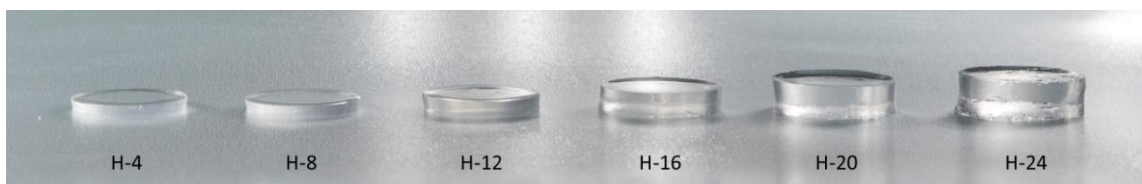
Hotové odlitky byly důkladně promyty destilovanou vodou, aby došlo k odstranění všech zbytkových reaktantů, hlavně zbytků toxického monomeru. Byly ponechány 24 hodin v nadbytku destilované vody, která byla několikrát vyměněna.



Obrázek 7: Vlevo: **Hotový odlitek polyakrylamidového hydrogelu po vyjmutí z Petriho misky.** Vpravo: **Odlitek po vykrajení koleček, která byla dále použita pro další měření.**

Kvůli usnadnění manipulace byla z odlitků vykrajovátkem vykrojena kolečka o průměru 2 cm, viz obrázek č. 8, která byla uskladněna v nadbytku destilované vody v uzavřených lahvích. Odřezky, viz obrázek č. 7, pak byly také uskladněny a použity pro předběžné nebo doplňkové experimenty.

Aby bylo možné co nejúčinněji předejít případné degradaci vzorků, je důležité je uchovávat při teplotách do 25 °C a bez přístupu světla.



Obrázek 8: **Řada výsledných připravených vzorků, zleva doprava roste obsah vody**

4.3. Charakterizace polyakrylamidových hydrogelů

Na připravených vzorcích byla provedena řada analytických měření za účelem popisu jejich struktury a vlastností.

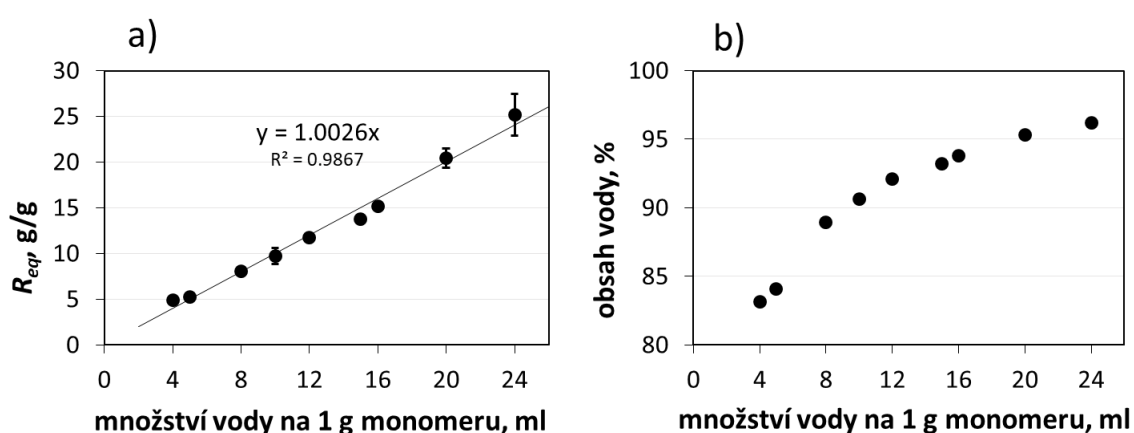
4.3.1. Materiálové vlastnosti

Série těchto měření má za cíl uceleně popsat základní vlastnosti připraveného materiálu. U připravených vzorků byl měřen obsah vody, což je jedna z nejzákladnějších charakteristik hydrogelu. Dále byly provedeny oscilační a kompresní testy pro zjištění jejich pevnosti a pro popis jejich viskoelastických vlastností, což jsou důležité vlastnosti z hlediska využití hydrogelů v praxi, stejně jako jsou pro jejich využití důležité údaje o teplotní stabilitě. Na závěr této série byla popsána struktura vzorků pomocí snímků ze skenovacího elektronového mikroskopu a pomocí rtuťové porozimetrie.

Obsah vody

Cílem tohoto měření bylo zjistit, jaké množství vody jsou připravené vzorky schopné pojmout v ustáleném stavu a jaký je poměr hmotnosti obsažené vody a hmotnosti samotného polymeru. Připravené vzorky byly zváženy v nabobtnalém i ve vysušeném stavu a ze získaných hodnot bylo vypočítáno swelling ratio v ustáleném stavu a obsah vody v hmotnostních procentech.

Bylo zjištěno, že množství vody, které je hydrogel schopen zadržet, téměř koresponduje s množstvím vody přidaným do reakční směsi, o čemž vypovídají grafy na obrázku č. 9. Z těchto grafů lze vidět, že swelling ratio v rovnovážném stavu roste přímo úměrně s množstvím vody v reakční směsi. Jeho hodnoty se pohybují v rozmezí 5 až 25, což odpovídá změnám obsahu vody v připravených vzorcích o 83 až 97 %.

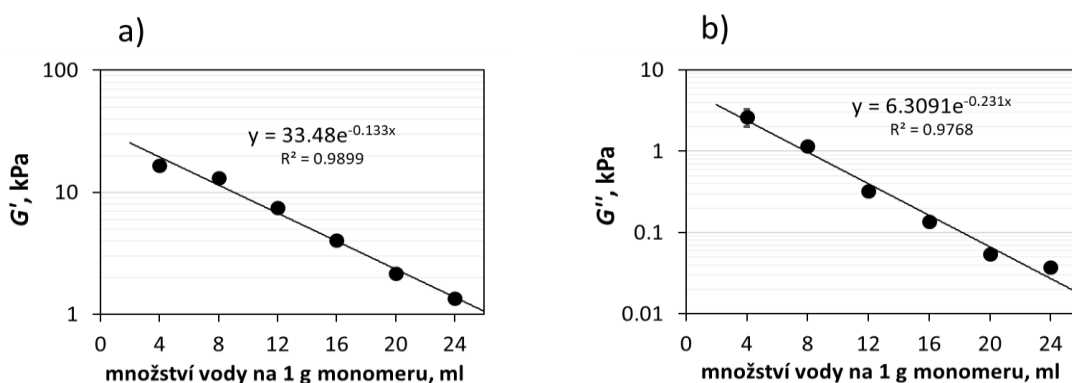


Obrázek 9: Grafy závislosti R_{eq} na obsahu vody na 1 g monomeru (a) a závislosti obsahu vody v % na množství vody na 1 g monomeru (b).

Mechanické vlastnosti – Elasticita

Cílem měření bylo zjistit viskózní modul G'' a elastický modul G' u připravených vzorků a popsat tak jejich viskoelastické vlastnosti. Měření bylo prováděno na reometru HAAKE RS 600, senzor PP20 deska-deska o průměru 20 mm, pro měření byla použita vykrojená kolečka o průměru 20 mm, která přesně sedí do senzoru reometru. Kvůli omezení skluzu byly obě části senzoru přelepeny smirkovým papírem. Měření probíhalo při teplotě 25 °C. Optimální parametry měření byly nastaveny na základě předběžných testů. Amplituda deformace byla nastavena na 0,02, protože i přes použití smirkového papíru bylo při vyšších amplitudách zjištěno skluzové chování. Frekvence byla nastavena na 0,5 Hz.

Jak je patrné z grafů na obrázku č.10, viskozitní i elastický modul se zvyšujícím se obsahem vody klesá, tedy čím méně vody, tím jsou vzorky pevnější. Vzorek s nejnižším obsahem vody vykazuje elastický modul 16,6 kPa a viskózní modul 2,6 kPa. S rostoucím obsahem vody pak tyto moduly exponenciálně klesají. Vzorek s nejvyšším obsahem vody pak vykazuje elastický modul 1,4 kPa a viskózní modul 0,05 kPa.



Obrázek 10: Grafy závislosti elastického modulu na obsahu vody na 1 g monomeru (a) a závislosti viskózního modulu na množství vody na 1 g monomeru (b).

