

Příprava a testování polymerních folií solidifikovaných z roztoků polysacharidů

Martina Bradáčová

Bakalářská práce
2015

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Martina Bradáčová**
Osobní číslo: **T12334**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Polymerní materiály a technologie**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Příprava a testování polymerních folií
solidifikovaných z roztoků polysacharidů**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte rešerši na zadané téma s využitím doporučené literatury a databázových informačních zdrojů.
2. Osvojte si používání speciálního zařízení pro přípravu tenkých polymerních folií v teplotních gradientech.
3. Připravte polymerní folie ze zředěných roztoků polysacharidů s využitím kondenzačního principu sušení. Proveďte charakterizaci vzniklých folií z hlediska jejich vzhledu a změn mechanických vlastností.
4. Výsledky měření přehledně diskutujte v závěrečných kapitolách bakalářské práce a proveďte jejich kritické zhodnocení.


Ing. Lubomír Beníšek, Ph.D.
vedoucí katedry




doc. Ing. Růžena Černá, Ph.D.
školařka

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

1. Schwartz M.: Smart materials. John Wiley and Sons, New York 2002
2. Tilley R.: Understanding solids The science of materials. John Wiley and Sons, Chichester 2008
3. Coveney, P. a Highfield, R. Mezi chaosem a řádem. Mladá fronta, 2003. ISBN 80-204-0989-0
4. Rybníkář F., Ditrych Z., Klácel Z., Ordelt O.: Analýza a zkoušení plastických hmot. SNTL, Praha 1965
5. Temenoff, J.S.: Biomaterials: The Intersection of Biology and Materials Science, Rice University, 2009, ISBN-13: 9780130097101

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Antonín Minařík, Ph.D.

Ústav fyziky a mater. inženýrství

Datum zadání bakalářské práce:

16. ledna 2015

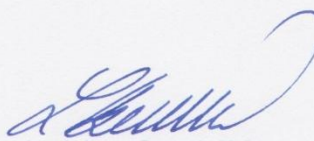
Termín odevzdání bakalářské práce:

25. května 2015

Ve Zlíně dne 2. března 2015


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 25.5.2015.

.....


¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevdělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užíje-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užit či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Byly studovány parametry determinující změny mechanických vlastností polymerních folií solidifikovaných ze zředěných roztoků polysacharidů bez a za přítomnosti teplotního gradientu. Modelovými systémy byly vodné roztoky 2-hydroxyethylcelulózy a hyaluronanu sodného. Tyto systémy byly srovnávány s ohledem na změnu množství vázané vody, rozložení polymerní matrice přes plochu filmu, tepelnou historii systému, změnu optických a mechanických vlastností. Z experimentálních výsledků vyplynulo, že cílenou přípravou polymerních filmů v teplotních gradientech lze ovlivňovat izotropii rozložení polymerní matrice a s tím spojenou pevnost v tahu a tažnost.

Klíčová slova: 2-hydroxyethylcelulóza, hyaluronan sodný, teplotní gradient, Bénard-Marangoniho konvekce, polymerní folie, pevnost v tahu, tažnost.

ABSTRACT

Various parameters were studied, which determine the changes of mechanical properties of polymer films solidified from diluted polysaccharide solutions with and without the presence of a temperature gradient. Several characteristics of chosen model systems (2-hydroxyethyl cellulose and sodium hyaluronate aqueous solutions) were compared, namely the amount of bound water, distribution of polymer matrix across the prepared film, thermal history of the system and the change in optical and mechanical properties. Experimental results indicate the possibility of using the temperature gradients to influence the isotropy of polymer matrix, which is tied to the tensile strength and the ductility of polymer films.

Keywords: 2-hydroxyethyl cellulose, sodium hyaluronate, temperature gradient, Bénard-Marangoni convection, polymer films, tensile strength, ductility.

Chtěla bych poděkovat svému vedoucímu Ing. Antonínu Minaříkovi, Ph.D. za věnovaný čas, úsilí a cenné rady při zpracování práce. Dále jsem vděčná všem kolegům z Ústavu fyziky a materiálového inženýrství za pomoc a rady během práce v laboratoři. Velké poděkování patří mému příteli a rodině za podporu při studiu a tvorbě této práce.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 BIOPOLYMERY	12
1.1 POLYSACHARIDY	12
1.2 CELULÓZA A JEJÍ DERIVÁTY	12
1.2.1 2-hydroxyethylcelulóza.....	13
1.3 KYSELINA HYALURONOVÁ	13
2 SOLIDIFIKACE POLYMERNÍCH FOLIÍ	15
2.1 METODY PŘÍPRAVY POLYMERNÍCH FOLIÍ Z VODNÝCH ROZTOKŮ	15
2.1.1 Odlévání	15
2.1.2 Spin coating.....	15
2.1.3 Dip-coating.....	16
2.1.4 Sprejování	17
2.2 PROCESNÍ PARAMETRY VÝROBY FOLIÍ MAJÍCÍ VLIV NA VÝSLEDNÉ VLASTNOSTI	17
2.2.1 Teplota.....	18
2.2.2 Teplotní gradient	18
2.2.3 Vlastnosti roztoku	20
2.2.3.1 Typ polymeru.....	20
2.2.3.2 Molekulová hmotnost polymeru.....	21
2.2.3.3 Smáčení substrátu	22
2.2.3.4 Absorpce vzdušné vlhkosti	23
2.2.4 Rezistentní obsah vody v polymerní matici.....	23
2.2.4.1 Charakterizace	23
2.2.4.2 Metody stanovení.....	24
2.3 BOTNÁNÍ	26
2.3.1 Proces botnání	26
2.3.2 Vliv uspořádání polymerní matrice na rychlost botnání	27
II PRAKTICKÁ ČÁST	29
3 PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE POLYMERNÍCH FOLIÍ	30
3.1 POUŽITÉ MATERIÁLY	30
3.2 POUŽITÉ METODY	31
3.2.1 Čištění laboratorních pomůcek	31
3.2.1.1 Čištění skla.....	31
3.2.1.2 Čištění ostatních komponent.....	31
3.2.2 Příprava roztoků polysacharidů.....	31
3.2.2.1 Míchání	32
3.2.2.2 Třepání	32
3.2.2.3 Rozpouštění za přítomnosti teplotního gradientu	32
3.2.2.4 Filtrace	32
3.2.3 Odlévání polymerních folií	33
3.2.3.1 Nosné substráty pro přípravu filmů a jejich úprava.....	33
3.2.3.2 Forma pro odlévání roztoku.....	33
3.2.3.3 Sušení.....	34