Mechanické vlastnosti – Youngův model pružnosti

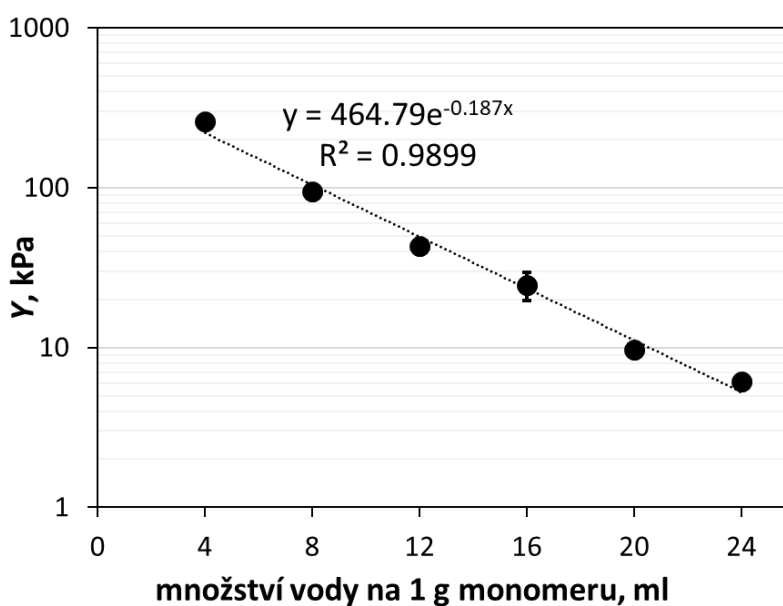
Cílem tohoto měření bylo změřit Youngův modul pružnosti u připravených vzorků a zjistit tak jejich pevnost. Ke kompresním testům byl použit texturní analyzátor CTX (Ametek Brookfield) se siloměrem CTX050 – 5000 g, válcovou sondou TA11/1000

(průměr 25,4 mm) a pravoúhlou základnou. Testy byly prováděny do relativní deformace vzorku 10 % - 15 %. Youngův modul pružnosti byl vypočítán podle vzorce

$$Y = \frac{\frac{F}{A}}{\frac{\Delta l}{l_0}}$$

Y	<i>Youngův modul</i>
F	<i>síla působící na vzorek</i>
A	<i>plocha průřezu vzorku</i>
Δl	<i>změna tloušťky vzorku</i>
l_0	<i>tloušťka vzorku</i>

Jak lze vidět v grafu na obrázku č. 11, s rostoucím obsahem vody Youngův modul pružnosti exponenciálně klesá. Vzorek s nejnižším obsahem vody vykazoval Youngův modul 259 kPa, u vzorku s nejvyšším obsahem vody pak byl naměřen Youngův modul 25 kPa. Naměřené výsledky korespondují s oscilačními testy, které ukázaly velmi podobné trendy.

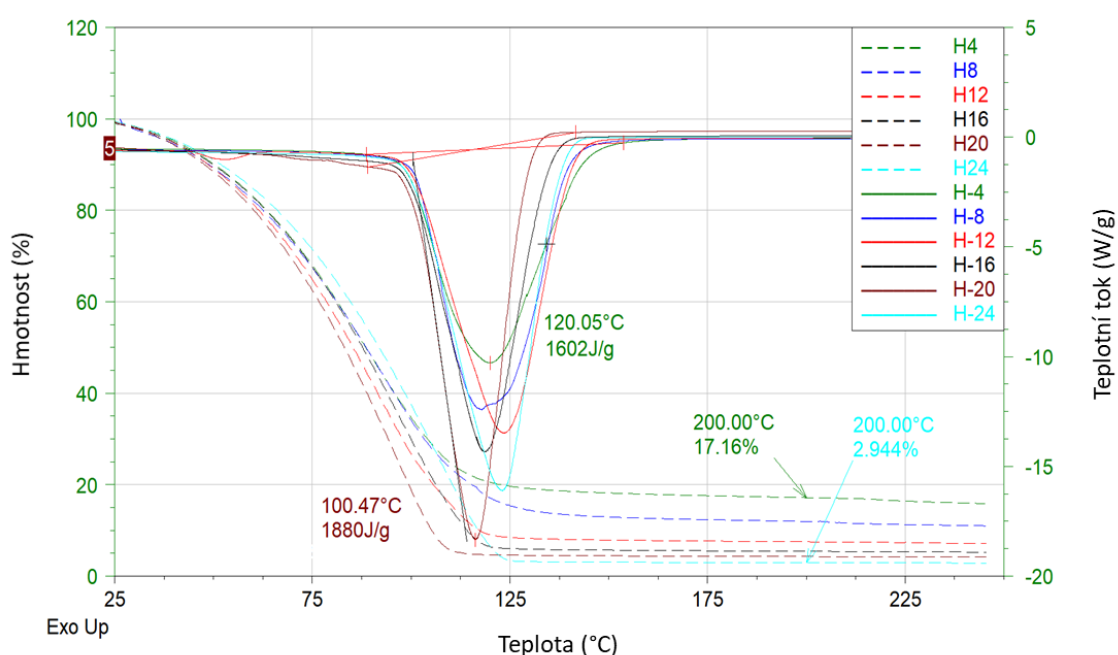


Obrázek 11: Graf závislosti Youngova modulu na množství vody na 1 g monomeru.

Teplotní stabilita

Tímto měřením byla sledována teplotní stabilita vzorků a jejich chování při teplotních změnách. Z termických testů byla provedena termogravimetrická analýza a diferenční skenovací kalorimetrie. Termogravimetrie byla prováděna na analyzátoru TGA Q 500 (TA instruments, USA). Vzorky byly vysoušeny do dosažení teploty 250 °C při teplotním růstu 10 °C za minutu.

Pro kalorimetrii byl použit analyzátor DSC Q 200 (TA instruments, USA), analýza byla opět prováděna do dosažení teploty 250 °C při teplotním růstu 10 °C za minutu.



Obrázek 12: Graf závislosti hmotnosti vzorku (levá osa, přerušované křivky) a tepelného toku (pravá osa, plné křivky) na teplotě (spodní osa)

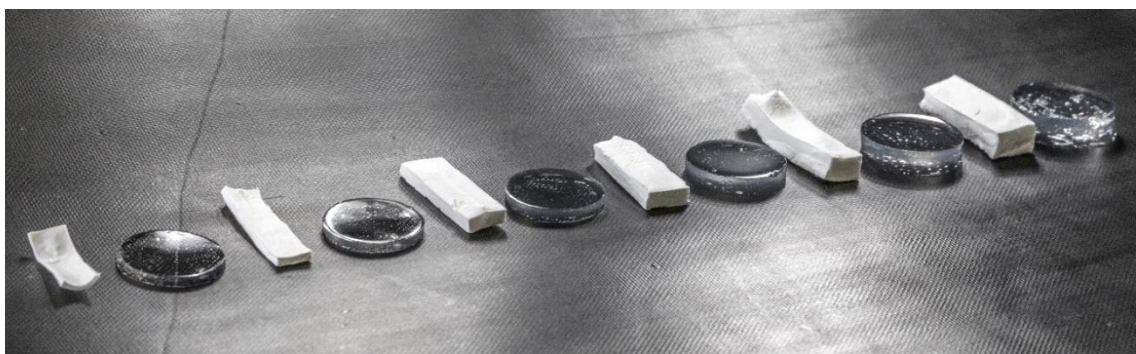
Jak vyplývá z grafu na obrázku č. 12 z přerušovaných křivek vztahujících se k levé ose, při zvyšující se teplotě dochází k poklesu hmotnosti vzorků, což je způsobeno vypařováním vody obsažené v hydrogelech. Množství odpařené vody se podle grafu pohybuje v rozmezí 83 – 97 %, což koresponduje s předchozím měřením obsahu vody. Po odpaření naprosté většiny vody je dále hmotnost i při dalším teplotním růstu téměř konstantní, což dokazuje teplotní stabilitu samotného polymeru minimálně do 250 °C.

Plné křivky znázorňují teplotní tok, vztahují se k ose napravo. Při odpařování vody ze vzorku dochází k pohlcování tepla, množství pohlceného tepla odpovídá ploše jednotlivých píků.

Morfologie

Cílem tohoto měření bylo získání informací o morfologii jednotlivých vzorků, byly proto pořízeny snímky jejich struktury na skenovacím elektronovém mikroskopu.

Aby bylo možné provést skenovací elektronovou mikroskopii, bylo nutné vzorky nejdříve zlyofilizovat, protože SEM probíhá ve vakuu. Z polyakrylamidu byly pro účely této analýzy nakrájeny pomocí skalpelu obdélníky o rozměrech přibližně 7×20 mm, aby je bylo možné vložit do baněk z lyofilizační aparatury. Vzorky byly zmrazeny kapalným dusíkem a poté lyofilizovány při -10 °C po dobu jednoho týdne. Výsledkem jsou vzorky PAAm hydrogelů s nulovým obsahem vody, ale při zachované morfologii, což se při normálním sušení neděje, viz obrázek č. 13.