3.2.4	Charakterizace folií	35
3.2.4.1	Zpětná projekce.....	35
3.2.4.2	Mapování tloušťky folií	35
3.2.4.3	Příprava vzorků pro tahovou zkoušku	35
3.2.4.4	Tahová zkouška	36
3.2.4.5	Topografické metody	36
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	37
4.1	HYDROXYETHYLCELULÓZA	37
4.1.1	Vliv přítomnosti BM buněk	38
4.1.2	Vliv hmotnosti přidané vody pro botnání folie	40
4.1.3	Vliv obsahu rezistentní vody ve folii	44
4.1.3.1	Sušení v exsikátoru	44
4.2	KYSELINA HYALURONOVÁ	47
4.2.1	Vliv způsobu přípravy roztoku a solidifikace	47
4.2.2	Vliv střední molekulové hmotnosti polymeru.....	51
4.2.3	Vliv koncentrace zásobního roztoku	52
	ZÁVĚR	55
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	56
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	63
	SEZNAM OBRÁZKŮ	65
	SEZNAM TABULEK.....	68

ÚVOD

V posledních letech se stále více rozvíjí aplikace biopolymerů, zejména proteinů a polysacharidů, v různých průmyslových odvětvích. V rámci studia biokompatibilních materiálů využívaných pro medicínu a farmacii proběhl v rámci této práce výzkum vlivu procesních podmínek přípravy polymerních folií z vodných roztoků 2-hydroxyethylcelulózy a hyaluronanu sodného.

Teoretická část práce pojednává o studovaných látkách a jejich vlastnostech. Dále seznamuje se způsoby přípravy samonosných folií a s důležitými procesními parametry, které ovlivňují jejich výsledné vlastnosti. Studované parametry zahrnovaly vliv přítomnosti teplotního gradientu při procesech přípravy polymerní folie, molekulové hmotnosti a typu použitého polymeru s ohledem na absorpci vzdušné vlhkosti z okolní atmosféry. Neméně důležitým faktorem branným v potaz byl vliv povrchových vlastností nosného substrátu použitého pro solidifikaci vodných roztoků polysacharidů.

Praktická část práce se zabývá charakterizací připravených vzorků z pohledů vzhledových, rozměrových a pevnostních. Charakterizace probíhala pořízením fotografií, mapováním tloušťky v jednotlivých místech folie, rozřezáním na jednotlivá zkušební tělíska a nakonec stanovením mechanických vlastností pomocí tahové zkoušky. Na základě získaných tahových křivek byly upravovány procesní parametry pro zlepšení výsledných mechanických vlastností solidifikovaných folií.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 BIOPOLYMERY

Biopolymery jsou polymerní látky produkované živými organismy. Jsou tvořeny monomerními jednotkami spojenými kovalentní vazbou za vzniku makromolekulárních struktur. Dle uspořádání monomeru je lze dělit na polynukleotidy (DNA a RNA), polypeptidy a polysacharidy. [1]

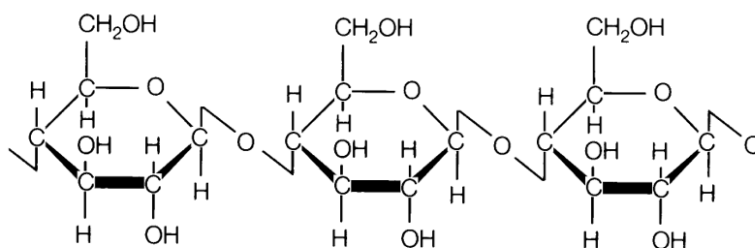
1.1 Polysacharidy

Polysacharidy jsou nejčastějším biopolymerem živých soustav, asi polovina uhlíku organických sloučenin je vázána v molekulách celulózy. Tyto látky tvoří buněčné stěny i mezibuněčnou hmotu, slouží jako energetická zásoba buňky a ve spojení s proteiny jsou součástí řady funkčně důležitých makromolekulárních soustav.

Základem jejich řetězců jsou jednotky monosacharidů, nejčastěji hexosy (D-glukosa, D-galaktosa, apod.), příp. jejich deriváty (glukosamin, uronové kyseliny). Monosacharidy spolu při polykondenzaci reagují za tvorby glykosidické vazby. [1]

1.2 Celulóza a její deriváty

Celulóza je hojně se vyskytující polysacharid, který plní hlavní strukturní roli v buněčných stěnách rostlin. Řetězce jejích makromolekul jsou lineární a sestávají z 10 000–15 000 glukosových monomerních jednotek spojených $\beta(1 \rightarrow 4)$ glykosidickou vazbou. [2, 3]



Obrázek 1: Monomery D-glukosy spojené $\beta(1 \rightarrow 4)$ vazbou. [4]

Čistou celulózu v přírodě nelze najít, vždy se vyskytuje v přítomnosti dalších látek (např. ligninu, hemicelulózy). Její největší zastoupení (asi 95 %) je v bavlněném vláknu.

Makromolekuly celulózy nejčastěji zaujímají konformaci v podobě lineárních řetězců. Její monomery jsou spojeny vazbou pod úhlem 180° , jak je znázorněno na Obrázku 1. Díky tomuto uspořádání je možná reakce volných hydroxylových skupin za vzniku vodíkových

můstků jak uvnitř makromolekuly, tak mezi dalšími řetězci. Následně vzniká uspořádání v podobě vláken, jež mají vynikající mechanické vlastnosti. [3]

Celulóza byla využita pro výrobu prvních syntetických polymerů, jako je nitrocelulóza, acetát celulózy a viskózní vlákna. [5] Dále z ní lze vyrobit např. étery celulózy (ethyl-, methyl-, hydroxypropyl-, hydroxyethylcelulózu, atd.) pomocí hydroxyléteriﬁkace, přičemž můžeme získat deriváty o různém stupni substituce, který poté ovlivňuje jejich fyzikální vlastnosti, a to zejména rozpustnost ve vodě. Tyto deriváty se využívají ve farmaceutickém průmyslu pro produkty orální, intravenózní, intramuskulární či lokální aplikace. [6]

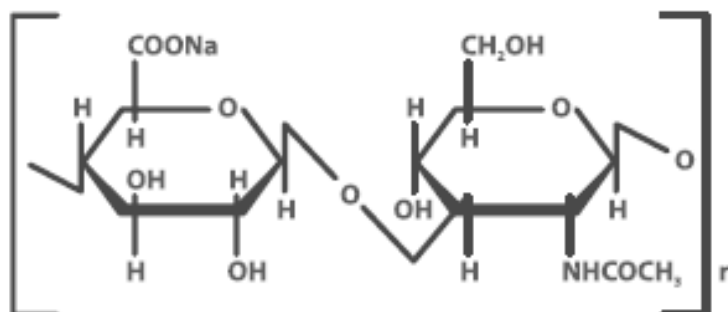
1.2.1 2-hydroxyethylcelulóza

Tento derivát vzniká substitucí celulózy hydroxyethylovými skupinami ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$). V závislosti na molekulové hmotnosti a stupni substituce se vyskytuje v různých třídách viskozity. Některé z nich bývají modifikovány pro zlepšení dispergace ve vodě, zato v organických rozpouštědlech je 2-hydroxyethylcelulóza (HEC) nerozpustná.

V léčivech se využívá jako zahušťující prostředek, zvyšující viskozitu či dočasně pozastavující různé funkce. Je často využívána v medicíně pro lokální aplikace ve formě gelu a v kosmetice, nejčastěji pro zahuštění výrobků. [6]

1.3 Kyselina hyaluronová

Tento polysacharid obsahuje nevětvené řetězce, které se skládají z monomerních jednotek kyseliny D-glukuronové a N-acetylglukosaminu. Často se vyskytuje ve formě hyaluronanu sodného, viz Obrázek 2. [7]



Obrázek 2: Monomerní jednotka hyaluronanu sodného. [7]

Dříve se hyaluronan získával z kohoutích hřebínků, očí tuňáků, atd. Kvůli následným zdravotním problémům a rizikům se od tohoto způsobu upustilo. Nyní se izoluje z buněčných stěn bakterií *Streptococcus zooepidemicus*.

Kyselina hyaluronová se přirozeně vyskytuje v lidském těle, je součástí mezibuněčné hmoty, vaziva, v očním sklivci a zajišťuje hydrataci pokožky. Hojně se uplatňuje v kosmetickém i farmaceutickém průmyslu díky jejímu všestrannému užití.

Její využití je závislé na molekulové hmotnosti. Ve formě oligosacharidů slouží pro detekci nádorových buněk nebo na protirakovinnou léčbu ve formě nanočástic, látkou o velikosti 7–250 kDa se léčí záněty, popáleniny i rakovina. Vysokomolekulární látka o molekulové hmotnosti 250–2200 kDa se užívá v oční chirurgii, k léčbě poraněné chrupavky, šlach, zjizvení tkáně, pro umělé kožní a kostní štěpy, náhrady chrupavek, apod. [7]

2 SOLIDIFIKACE POLYMERNÍCH FOLIÍ

Polymerní folie jsou charakterizovány jako tenké souvislé polymerní výrobky. [8] Charakteristický pro ně je poměr rozměrů, kdy výška folie je daleko menší ve srovnání s plochou výrobku. [9]

Folie mohou tvořit téměř všechny polymery: polyethylen, polypropylen, polyestery, polyvinylchlorid, polyamid i biopolymery. Většinou jde o termoplasty, které jsou různými způsoby zpracovávány a využívány. [8]

2.1 Metody přípravy polymerních folií z vodných roztoků

Pro zpracování kapalných systémů se využívá řady technologií, které spočívají v prvotním převedení polymeru do stavu o dobré tekutosti (nízké viskozitě). Řetězce polymeru tak musí být prostoupeny molekulami dobrého rozpouštědla. [10] K výrobě folií z vodných roztoků makromolekulárních látek se nejčastěji používají technologie odlévání, spin coating, sprejování, dip-coating, případně natírání.

Po aplikaci kapalného vzorku bývá systém vystaven tepelnému působení, jehož vlivem se rozpouštědlo odpařuje a pevná složka tak vytváří požadovaný film. [11] Pro eliminaci defektů ve vznikající folii je třeba připravené roztoky filtrovat pro odstranění nečistot. [12]

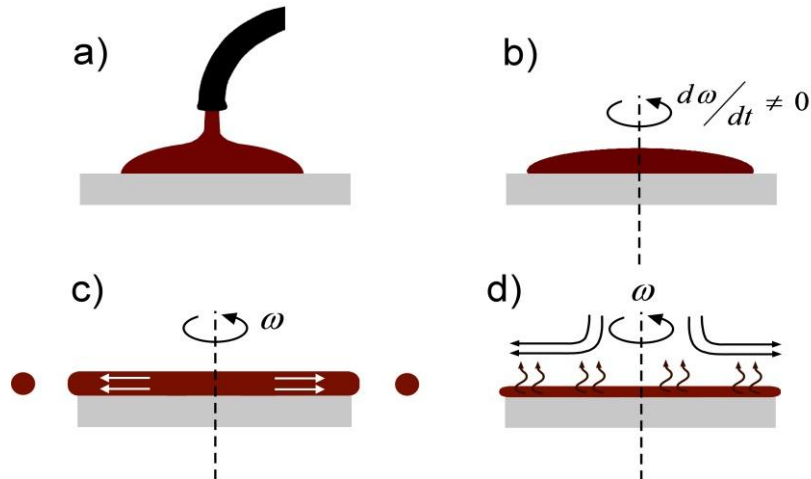
2.1.1 Odlévání

Technologii odlévání lze aplikovat staticky, kdy je roztok nalit přímo do formy, je tedy nejjednodušší metodou. Na kapalnou vrstvu při výrobě působí pouze hydrostatický tlak, gravitační síla a teplota sušení. Dalšími možnostmi výroby je rotační či odstředivé lití. [10]

2.1.2 Spin coating

Technologie spin coating je relativně jednoduchá, stejně jako odlévání. Princip spočívá v nanesení malého objemu daného materiálu na střed vodorovně uchyceného substrátu. Rotací substrátu na materiál působí odstředivé síly, a tudíž se rovnoměrně rozprostře po povrchu za tvorby tenkého filmu. Po vzniku jednolitě vrstvy kapaliny se produkt za stálé rotace vysuší. Celý postup je zakreslen na Obrázku 3.

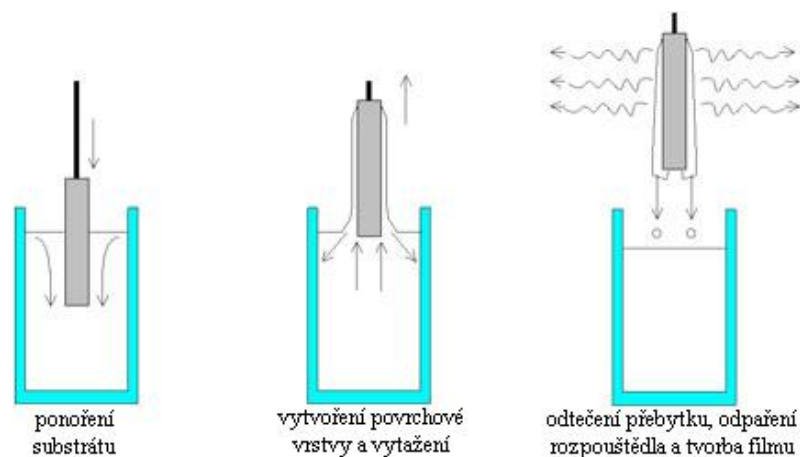
Spin coatingem lze připravit filmy i o tloušťce menší než 10 nm v závislosti na mnoha parametrech. Dle počátečního způsobu uložení materiálu se technologie dělí na statickou a dynamickou, která uvažuje nanášení na rotující substrát. [13]