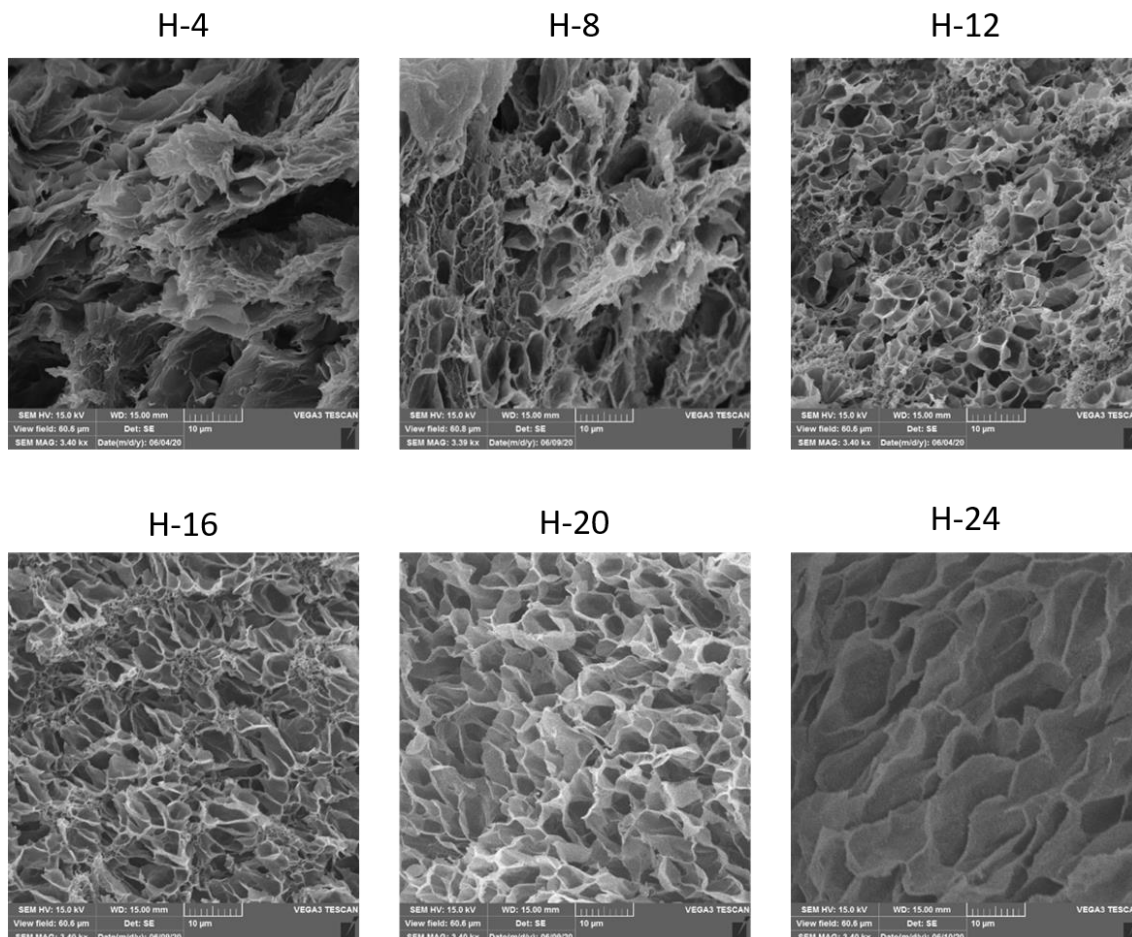
Obrázek 13: Srovnání zlyofilizovaných vzorků (bílé hranoly) a čerstvých vzorků (transparentní kolečka).

Vlevo jsou vzorky s nejnižším obsahem vody, který se směrem doprava zvyšuje.

Takto zlyofilizované vzorky byly nalámány a pokryty tenkou vrstvou stříbra nebo india kvůli eliminaci náboje (Emitech K500X plasmový naprašovač, Quorum Technologies). Analýza byla provedena na elektronovém mikroskopu Tescan Indusem vybaveném detektorem sekundárních elektronů a detektorem zpětně odražených elektronů. Urychlovací napětí elektronů bylo nastaveno na 10 kV, vzdálenost od skenovaného povrchu na 15 mm.

Jak je patrné z obrázku č. 14, s vyšším obsahem vody se zvyšuje i homogenita vzorků. Ve struktuře hydrogelu H-4 s nejnižším obsahem vody jsou patrné značné rozdíly

ve velikosti pórů a podobné rozdíly je možné pozorovat i ve struktuře vzorku H-8, ostatní vzorky mají poměrně homogenní strukturu, přičemž velikost pórů se zvyšuje s rostoucím obsahem vody.

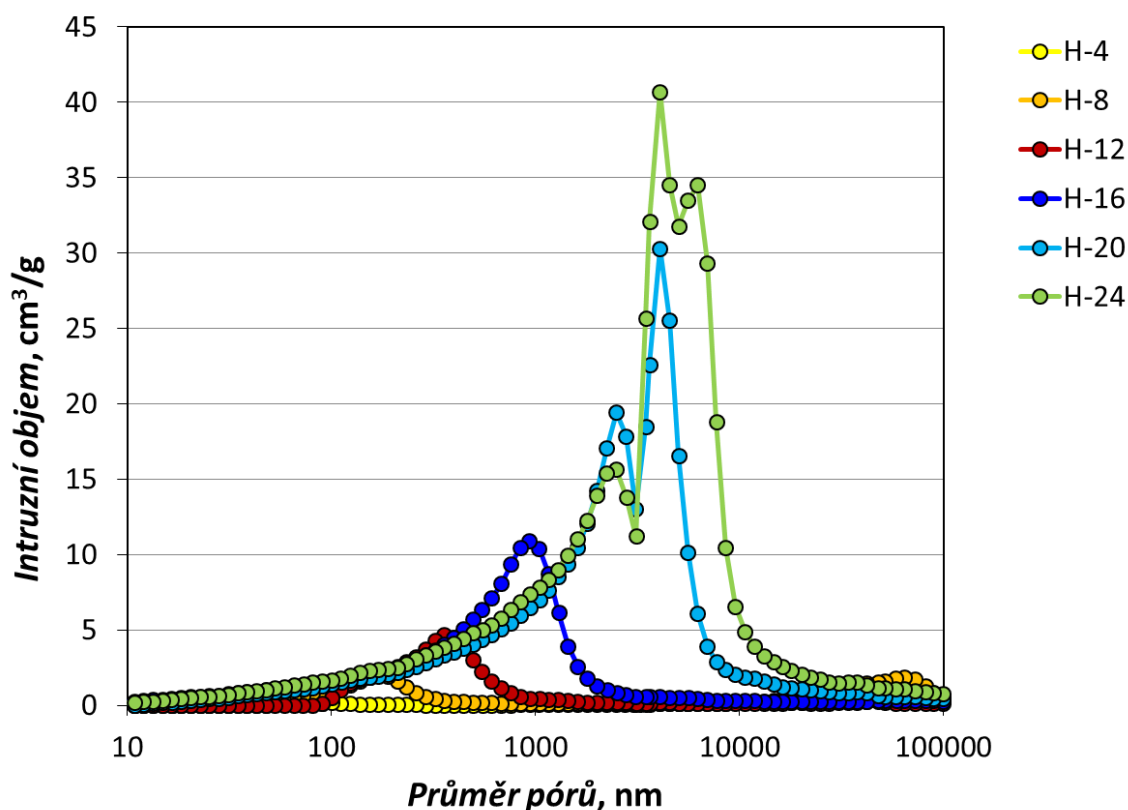


Obrázek 14: Snímky vzorků ze SEM. Měřítko odpovídá 10 μm .

Porozita

Pro získání informací o porozitě vzorků byla použita metoda rtuťové porozimetrie. Vysokotlaká rtuťová porozimetrie byla provedena na přístroji AutoPore IV 9520 (Micromeritics, USA). Byl měřen objem rtuti vtačený dovnitř neboli intruzní objem, objemová hustota a distribuční křivky velikosti pórů. Pro tento experiment byly také použity nalámané lyofilizované vzorky.