Obrázek 3: Proces spin-coatingu: a) nanesení malého objemu na substrát, b) akcelerace, c) rozprostření na povrchu, d) sušení produktu. [14]

2.1.3 Dip-coating

Film nanesený na substrát lze připravit metodou dip-coating. Spočívá v ponoření substrátu do nádoby obsahující polymerní roztok, přičemž je třeba postupovat velmi přesně definovanou konstantní rychlostí, bez otřesů při ponoru, za konstantní teploty i atmosférických podmínek. Následuje fáze, kdy substrát zůstává ponořen bez jakéhokoliv pohybu, aby se na něj mohl navázat daný polymer z roztoku. Dále je opět konstantní rychlostí vytažen z roztoku tak, aby se zamezilo vibracím. Ze substrátu pak přebytečný obsah roztoku odteče a film se na něm fixuje vysušením. Celý proces je znázorněn na Obrázku 4. [15]



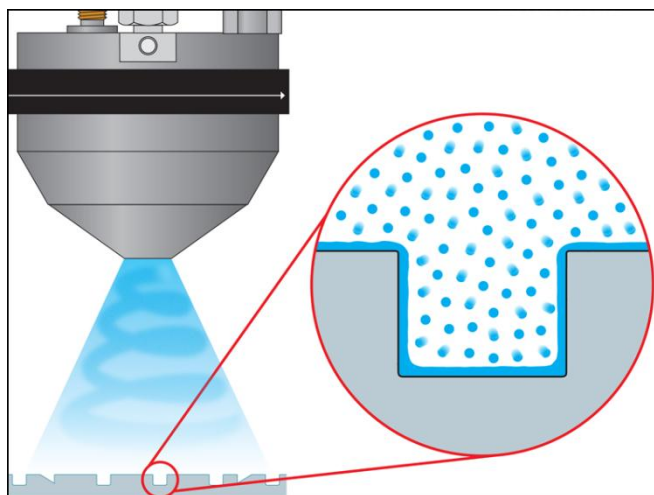
Obrázek 4: Průběh procesu tvorby filmu metodou dip-coating. [15]

Tloušťka naneseného povrchu je dána rychlostí vnoření, kdy platí, že při vyšší rychlosti se tvoří tenčí vrstva. Dále závisí na obsahu pevné látky v roztoku a na jeho viskozitě.

Dip-coatingu se užívá pro antireflexní úpravu oken, tvorbu optických filtrů, v optice dále pro povrchovou úpravu žárovek, atd. [15]

2.1.4 Sprejování

Sprejování vzorku, tzv. spray-coating, probíhá opět na povrchu substrátu. Lze jej užít jako součást spin coatingu či při statické výrobě. [16] Proces je rovněž založen na nanesení vzorku na substrát a následném zahřátí, při němž se odpaří rozpouštědlo a tím je vytvořen tenký film. Aplikace je znázorněna na Obrázku 5.



Obrázek 5: Nástřik materiálu na substrát. Detail rovnoměrného rozptření filmu na povrchu substrátu. [17]

Výše popsané metody se zabývají přípravou tenkých filmů. Dané metodiky lze využít i pro tvorbu samonosných polymerních folií („tlustých filmů“) na základě použití vhodného substrátu s povrchovou energií umožňující smáčení roztokem. Díky tomu je pak možné získat folii mechanickým oddělením od podkladu.

2.2 Procesní parametry výroby folií mající vliv na výsledné vlastnosti

Téměř všechny potřebné vlastnosti výrobku silně závisí na kvalitě a integritě tenké vrstvy, jež mimo jiné souvisí s chemickými vlastnostmi polymeru, proměnnými formování filmu, teplotou skelného přechodu vrstvy či s povrchovou charakteristikou substrátu. Zásadní vliv má dále teplota solidifikace, teplotní gradient, typ rozpouštědla, rychlost jeho odpařování a další. [18]

2.2.1 Teplota

Procesní teplota bývá volena jak podle druhu rozpouštědla, tak dle druhu pevné fáze. Může být nastavena v rozmezí teplot v trojném a kritickém bodě rozpouštědla. [11] Trojný bod je definován jako hodnota tlaku a teploty, kdy se kapalina nachází v pevném, kapalném a plynném skupenství zároveň. Hodnota teploty vody v tomto bodě odpovídá 0,01 °C. V kritickém bodě mizí rozdíl mezi kapalným a plynným skupenstvím látky. Kritická teplota vody má hodnotu 374 °C. [19]

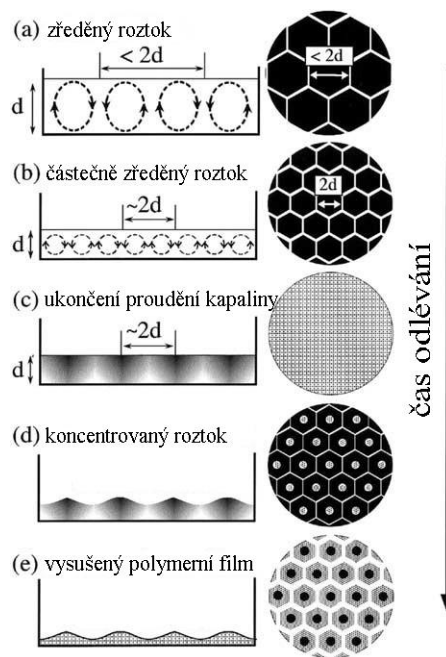
Zejména biologicky aktivní látky jsou vysoce citlivé na působení tepla. [11] Proto je důležitý výběr hodnot použitých teplot na základě znalosti hodnoty, při níž polymer degraduje. Pro výše zmíněné deriváty celulózy je například tato hodnota v okolí 200 °C, ovšem jejich roztoky jsou nejstabilnější okolo 60 °C, takže pro různé operace s nimi by neměla být volena vyšší teplota. [20] Problém výběru teploty pro solidifikaci systémů vodných roztoků 2-hydroxyethylcelulózy byl diskutován v disertační práci Ing. Antonína Minaříka, Ph.D. [21] Molekuly výše zmíněné kyseliny hyaluronové jsou tepelně citlivější než HEC. HA degraduje při delším působení teploty okolo 90 °C [22], stabilní chování pak vykazuje pod 80 °C [23].

2.2.2 Teplotní gradient

Problematika proudění kapaliny vyvolaného teplotním gradientem je rozsáhle zkoumána s ohledem na studium tenkých kapalných systémů a tvorbu samoorganizovaných struktur. Prvním, kdo teoreticky charakterizoval hydrodynamiku tenké kapalně vrstvy, byl Marangoni. Dle něj dochází ke vzniku konvektivního proudění z důvodu rozdílných hodnot povrchového napětí v jednotlivých částech roztoku. [24, 25] Jeho teorii experimentálně dokázal Bénard. [26] Při pokusech studoval kapalně vrstvy ohřívané ze spodní strany. Při ohřevu pozoroval vznik proudění [27-29], jež nastává za dostatečně velkého poklesu teploty, tedy při dostatečně velkém teplotním gradientu. [30] K tomu dochází až po delší době ohřívání, kdy Bénard indikoval valivý pohyb kapaliny a přítomnost polygonálních mozaikových struktur. Dochází ke vzniku tzv. Bénard-Marangoniho (BM) buněk nepravidelného tvaru, s postupem času ohřevu se formují do téměř dokonalé řady pravidelných šestiúhelníků. Na povrchu je vytvořeno specifické vzorování v závislosti na rozložení hmoty na okrajích a uvnitř BM buněk (viz Obrázek 6). [27-29] Bénardovy experimenty popsal svou teorií Rayleigh, objasnil však vznik proudění z důvodu rozdílné vztlakové síly v jednotlivých mís-

tech povrchu kapaliny. [31] Podle Nielda dochází při zahřívání vrstev s volným povrchem ke vzniku proudění vlivem jak vztahové síly, tak povrchového napětí. [32]

Při ohřevu kapalně vrstvy ze spodní strany dochází k odpařování rozpouštědla na povrchu kapaliny, při čemž je spotřebováno latentní teplo na fázovou přeměnu. Tím se povrch kapaliny ochlazuje a vytváří se tak teplotní gradient. Jeho vlivem dochází k proudění kapaliny znázorněnému šipkami na Obrázku 6(a). Po odpaření části rozpouštědla se zvyšuje koncentrace roztoku polymeru, tím i jeho viskozita, viz Obrázek 6(b). Z hlediska porovnání hustoty polymerních řetězců a rozpouštědla lze očekávat větší množství polymeru u spodní části. Horní část se dále odpařuje, dokud systém nedospěje do stavu (c) na Obrázku 6. Koncentrace roztoku se ustaluje a proudění ustává. Následně dochází pouze k formování povrchu kapaliny zvrásněním, kdy je při nejvyšší koncentraci roztoku získána oblast konkávní a naopak při nejnižší koncentraci je oblast konvexní, viz Obrázek 6(d). Na posledním Obrázku 6(e) lze vidět vysušený film s typickým zvrásněním. [33]



Obrázek 6: Boční a svrchní pohled na vývoj struktur odlévané kapalně vrstvy. [33]

Na Obrázku 6 je také zaznamenán vývoj Bénard-Marangoniho (BM) buněk ze svrchního pohledu na Petriho misku. V části (a) pozorujeme vznik konvekce ve formě hexagonálních buněk. Po odpaření části rozpouštědla, viz Obrázek 6(b), se vrstva kapaliny zmenší, tudíž dojde i ke zmenšení velikosti buněk. Poté, co je ustavena konvekce, jak je znázorněno na

Obrázku 6(c), již v roztoku nejsou žádné buňky patrné, dokud se nezačne povrchová vrstva tvarovat a znovu vytvářet buňky na základě rozdílných koncentrací v místech filmu. V pohledech shora je bíle zakreslena vyšší vrstva filmu, šedě střední a černě nejnižší vrstva. [33]

Fixace Bénard-Marangoniho buněk v polymerním filmu ovlivňuje jeho mechanické vlastnosti, jelikož ty jsou do velké míry dány izotropií rozložení materiálu v objemu a na povrchu. Vytvořené povrchové zvrásnění má značný vliv na generaci materiálových poruch v podobě trhlin. Mezi vytvořenými strukturami je slabá hranice, na níž vzniká napětí, tudíž má materiál tendenci ke vzniku trhlin právě na okrajích daných útvarů. [34] Mechanické chování filmu je tedy silně závislé na jeho mikrostruktuře a chemickém uspořádání materiálu. [35]

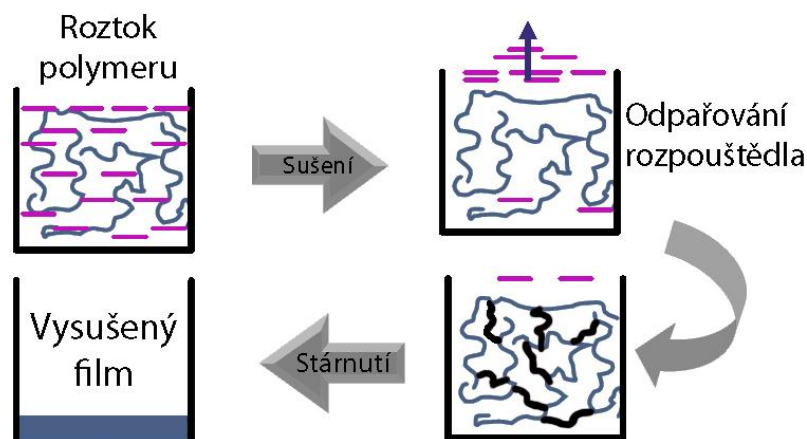
Při zvýšené drsnosti povrchu vrstvy lze rovněž zaznamenat zhoršení optických vlastností. Se zvyšující se drsností dochází v materiálu ke změně rozptylu světla. [36]

V případě HEC i kyseliny hyaluronové je nutné uvažovat vliv přítomnosti plastifikující vody ve vytvořené folii. Tu však z materiálu nelze zcela izolovat. Její obsah je dán výskytem mikrokrytalických struktur ve filmu, ve kterých jsou makromolekuly spojeny vodíkovými můstky. [37] V případě většího obsahu vody dochází k porušení sekundárních vazeb stabilizujících řetězce. Hydrofilní skupiny jsou obklopeny molekulami vody a dochází ke snížení pevnosti folie, jak bude diskutováno dále.

2.2.3 Vlastnosti roztoku

2.2.3.1 Typ polymeru

Formování filmu závisí na tom, z jakého typu polymeru je připravován. Průběh solidifikace termoplastu je znázorněn na Obrázku 7, přičemž vlevo nahoře lze vidět modrošedé polymerní řetězce v rozpouštědle (fialové), sušením dochází k odpařování rozpouštědla, viz obrázek vpravo nahoře. Po částečném odpaření může dojít k síťování a vzájemnému propojení řetězců sekundárními vazbami, namalovány černě na části vpravo dole. S časem polymerní film stárne, takže dochází ke zmenšování vrstvy za vytvoření kompaktní struktury, viz poslední část Obrázku 7. [18]



Obrázek 7: Solidifikace odlévaného roztoku termoplastu. [18]

Při sušení vodné latexové disperze vzniká film ve třech fázích. Jako první probíhá odpařování vody, následně dochází k deformaci částic latexu, čímž vzniká v jisté míře kontinuální vrstva, a následně dochází ke spojení částic vnitřní difúzí. Všechny tyto fáze jsou značně ovlivněny teplotou. Aby byla vytvořena kontinuální vrstva, teplota solidifikace musí být volena vyšší než teplota skelného přechodu polymerních latexových částic.