Bylo měřeno rozložení velikosti pórů. U vzorků H-4 a H-8, jak je vidět z grafu na obrázku č. 15, jsou patrné dva píky, což svědčí o výskytu velkých i malých pórů, což lze také vidět na snímcích z elektronového mikroskopu na obr. č. 14. V případě ostatních



Obrázek 15: Graf závislosti intruzního objemu na průměru pórů

vzorků je patrný pouze jeden pík, což vypovídá o homogenitě vzorků a o výskytu pórů o přibližně stejné velikosti.

Byla měřena objemová hustota. Naměřené výsledky jsou seřazeny v tabulce č. 2. Naměřené výsledky odpovídají trendu; čím vyšší obsah vody v reakční směsi, tím větší je objem pórů v PAAm hydrogelech a tím menší je výsledná objemová hustota lyofilizovaných vzorků.. Naměřené výsledky se shodují s informacemi o porositě získanými ze snímků z elektronového mikroskopu.

Tabulka 2: Naměřené hodnoty objemové hustoty

Vzorek	H-4	H-8	H-12	H-16	H20	H-24
Obj. hustota (mg/cm ³)	687	318	228	106	54	37

4.3.2. Materiálové vlastnosti po opakovaném sušení

Cílem těchto měření bylo zjistit, jestli je hydrogel schopen si zachovat své mechanické vlastnosti i po vysušení a opakovaném nabobtnání a jestli je poté hydrogel

schopen pojmout stejné množství vody jako v čerstvém stavu. Pro porovnání byly vzorky sušeny při dvou různých teplotách a sušící cyklus byl proveden jednou nebo dvakrát. Kinetika bobtnání a později i mechanické vlastnosti vzorků byly testovány pro kombinace uvedené v tabulce č.3.

Tabulka 3: **Přehled způsobu sušení vzorků**

Sada	Způsob sušení
A	hydrogely po reakci nabobtnalé do ustáleného stavu, nesušené
B	1x sušené na 50 °C a znovu nabobtnalé
C	1x sušené na 100 °C a znovu nabobtnalé
D	2x sušené na 50 °C a znovu nabobtnalé
E	2x sušené na 100 °C a znovu nabobtnalé

Obsah vody

Nejdříve byly všechny čtyři sady vzorků určené k sušení usušeny, a to tak, že sady B a D byly sušeny v sušárně na 50 °C a sady C a E byly usušeny na sušících vahách při teplotě 100 °C. Všechny sady byly po usušení zváženy, čímž byl zjištěn obsah sušiny.

Pro sady B a C bylo poté zahájeno měření jejich bobtnání v čase. Byly ponořeny do nadbytku destilované vody a jejich rostoucí hmotnost byla po určitých časových úsecích zaznamenávána.



Obrázek 16: **Srovnání vzorku sušeného na 50 °C (vlevo) a na 100 °C (vpravo).**

Průměr kolečka se zmenšil z původních 20 mm na pouhých 8 mm. Sušení při vyšších teplotách vzorky znatelně poškozují.

Sady D a E byly po prvním sušení pouze ponořeny do nadbytku destilované vody, ponechány nabobtnat do ustáleného stavu a následně opět usušeny stejným způsobem

jako v předešlé fázi. Po druhém usušení byly stejně jako sady B a C ponořeny do nadbytku destilované vody a jejich rostoucí hmotnost byla průběžně zaznamenávána v čase.

Na obr. č. 9 je možné vidět rozdíl mezi vzorkem sušeným na 50 °C a mezi vzorkem sušeným na 100 °C. Jak je z obrázku č. 16 patrné, sušení na 100 °C vzorky více deformuje.

Grafy byly proloženy modelem pro kinetiku druhého řádu ve formě saturační křivky:

$$R = \frac{R_{max} t}{a + t}$$

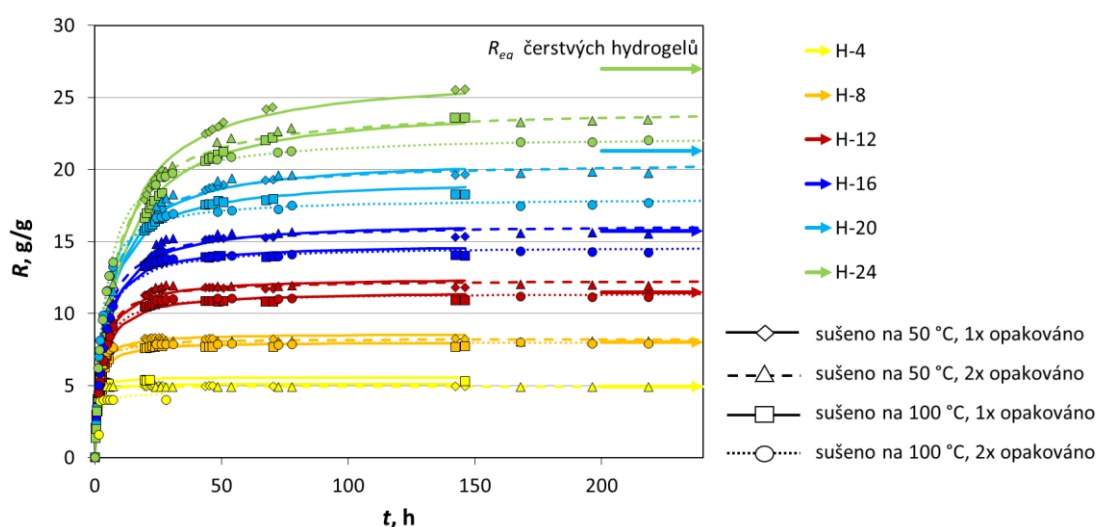
R *swelling ratio*

R_{max} *swelling ratio maximální*

t *čas*

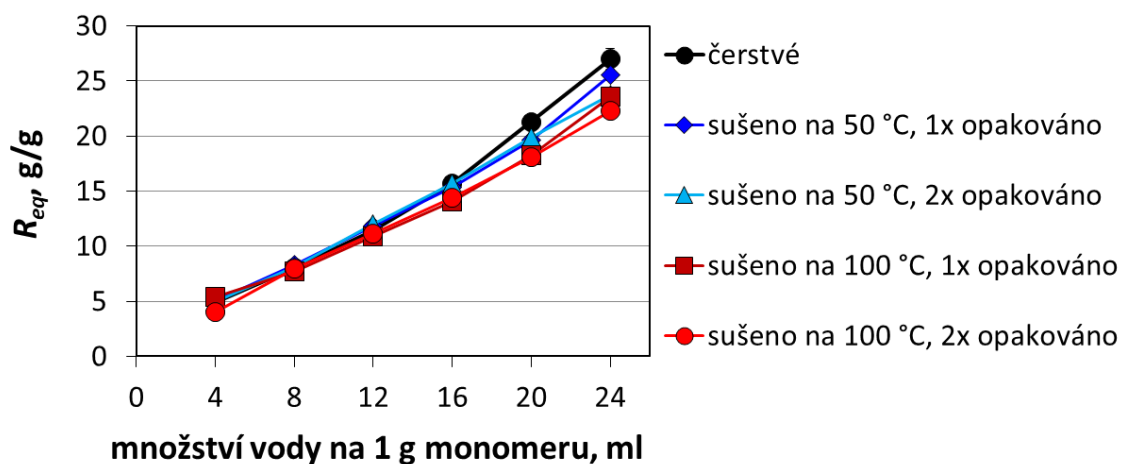
a *parametr saturační křivky odpovídající času, kdy $R = \frac{1}{2} R_{max}$.*

Z grafu na obrázku č. 17 je vidět, že po opakovaném sušení se obsah vody v ustáleném stavu mírně snižuje. Změna R v čase ve všech případech odpovídá kinetice druhého řádu. Drobné změny R se řídí podle jasných trendů; čím vyšší teplota sušení, tím nižší R_{eq} , čím vícrát byl vzorek opakovaně sušen, tím nižší R_{eq} .



Obrázek 17: Graf závislosti R na čase u vzorků sušených při různých teplotách, kdy sušení bylo opakováno jednou nebo dvakrát, viz legenda.

Větší vliv má vyšší teplota sušení než opakované vysoušení a bobtnání, což je vidět na obrázku č. 18.



Obrázek 18: Graf závislosti R_{eq} na množství vody na 1 g monomeru, kdy sušení bylo opakováno jednou nebo dvakrát, viz legenda.

Po proložení křivek v grafu na obrázku č. 17 výše uvedeným modelem pro kinetiku druhého řádu získáme hodnoty parametru a a hodnoty R_{max} uvedené v tabulce č. 4.

Tabulka 4: Hodnoty parametru a a R_{max} získané proložení křivek modelem pro kinetiku druhého řádu.

	H-4				H-8				H-12			
	1x 50 °C	1x 100 °C	2x 50 °C	2x 100 °C	1x 50 °C	1x 100 °C	2x 50 °C	2x 100 °C	1x 50 °C	1x 100 °C	2x 50 °C	2x 100 °C
a	0,4	0,5	0,1	1,0	1,2	1,3	1,0	0,8	2,8	2,7	2,4	2,2
R_{max}	5,1	5,6	4,9	4,6	8,6	8,0	8,2	8,0	12,5	11,5	12,3	11,4

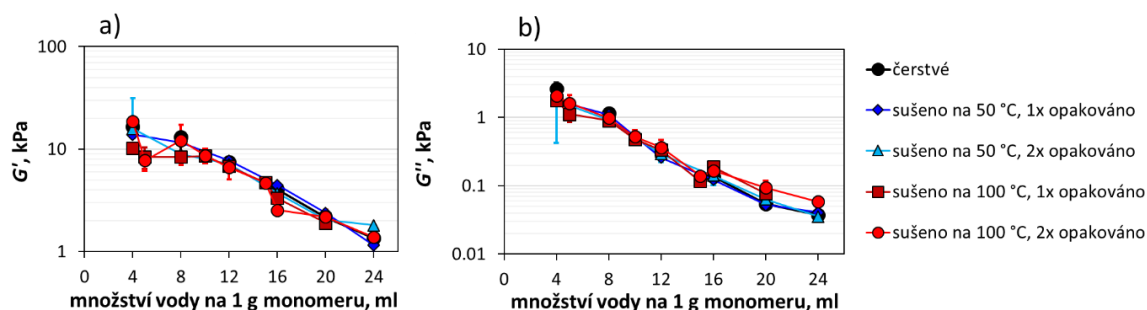
	H-16				H-20				H-24			
	1x 50 °C	1x 100 °C	2x 50 °C	2x 100 °C	1x 50 °C	1x 100 °C	2x 50 °C	2x 100 °C	1x 50 °C	1x 100 °C	2x 50 °C	2x 100 °C
a	4,4	2,9	3,5	3,0	5,8	4,9	5,1	2,5	8,5	8,4	6,5	4,2
R_{max}	16,4	14,8	16,2	14,7	20,8	19,4	20,6	18,0	26,8	24,5	24,3	22,4

S rostoucím obsahem vody roste rovněž R_{max} a také hodnota parametru a , která odpovídá času, kdy hydrogel nabobtná do poloviny svojí maximální kapacity, čím více

vody tedy hydrogel obsahuje, tím déle mu trvá nabobtnat do maximální kapacity. Z dat uvedených v tabulce č. 4 je rovněž možné konstatovat, že opakované nabobtnání a vyšší teplota mírně snižují parametr a rovněž R_{max} .

Mechanické vlastnosti – elasticita

Cílem těchto měření bylo zjistit, jak a jestli se změní viskózní modul G'' a elastický modul G' u připravených vzorků při opakovaném vysoušení a bobtnání. Měření byla prováděna na opakovaně nabobtnalých vzorcích stejným způsobem, jako je uvedeno v předešlých kapitolách v případě čerstvých vzorků.



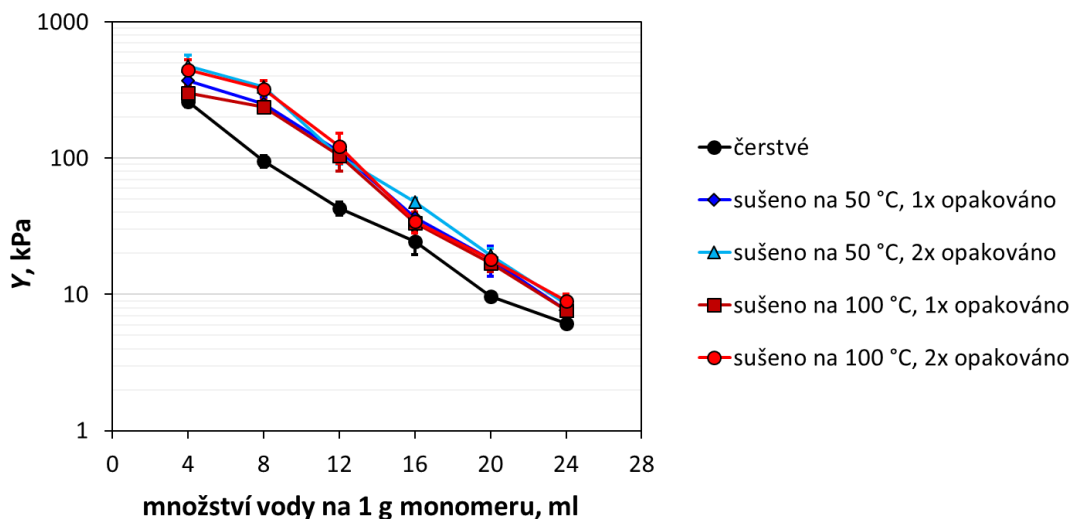
Obrázek 19: Grafy zobrazující závislost viskózního (G'') a elastického (G') modulu na množství vody na 1 g monomeru, kdy sušení bylo opakováno jednou nebo dvakrát, viz legenda.

Po opětovném nabobtnání vykazují hydrogely téměř stejnou pevnost jako čerstvé. U hydrogelů s nižším obsahem vody byl zjištěn vyšší rozptyl dat, což bylo pravděpodobně způsobeno jejich menší homogenitou, což dokládá také snímek ze SEM č. 14. Viskózní modul u vzorků H-16, H-20 a H-24 byl naměřen mírně vyšší u vzorků sušených při 100 °C, což může být způsobeno větším poničením během sušení při vysokých teplotách.

Z výše uvedených dat je vidět, že hydrogely připravené pomocí různého obsahu vody v reakční směsi si téměř zachovají strukturu a vlastnosti i po opětovném nabobtnání, ovšem čím vyšší je teplota sušení, tím větší je i jejich poškození. Tyto výsledky odpovídají také údajům získaným během měření obsahu vody, viz předchozí kapitola.

Mechanické vlastnosti – Youngův modul pružnosti

Cílem měření bylo zjistit, jak a jestli se změní Youngův modul pružnosti po opakovaném nabobtnání. Měření bylo prováděno stejným způsobem, jako je uvedeno v předchozích kapitolách v případě čerstvých vzorků.



Obrázek 20: Graf závislosti Youngova modulu na množství vody na 1 g monomeru, kdy sušení bylo opakováno jednou nebo dvakrát, viz legenda.

Jak lze vidět z grafu na obrázku č. 20, Youngův modul pružnosti s rostoucím obsahem vody klesá, ovšem u vzorků sušených a opětovně nabobtnalých lze pozorovat vyšší modul pružnosti než u čerstvých, což odpovídá zjištěnému nižšímu obsahu vody a údajům získaným z oscilačních testů z předešlých kapitol.

4.3.3. Absorpční kapacita v roztocích NaCl

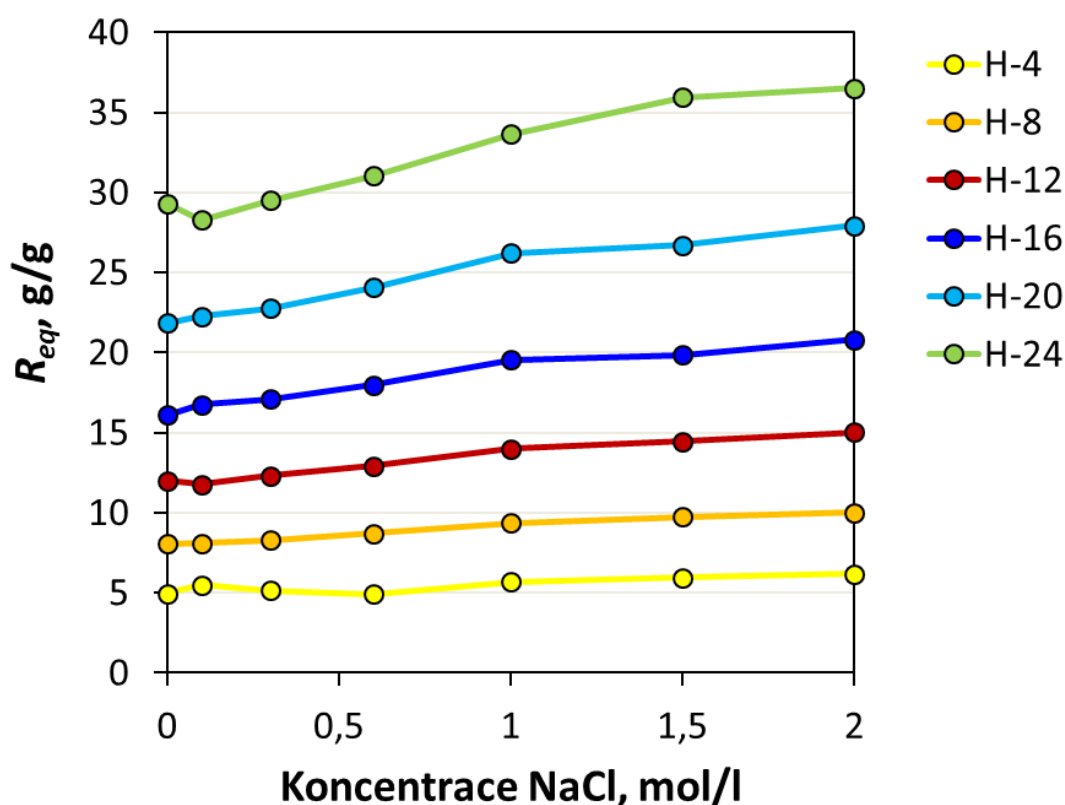
Je známo, že kapacita hydrogelu absorbovat vodu, a tím i jeho pevnost, závisí na iontové síle, pH a teplotě vody nebo vodného roztoku. Tato závislost umožňuje vzdálenou kontrolu vlastností hydrogelu skrz médium, se kterým je hydrogel v kontaktu.