V případě, že vytváříme produkt z termosetu, jsou jeho mechanické vlastnosti závislé na teplotě skelného přechodu sesíťovaného polymeru a na stupni sesíťování. Na onom stupni závisí také fyzikální vlastnosti, a to permeabilita vody a kyslíku a rezistence vůči chemikáliím a rozpouštědlům. [18]

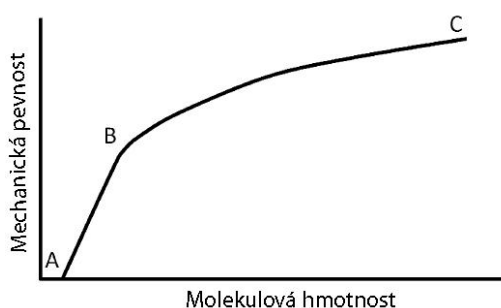
2.2.3.2 Molekulová hmotnost polymeru

Charakteristickou vlastností studovaných makromolekulárních látek je jejich nejednotná distribuce molekulových hmotností. Jejich rozdělení je závislé na způsobu přípravy polymeru. Proto mluvíme o distribuci molekulové hmotnosti $P(M)$ či o průměrné molekulové hmotnosti $\langle M \rangle$.

Střední hodnota molekulových hmotností (M_w) a její distribuce ovlivňuje spoustu fyzikálních vlastností materiálu. Z hlediska mechanických vlastností zahrnují například tuhost, pevnost, viskoelasticitu, houževnatost a viskozitu. [38] Na molekulové hmotnosti a zároveň i teplotě závisí fyzikální charakterizace materiálu, jeho elastické vlastnosti a vrubová pevnost v tahu. [39] Na základě experimentů Nielsena bylo dokázáno, že pod teplotou skelného přechodu roste relativní efekt molekulové hmotnosti na změnu mechanických vlastností, zatímco se mění typ chování z elastického na viskoelastické za působení napětí a následného lomu. [40] Matsuoka poté ověřil vliv molekulové hmotnosti na tvrdost a rá-

zovou houževnatost, která roste se zvyšující se M_w . [41] Vliv molekulové hmotnosti a teploty při testování lomové houževnatosti byl studován Walshem a Termoniem, přičemž zjistili, že je silně závislá na teplotě a distribuci M_w . [42]

Například pro získání dobrých mechanických vlastností konstrukčních materiálů je nutné použití polymeru o molekulové hmotnosti mnohem větší než 10 kDa. Nicméně pro tenké filmy a další speciální aplikace jsou někdy vhodné nižší střeďy molekulových hmotností polymeru nebo oligomeru. Na obrázku 8 je znázorněna závislost mechanické pevnosti na molekulové hmotnosti, kdy jde vidět velký nárůst závislosti z bodu A do bodu B, poté při dalším zvyšování hmotnosti řetězců až do bodu C již nedochází k tak výraznému zlepšení mechanických vlastností. [43]



Obrázek 8: Závislost mechanické pevnosti na molekulové hmotnosti polymeru. [43]

Vysokomolekulární polymery se vyznačují vysokou viskozitou a horší zpracovatelností. Kontrola molekulové hmotnosti a její distribuce slouží často k nastavení fyzikálních vlastností polymerního produktu, případně k jejich zlepšení. [43]

2.2.3.3 Smáčení substrátu

Interakcí jednotlivých látek na rozhraní fází se zabývá povrchová chemie. Pro rozličné kapaliny je snaha dosáhnout co nejlepších smáčecích vlastností modifikací [44], což zahrnuje ošetření povrchu substrátu plazmováním [45] či silanizací [46]. Těmito metodami jsou upraveny chemické vlastnosti povrchu materiálu, a tudíž i kontaktní energie povrchu s kapalinami, plyny a jinými pevnými látkami. Zda bude povrch tekutinou smáčen je dáno především přítomností van der Waalsových interakcí a elektrostatických sil. Právě van der Waalsovy povrchové síly určují způsob, jakým tekutiny smáčí pevný povrch (kompletní či částečné smáčení). [47]

Kapalina může interagovat s dvěma hlavními typy pevného povrchu, a to s nízkoenergetickou a vysokoenergetickou pevnou látkou. Relativní energie pevné látky je spojena s druhem samotného materiálu. Látky jako kovy, skla a keramika obsahují pevné vazby. Na jejich přerušení je třeba velká energie, a tak jsou nazývány jako vysokoenergetické. Většina kapalin vykazuje kompletní smáčení těchto povrchů. Druhým typem pevných látek jsou slabé molekulární krystaly, jež jsou spojeny slabými fyzikálními silami (van der Waalsovy a vodíkové vazby), tudíž stačí malá energie na jejich přerušení, proto jsou nazývány nízkoenergetické. Dle typu kapaliny poté může docházet ke kompletnímu nebo částečnému smáčení. V případě vytváření tenkého filmu nebo folie na nízkoenergetickém povrchu může docházet snadněji ke spontánnímu prasknutí vytvořené polymerní vrstvy. U vysokoenergetických povrchů se tak nestane, dokud není ve vrstvě přítomna porucha. [48, 49]

2.2.3.4 Absorpce vzdušné vlhkosti

V případě, že polymer vystavíme prostředí s vysokou relativní vlhkostí, absorbuje molekuly vody pomocí difúze, což často vyvolává bobtnání látky. [50] Více jsou k absorpci náchylné polymery, které obsahují funkční skupiny umožňující vznik vodíkových můstků, ve srovnání s jejich donory. Díky hydrofilní povaze skupin dochází ke snadnějšímu vytváření hydratačních vrstev v okolí polymeru.

Množství vody absorbované látkou může být stanoveno mnoha metodami, ať už prostým vážením v určitých intervalech, analyzátory permeace a napětí či termogravimetrickou analýzou. [51] Výsledkem měření je pak sorpční izoterma, která slouží ke stanovení obsahu vody a následně k popisu transportu vody polymerním filmem. Difúzí se vyrovnává koncentrační gradient vlhkosti v materiálu do okamžiku, kdy bude v určitém množství obsažena v celém objemu rovnoměrně. [52] Obsažená vlhkost pak má vliv především na mechanické vlastnosti (viz kapitola 2.2.2).