Cílem tohoto experimentu bylo ověřit chování hydrogelů v roztoku NaCl. Ve většině případů se hydrogely ponořené do roztoku soli stáhnou kvůli osmotickému tlaku, v případě PAAm hydrogelu byl ale zjištěn opak.

V článku²³ bylo studováno chování polyakrylamidových hydrogelů v roztocích NaCl a KCl. Bylo zde zjištěno, že studovaný hydrogel nabobtnal v roztoku NaCl více než ve vodě, zatímco v roztoku KCl nabobtnal méně než ve vodě. Navíc bylo zjištěno, že

koncentrace NaCl je vyšší v hydrogelu než v solném roztoku. Z toho plyne, že existuje určitá afinita mezi funkčními skupinami polyakrylamidu a mezi ionty NaCl, což vede k transportu iontů NaCl do struktury hydrogelu, osmotický tlak tedy pracuje v opačném směru a voda je nucena k transportu směrem do hydrogelu. Toto zjištění vysvětluje fakt, že polyakrylamidové hydrogely bobtnají více právě v roztoku NaCl. Testy prezentované v této práci s tímto zjištěním korespondují.

U každého ze šesti vzorků bylo zjištěno swelling ratio v rovnovážném stavu pro šest různých koncentrací roztoku NaCl. Vzorky v ustáleném stavu nabobtnalé v destilované vodě byly ponořeny do roztoků NaCl o koncentracích 0,1M, 0,3M, 0,6M, 1M, 1,5M a 2M a ponechány opět nabobtnat do ustáleného stavu. Po nabobtnání byly vzorky zváženy a bylo vypočítáno jejich swelling ratio. Výsledky zobrazuje graf na obrázku č. 21.

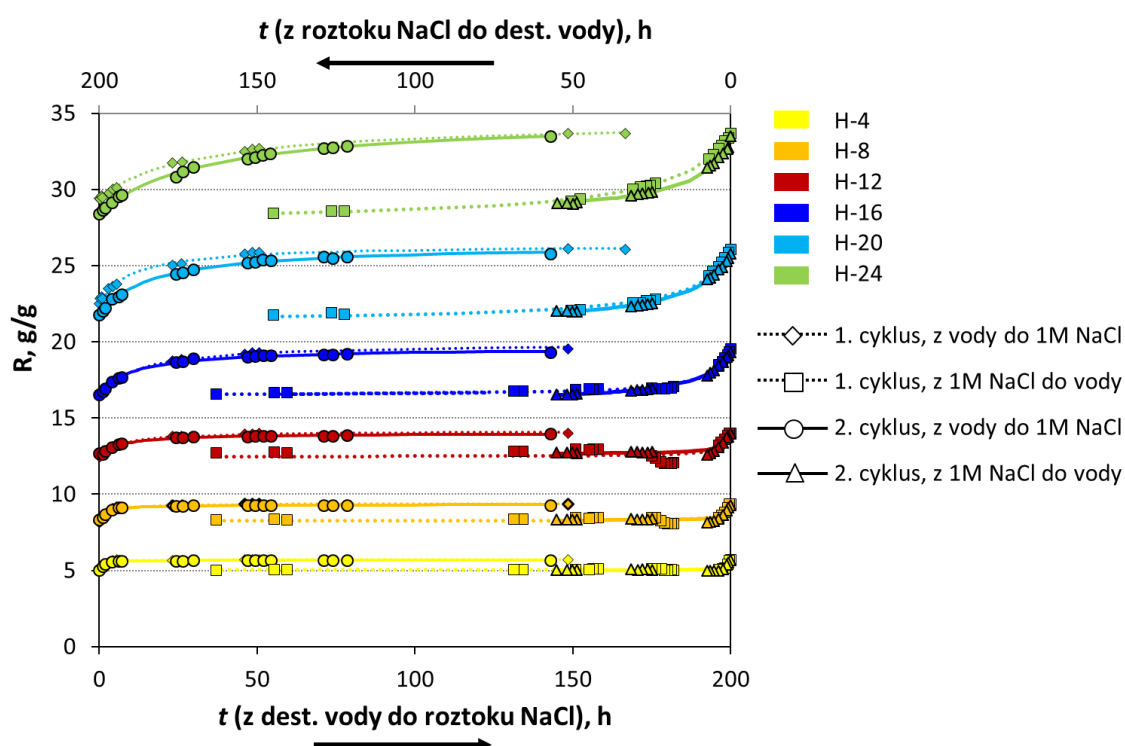


Obrázek 21: Graf závislosti koncentrace roztoku NaCl na R_{eq}

Jak lze vidět v grafu na obrázku č. 21, s rostoucí koncentrací roztoku NaCl, v jehož nadbytku jsou hydrogely ponořené, roste i jejich swelling ratio v rovnovážném stavu. Jediná výjimka byla pozorována u vzorku H-24 ponořeného v 0,1M roztoku,

ovšem tento vzorek je hraniční a vykazuje odchylky ve více případech. Relativní změna swelling ratio v rovnovážném stavu je u všech vzorků podobná. Obsah vody se zvýší o 10 – 20 % při ponoření do 1M roztoku NaCl a o 20 – 30 % při ponoření do 2M roztoku NaCl.

V dalším experimentu byl použit pouze 1M roztok NaCl. Byly provedeny dva cykly měření. Nejdříve byly vzorky nabobtnalé do ustáleného stavu v destilované vodě ponořeny do roztoku NaCl, poté byly opět ponořeny do destilované vody, po dosažení ustáleného stavu opět do roztoku NaCl a poté zpět do destilované vody. V průběhu celého experimentu byla zaznamenávána hmotnost vzorků, výsledky jsou zobrazeny v grafu na obrázku č. 22.



Obrázek 22: Graf závislosti R na čase, kdy byly vzorky dvakrát přendány z 1M roztoku NaCl do destilované vody.

Konkávní křivky v levé části grafu na obrázku č. 22 rostoucí zleva doprava znázorňují ponoření hydrogelů do 1M roztoku NaCl, konvexní křivky v pravé části klesající zprava doleva pak znázorňují přendání hydrogelu ze solného roztoku do destilované vody. Přerušované křivky znázorňují první cyklus, plné křivky pak druhý

cyklus. K proložení křivek byl použit model kinetiky druhého řádu, stejná rovnice jako v předchozí kapitole.

Jak je vidět z grafu č. 22, po vložení do roztoku NaCl začne swelling ratio růst až do ustálení. Po přendání zpět do destilované vody se začne hydrogel opět stahovat a swelling ratio tím pádem klesat až do dosažení původního ustáleného stavu. Při opětovném ponoření hydrogelu do solného roztoku se celý cyklus téměř beze změn opakuje. Kinetika bobtnání v roztoku NaCl je mírně pomalejší než kinetika opětovného smršťování v destilované vodě, stejně tak je parametr a vyšší pro proces bobtnání.

5. ZÁVĚR A DISKUZE

V bakalářské práci byla testována metoda přípravy polyakrylamidových hydrogelů prostřednictvím použití různého obsahu vody v reakční směsi. Radikálovou polymerací bylo připraveno 6 různých vzorků polyakrylamidových hydrogelů stejného chemického složení, ale rozdílné morfologie, lišily se tedy i jejich fyzikálně-chemické vlastnosti. Tyto vlastnosti byly měřeny řadou analytických metod.

Za účelem popisu materiálových vlastností připravených vzorků byly provedeny testy obsahu vody, dále oscilační testy, kompresní testy, termické testy, porozimetrie a analýza struktury vzorků pomocí skenovacího elektronového mikroskopu.

Testy obsahu vody ukázaly, že obsah vody, vyjádřený jako swelling ratio v rovnovážném stavu, tedy poměr hmotnosti vody obsažené v polymeru a hmotnosti samotného polymeru, roste přímo úměrně se zvyšujícím se obsahem vody v reakční směsi. Jeho hodnoty se u připravených vzorků pohybují v rozmezí 5 až 25 a odpovídající obsah vody se v nich mění od 83 do 97 %.

Z výsledků oscilačních testů lze vyvodit, že elastický i viskózní modul se zvyšujícím se obsahem vody exponenciálně klesá. Elastický modul se u čerstvých vzorků pohybuje v rozmezí 17 až 1 kPa, viskózní modul se u čerstvých vzorků pohybuje v rozmezí 2,6 až 0,1 kPa, tedy čím méně vody vzorky obsahují, tím jsou pevnější.

Výsledky kompresních testů korespondují s výsledky testů oscilačních. Youngův modul pružnosti s rostoucím obsahem vody rovněž exponenciálně klesá, u připravených vzorků byl naměřen v rozmezí 259 až 6 kPa.

Termické testy ukázaly, že s rostoucí teplotou dochází k odpařování vody z hydrogelu a tím i k poklesu jeho hmotnosti. Během odpařování vody dochází k pohlcování tepla. Čím více vody ze vzorku odchází, tím více tepla je pohlceno.

Pomocí snímků ze skenovacího elektronového mikroskopu byla pozorována vnitřní struktura hydrogelů. Vzorky s nižším obsahem vody jsou méně homogenní, s rostoucím obsahem vody se zvyšuje homogenita vzorků i velikost pórů.

Výsledky rtuťové porozimetrie toto zjištění podporují, ukázaly, že s rostoucím obsahem vody roste i objem pórů. Objemová hustota lyofilizovaných vzorků (bez obsahu

vody) byla naměřena v rozmezí 687 až 37 mg/cm³, tedy s rostoucím obsahem vody klesající.

Z výsledků výše popsaných měření lze říci, že čím více vody bylo v reakční směsi polyakrylamidového hydrogelu použito, tím více vody hydrogel obsahuje v ustáleném nabobtnalém stavu. S rostoucím obsahem vody se hydrogel stává méně pevným a více pórovitým.

Dále bylo zjišťováno, jak se některé výše uvedené vlastnosti hydrogelů změní po vysušení a opakovaném nabobtnání. Vzorky byly jednou a dvakrát opakovaně vysušeny při dvou různých teplotách a ponechány nabobtnat a následně na nich byly provedeny opět testy obsahu vody, tentokrát včetně sledování kinetiky bobtnání, dále oscilační a kompresní testy.

Měření obsahu vody ukázalo, že opakované vysoušení mírně snižuje obsah vody v ustáleném stavu. Vyšší teplota sušení má rovněž za následek mírné snížení obsahu vody v ustáleném stavu. Vliv teploty sušení je větší než vliv opakovaného vysoušení. Výsledky oscilačních testů podporují výše uvedené tvrzení. Vzorky s vyšším obsahem vody vykazují po opakovaném vysušení při vyšší teplotě mírně vyšší viskózní modul než čerstvé vzorky. Tato odchylka může být způsobena mírným poničením vzorků během opakovaného sušení.

Kompresní testy toto také potvrzují, u opakovaně vysušených vzorků byl naměřen mírně vyšší Youngův modul než u čerstvých vzorků, což odpovídá mírně sníženému obsahu vody po opakovaném vysušení.

Výše popsaná měření prokázala, že i při opakovaném vysoušení polyakrylamidových hydrogelů si tyto hydrogely po nabobtnání uchovají své původní vlastnosti. Pouze obsah vody je pak mírně nižší, což odpovídá mírně vyšší pevnosti.

Dále byla měřena absorpční kapacita hydrogelů v roztocích NaCl. Byla sledována změna obsahu vody ve vzorcích v roztocích NaCl o různých koncentracích a dále byla sledována změna obsahu vody při opakovaném bobtnání vzorků střídavě v 1M roztoku NaCl a v destilované vodě.

Měření ukázalo, že vzorky ponořené do roztoku NaCl nabobtnají více než vzorky ponořené do destilované vody. S rostoucí koncentrací roztoku NaCl roste i obsah kapaliny ve vzorcích, tedy swelling ratio, v rovnovážném stavu. Při použití 1M roztoku NaCl dojde

ke zvýšení obsahu vody o 10–20 %, při použití 2M roztoku NaCl dojde ke zvýšení obsahu vody o 20–30 %. Kinetika bobtnání v soli je mírně pomalejší než kinetika stahování v destilované vodě. Při opakovaném bobtnání v solném roztoku a stahování ve vodě nebyly zjištěny přílišné změny v průběhu opakovaných cyklů oproti prvnímu.

Podle výše popsaného experimentu dojde při ponoření vzorků do roztoku NaCl k jejich dalšímu nabobtnání, míra tohoto nabobtnání roste s rostoucí koncentrací roztoku.

V práci byla úspěšně otestována metoda, jak připravit polyakrylamidové hydrogely o stejném chemickém složení, ale s jinou morfologií, a tedy i s jinými chemicko-fyzikálními vlastnostmi. Bylo rovněž zjištěno, že kapacitu těchto hydrogelů lze vzdáleně řídit pomocí rozdílů v chování v destilované vodě a v roztocích NaCl.

Resumé

V práci je prezentována jednoduchá a efektivní metoda řízení přípravy polyakrylamidových hydrogelů. Radikálovou polymerací byla připravena série vzorků, které se lišily obsahem vody v reakční směsi použitým během polymerace. Obsah vody byl na základě předběžných experimentů zvolen 4, 8, 12, 16, 20 a 24 g na 1 g akrylamidu. Výsledné hydrogely nabobtnalé do ustáleného stavu vykazovaly velkou variabilitu v obsahu vody a v pevnosti. U jednotlivých hydrogelů byly provedeny testy množství zadržené vody, termické testy, testy mechanické pevnosti a testy struktury lyofilizovaných vzorků. Poměr hmotnosti vody obsažené v hydrogelech a hmotnosti samotného polymeru se pohybuje v rozmezí od 5 do 25. Elastický modul se pohybuje v rozmezí od 17 do 1 kPa a Youngův modul pružnosti od 259 do 6 kPa. Bylo zjištěno, že své vlastnosti si hydrogely udrží i po vysušení a opětovném nabobtnání. Ve vodném roztoku NaCl se množství vody, které je hydrogel schopen obsáhnout, zvýší.

In this bachelor thesis, a simple and effective method of tailoring polyacrylamide hydrogels is presented. A series of samples was prepared by varying the amount of water used during polymerization. Based on previous experiments, the amount of water was set to 4, 8, 12, 16, 20 and 24 g per 1 g of acrylamide. The resulting hydrogels, swelled into a steady state, show a high variability in water content and rigidity. Tests of water content, rigidity, thermic stability and tests of structure of lyophilized samples were performed. The swelling ratio varies from 5 to 25, the elastic modulus varies from 17 to 1 kPa and the span of Young's modulus from 300 to 5 kPa. The properties of PAAm hydrogels do not change significantly even when they are dried and reswelled again. Their swelling capacity increases when stored in an aqueous solution of NaCl.