2.2.4 Rezistentní obsah vody v polymerní matici

2.2.4.1 Charakterizace

V případě solidifikace vodných roztoků lze předpokládat, že není odstraněna veškerá voda, ale část molekul je uvězněna mezi polymerními řetězci při formaci polymerního filmu. Dobré rozpouštědlo na polymer vždy působí jako plastifikátor, neboli změkčovadlo. Může totiž docházet ke zvýšení mezimolekulárního prostoru nebo vyloučeného objemu, případně

způsobit oslabení či přetržení vazeb mezi řetězci. Plastifikace polymeru vodou snižuje jeho teplotu skelného přechodu (T_g), takže se mění materiálové vlastnosti (buď výhodným, nebo naopak nežádoucím způsobem), zpracování a stabilita látky. Účinek vody jako změkčovadla syntetického polymeru je zapříčiněn její nízkou molekulovou hmotností. [53]

Jestliže polymer vytváří mezi řetězci vodíkové vazby, může je přítomná voda narušit a namísto nich vytvořit slabší vazby mezi molekulou vody a řetězcem. To poté vede ke zvýšení mobility molekul a tím k ještě většímu snížení T_g . Při teplotě vyšší než T_g má efekt plastifikace vliv na viskoelastické, termomechanické a elektrické vlastnosti a propustnost pro plyny. [53]

Obsah a stav vody v hydrofilním polymeru udává cenné informace o jeho schopnostech absorpce, difúze a propustnosti. [54] Na základě chování při fázové přeměně a pohyblivosti řetězců [55, 56] lze vodu rozdělit na nemrznoucí, mrznoucí vázanou a volnou. Nemrznoucí vázaná voda je pevně spojena s polymerní matricí, její přítomnost se při fázové přeměně neprojeví. Naopak mrznoucí vázaná voda není na polymer připojena tak pevně a zapříčiňuje tak posun teplot tání a krystalizace. Volná voda uvnitř polymerní matrice vykazuje podobné tepelné chování jako samotná kapalina o velkém objemu. [54] Překvapivě však neplastifikuje daný materiál. [57]

V přítomnosti vody v polymerním výrobku může dojít i k reorganizaci konformací polymerních řetězců vedoucí k agregaci hydrofobních částí a segregaci na nanoúrovni. [58] Druh obsažené vody má důležitý vliv na změny chování tepelně namáhaných polymerních systémů. [57]

2.2.4.2 Metody stanovení

Pro studium účinků vody na chování farmaceutických přípravků lze užít jednak metody stanovující kvantitativní množství obsažené vody, a jednak metod pro stanovení druhu vody, což zahrnuje stanovení plastifikační (tedy mrznoucí vázanou a volnou) a neplastifikační vody. Již po mnoho let se využívá sušáren, diferenciální skenovací kalorimetrie či termogravimetrické analýzy. [57] Výběr metody ovšem závisí na povaze daných látek [59-65], druh přítomné vody a vlastnosti samotného polymeru mohou výrazně ovlivnit interpretaci měření [66].

Jednou z nejběžnějších metod pro kvantitativní určení obsahu vody v pevné látce je měření úbytku hmotnosti v průběhu sušení. [57] Nevýhodou však je potřeba velkého vzorku a

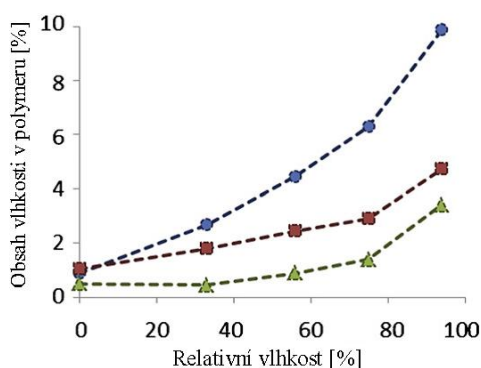
možnost stanovení většího objemu vody, než ve skutečnosti polymer obsahuje, z důvodu přítomnosti jiných těkavých složek. [67] Naopak je možné stanovit i nižší obsah vody, než jaký je skutečně přítomen v polymeru. Pokud je tato voda pevně vázaná, tak se během teplotního namáhání ve výsledcích neprojeví. [68]

Další možnou metodou je termogravimetrická analýza (TGA), kdy se užívá velmi citlivých vah za použití malých vzorků. Dle nastavení programu lze získat informaci o druhu vázané vody. [69]

Diferenciální skenovací kalorimetrie rovněž vyžaduje pouze malý vzorek. Pomocí této metody získáme teplotní křivky krystalizace a tání, z nichž můžeme odhadnout teplotu skelného přechodu polymeru a hmotnost přítomné vody. [57]

V neposlední řadě lze přítomnost vody stanovit titrací, např. Karl-Fischerovou metodou. [67] Při měření je třeba zcela rozpustit polymer, aby byla uvolněna veškerá voda a mohla tak reagovat. [57] Tato metoda však nerozlišuje všechny typy přítomné vody a není příliš vhodná pro polymery solidifikované z vodných roztoků.

Na základě znalostí uvedených metod a chování polymerních systémů dle přítomnosti vody je zřejmé, že každá metoda poskytuje rozdílné výsledky experimentů. Je proto vhodné stanovit množství a druh vody metodami komplementárními. Na Obrázku 9 můžeme vidět porovnání stanovení obsahu vody jednotlivými metodami, přičemž pomocí titrace bylo zjištěno větší množství, než u termogravimetrické analýzy a diferenciální kalorimetrie. Všechna měření však ukazují vzrůstající závislost obsažené vody na relativní vlhkosti okolí. [57]



Obrázek 9: Závislost vody obsažené v polymeru na relativní vlhkosti, měřeno pomocí Karl-Fischerovy titrace (●), TGA (■) a DSC (▲). [57]

2.3 Botnání

2.3.1 Proces botnání

Molekuly lineárních polysacharidů (tj. zmíněné 2-hydroxyethylcelulóza a kyselina hyaluronová) se vyznačují amorfním uspořádáním polymerních řetězců stabilizovaných intermolekulárními i intramolekulárními vodíkovými můstky. Spousta těchto vazeb nemá energeticky výhodné uspořádání, a tak mohou ochotně podléhat hydrataci. V případě, že je polysacharid perfektně vysušený, má malou, ale velmi silnou afinitu k vodě. Za normální vlhkosti pak obsahuje 8–10 % molekul vody, jež byla hydratována právě do intra- nebo intermolekulárních vodíkových vazeb. [70]