5. Použitá literatura

- (1) Ahmed, E. M. Hydrogel: Preparation, Characterization, and Applications: A Review. In: *J. Adv. Res.* **2015**, 6 (2), 105–121.
- (2) Thakur, V. K., Thakur, M. K., Eds.: Hydrogels: Recent Advances, Gels Horizons: From Science to Smart Materials. Springer, Singapore 2018.
- (3) Wichterle, O., Lím, D. Hydrophilic Gels for Biological Use. In: *Nature* **1960**, 185
- (4) Michálek, J., Smrčková, M. D., Přádný, M., Krumbholcová, E. C. Příběh jednoho materiálu, aneb 2-hydroxyethyl-methakrylát: monomer, polymer, vlastnosti a aplikace. In: *Chem. Listy* **2018**, 112 (8), 490–497.
- (5) Kalhapure, A., Kumar, R., Singh, V., Pandey, D. S. Hydrogels: A Boon for Increasing Agricultural Productivity in Water-Stressed Environment. In: *Curr. Sci.* **2016**, 111, 1773–1779.
- (6) Higashi, K., Miki, N.: A Simple Method for Micropatterning Nanofibrous Hydrogel Film. In: *2016 38th Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society, EMBC* **2016**, 145–148.
- (7) Badwaik, H. R., Kumari, L., Nakhate, K., Verma, V. S., Sakure, K.: Chapter 13 - Phytoconstituent Plumbagin: Chemical, Biotechnological and Pharmaceutical Aspects. In: *Studies in Natural Products Chemistry*, Atta-ur-Rahman, Ed., Bioactive Natural Products, Elsevier, **2019**, 63, 415–460.
- (8) Green, V., Stott, D.: Polyacrylamide: A Review of the Use, Effectiveness, and Cost of a Soil Erosion Control Amendment. In *Sustain. Glob. Farm* **2001**, 384–389.

- (9) Eldon A. Smith, Frederick W. Oehme. Acrylamide and Polyacrylamide: A Review of Production, Use, Environmental Fate and Neurotoxicity. In: *Rev. Environ. Health* **1991**, 9 (4), 215–228.
- (10) Yamauchi, P. S.: Emerging Permanent Filler Technologies: Focus on Aquamid. In: *Clin. Cosmet. Investig. Dermatol.* **2014**, 7, 261–266.
- (11) Christensen, L. H., Breiting, V. B., Aasted, A., Jørgensen, A., Kebuladze, I.: Long-Term Effects of Polyacrylamide Hydrogel on Human Breast Tissue. In: *Plast. Reconstr. Surg.* **2003**, 111 (6), 1883–1890.
- (12) Kara, S., Pekcan, Ö.: Real Time Monitoring of Temperature Variation and Optical Transmission during Gelation of Acrylamide (AAM) at Various Crosslinker Contents. In: *Compos. Interfaces* **2004**, 11 (1), 67–82.
- (13) Wei, Q., Zhang, Y., Wang, Y., Chai, W., Yang, M., Zeng, W., Wang M.: Study of the Effects of Water Content and Temperature on Polyacrylamide/Polyvinyl Alcohol Interpenetrating Network Hydrogel Performance by a Molecular Dynamics Method. In: *E-Polym.* **2015**, 15, 301–309.
- (14) Cosgrove, T.: *Colloid Science: Principles, Methods and Applications*, 2nd Edition, Wiley, UK 2010
- (15) Brown, Z. K., Fryer, P. J., Norton, I. T., Bakalis, S., Bridson, R. H.: Drying of Foods Using Supercritical Carbon Dioxide — Investigations with Carrot. In: *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* **2008**, 9 (3), 280–289.
- (16) Benali, M., Boumghar, Y.: *Supercritical Fluid-Assisted Drying*, Taylor and Francis Group, LLC 2014, pp 1261–1269.
- (17) Mishra, A., Saini, T., Mourya, V. K.: PROCESS VALIDATION OF LYOPHILIZATION PROCESS A REVIEW. *WORLD*, In: *J. Pharm. Pharm. Sci.* **2018**, 7647, 365–397.

- (18) Höhne, G., Hemminger, W. F., Flammersheim, H.-J.: *Differential Scanning Calorimetry*, 2nd ed., Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 2003.
- (19) Abell, A. B., Willis, K. L., Lange, D. A.: Mercury Intrusion Porosimetry and Image Analysis of Cement-Based Materials. In: *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *211* (1), 39–44.
- (20) Wagner, M.: *Thermal Analysis in Practice*, Hanser, Germany 2018.
- (21) Barnes, H. A., Hutton, J. F., Walters, K. *An Introduction to Rheology*, Elsevier, 1989.
- (22) Prokopová, I.: *Makromolekulární chemie*. 2nd ed. VŠCHT Praha, 2007
- (23) Vorobieva, E.: Swelling of Polyacrylamide-Based Hydrogel in Aqueous Solutions of Low-Molecular Salts. In: *Dokl. Natl. Acad. Sci. Belarus* **2020**, *64*, 293–299.
- (24) Christensen, L. H., Breiting, V. B., Aasted, A., Jørgensen, A., Kebuladze, I.: Long-Term Effects of Polyacrylamide Hydrogel on Human Breast Tissue. In: *Plast. Reconstr. Surg.* **2003**, *111* (6), 1883–1890.
- (25) Magera, L.: *Příprava a charakterizace hybridních hydrogelových matic*. Diplomová práce. Brno 2019.

Seznam obrázků

Obrázek 1: Schematické znázornění řetězce sbaleného do klubka (a), jeho rozbalení a následného navázání molekul vody přes vodíkové můstky (b) po vytvoření záporných nábojů na řetězci a jeho rozbalení.....	4
Obrázek 2: Vzorec akrylamidu	9
Obrázek 3: Schematické znázornění struktury lineárního (a) a sesít'ovaného (b) polyakrylamidu.	10
Obrázek 4: Homogenní transparentní kolečko vykrojené z tenké vrstvy polyakrylamidového hydrogelu	11
Obrázek 5: Snímek struktury hydrogelu ze skenovacího elektronového mikroskopu (vlevo) a polyakrylamidové hydrogely po lyofilizaci (vpravo).....	12
Obrázek 6: Schematické znázornění syntézy sesít'ovaného polyakrylamidu.	19
Tabulka 1: Množství použitých reaktantů	20
Obrázek 7: Vlevo: Hotový odlitek polyakrylamidového hydrogelu po vyjmutí z Petriho misky. Vpravo: Odlitek po vykrájení koleček, která byla dále použita pro další měření.	21
Obrázek 8: Řada výsledných připravených vzorků, zleva doprava roste obsah vody	21
Obrázek 10: Grafy závislosti elastického modulu na obsahu vody na 1 g monomeru (a) a závislosti viskózního modulu na množství vody na 1 g monomeru (b).	23
Obrázek 11: Graf závislosti Youngova modulu na množství vody na 1 g monomeru.	24
Obrázek 12: Graf závislosti hmotnosti vzorku (levá osa, přerušované křivky) a tepelného toku (pravá osa, plné křivky) na teplotě (spodní osa)	25
Obrázek 13: Srovnání zlyofilizovaných vzorků (bílé hranoly) a čerstvých vzorků (transparentní kolečka).	26
Vlevo jsou vzorky s nejnižším obsahem vody, který se směrem doprava zvyšuje.....	26
Obrázek 14: Snímky vzorků ze SEM. Měřítko odpovídá 10 μm.	27
Obrázek 15: Graf závislosti intruzního objemu na průměru pórů	28
Tabulka 2: Naměřené hodnoty objemové hustoty	28
Tabulka 3: Přehled způsobu sušení vzorků	29
Obrázek 16: Srovnání vzorku sušeného na 50 $^{\circ}\text{C}$ (vlevo) a na 100 $^{\circ}\text{C}$ (vpravo).	29

Obrázek 17: Graf závislosti R na čase u vzorků sušených při různých teplotách, kdy sušení bylo opakováno jednou nebo dvakrát, viz legenda.	30
Obrázek 18: Graf závislosti R_{eq} na množství vody na 1 g monomeru, kdy sušení bylo opakováno jednou nebo dvakrát, viz legenda.	31
Tabulka 4: Hodnoty parametru a a R_{max} získané proložení křivek modelem pro kinetiku druhého řádu.....	31
Obrázek 19: Grafy zobrazující závislost viskózního (G'') a elastického (G') modulu na množství vody na 1 g monomeru, kdy sušení bylo opakováno jednou nebo dvakrát, viz legenda.....	32
Obrázek 20: Graf závislosti Youngova modulu na množství vody na 1 g monomeru, kdy sušení bylo opakováno jednou nebo dvakrát, viz legenda.	33
Obrázek 21: Graf závislosti koncentrace roztoku NaCl na R_{eq}	34
Obrázek 22: Graf závislosti R na čase, kdy byly vzorky dvakrát přendány z 1M roztoku NaCl do destilované vody.....	35

Seznam tabulek

Tabulka 1: Množství použitých reaktantů	20
Tabulka 2: Naměřené hodnoty objemové hustoty	28
Tabulka 3: Přehled způsobu sušení vzorků	29
Tabulka 4: Hodnoty parametru a a R_{\max} získané proložením křivek modelem pro kinetiku druhého řádu	31