U lineárních polymerů dochází před rozpuštěním k jevu zvanému botnání. Znamená to, že molekula absorbuje velké množství rozpouštědla, a rychle zvětšuje svůj objem. [71] Jestliže je rozpustný polysacharid umístěn do vodného prostředí, molekuly vody hojně pronikají do amorfních oblastí a váží se na dostupné polární funkční skupiny polymeru, přičemž mezi sebou soutěží o obsazení daného místa a snižují tak počet jiných vazeb. [70] Proces botnání probíhá na základě různé rychlosti difúze molekul rozpouštědla do makromolekul polymeru, oproti tomu difúze dlouhých molekul polymeru do rozpouštědla probíhá velmi pomalu. Díky délce a ohebnosti svých řetězců si polymery udržují původní uspořádání molekul po dlouhou dobu a i po pohlcení značného množství rozpouštědla si zachovávají jistou soudržnost. V okamžiku dostatečného oddálení řetězců od sebe, ustává jejich soudržnost a dochází k přechodu z botnání až k úplnému rozpuštění. [71] Roztok polymeru tímto při rozpouštění přechází přes gelový stav, který se obecně vyskytuje při solvataci všech polysacharidů. Segmenty polymerních řetězců se stávají plně solvatovanými a tím dochází k přetržení stále více mezimolekulárních vazeb, které jsou okamžitě hydratovány. Po určité době zbývá menší část řetězců, která není rozpuštěna. U rozpustných polymerů dochází k další hydrataci gelové struktury až do stavu, kdy jsou makromolekuly zcela obklopeny molekulami vody a systém je tak dispergovaný. [70]

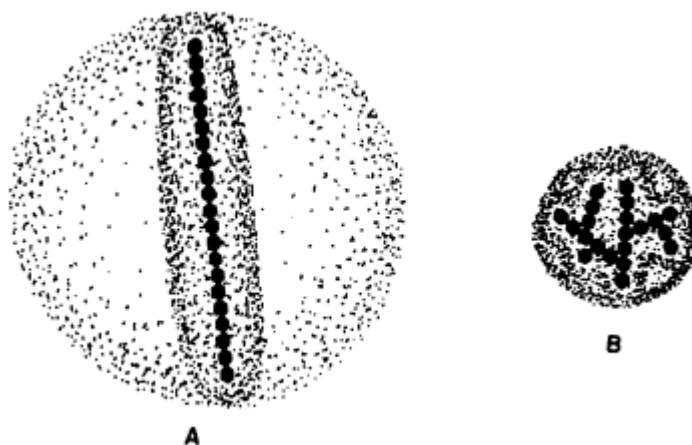
Je známa také spousta polysacharidů, které nehydratují přes přechodný gelový stav, ale jejich molekuly nejsou zcela dispergovány. Polymery tak tvoří gely, jejichž fyzikální vlastnosti závisí na míře zůstávajících, tzn. hydratací neporušených, mezimolekulárních vazeb. [71]

Na základě vlastností polymerů i fyzikálních podmínek je rozlišeno botnání omezené a neomezené. Rozhodujícími faktory jsou pevnost vazeb mezi řetězci polymeru, afinita látky k rozpouštědлу, struktura polymerního gelu, z fyzikálních podmínek pak teplota, botnací tlak a přítomnost rozpuštěných látek. Tytéž látky pak mohou botnat jak omezeně, tak i neomezeně, je to dáno právě změnou fyzikálních podmínek. [72]

2.3.2 Vliv uspořádání polymerní matrice na rychlost botnání

V případě neutrálních molekul jsou značné rozdíly mezi rozpouštěním lineárních a větve-
ných polysacharidů a zároveň se liší vliv těchto typů na viskozitu roztoku. Jestliže je roz-
pustný polysacharid v pevném stavu umístěn do vody, začnou pronikat její molekuly do
polymeru za vytvoření gelového stavu, případně může dojít k úplnému rozpouštění.

Rychleji a snadněji tento proces probíhá u molekul s rozvětvenými řetězci, lineární mole-
kuly jsou solvatovány vodou pomaleji, v některých případech se vůbec nerozpouštějí. Roz-
toky polymerů mající lineární a rozvětvené molekuly se budou lišit svou viskozitou i při
stejných koncentracích a molekulových hmotnostech řetězců. Roztoky obou molekul
budou ale nakonec adekvátně hydratovány na roztok. Vyšší viskozita roztoků polysachari-
dů s lineárními řetězci je v určitém rozsahu koncentrací zapříčiněna větším vyloučeným
objemem molekuly, viz Obrázek 10. [70]



Obrázek 10: Vyloučený objem a) lineární, b) rozvětvené makromoleku-
ly. Řetězec znázorněn černě, vyloučený objem menšími tečkami. [70]

Lineární molekuly interferují s dalšími makromolekulami i jinými komponenty roztoku
efektivněji než rozvětvené molekuly, které se sráží s daleko menší pravděpodobností kvůli

své konformaci. Pokud ale dojde k náhodné srážce částí rozvětvených molekul, může dojít k jejich zapletení a vytváří se struktura gelu. V tomto ohledu jsou lineární molekuly méně stabilní, protože ke spontánním srážkám dochází častěji. Při sušení roztoku polysacharidu rozvětvené řetězce neasociují za vzniku silné intermolekulární struktury, po znovupřidání vody do vysušené vrstvy se polymer následně rozpustí a za rychlého měknutí se znovu uspořádá do lepkavé vrstvy.

Filmy solidifikované z polymerů s velmi větvenými řetězci jsou křehké, tím pádem nemají využití pro přípravu samonosných folií, kdežto polymery tvořené lineárními řetězci mohou být pro aplikace lépe použitelné. [70]

Rozpustnost je dále závislá na molekulové hmotnosti polymerních řetězců. Makromolekuly se rozpouštějí velmi odlišně od nízkomolekulárních látek. Vliv M_w na rozpouštění se začíná projevovat, jakmile hmotnost řetězců přesáhne hmotnost tzv. termodynamických segmentů. Takovýto segment je definován jako ekvivalentní molekula, která má vlastnosti shodné s ideálně se chovající amorfni ohebnou makromolekulou. [71]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE POLYMERNÍCH FOLIÍ

V rámci zadané práce byly připravovány polymerní filmy ze zředěných roztoků polysacharidů. Vodné roztoky byly rozpouštěny za přesně definovaných podmínek bez a za přítomnosti teplotního gradientu působícího na polymerní systém. Po odlití do formy byly roztoky solidifikovány do podoby samonosných folií v laboratorní sušárně bez nucené cirkulace vzduchu nebo za využití Mikrokondenzačního sušícího systému [21]. Opět bez a za přítomnosti teplotního gradientu vyvolávajícího samoorganizované proudění kapaliny a z toho plynoucí změnu rozložení materiálu v polymerní folii.

Charakterizace takto připravených folií spočívala v jejich zobrazování pomocí zpětné projekce, zdůrazňující pozůstávající zvrásnění polymerních filmů v podobě Bénard-Marangoniho buněk. Následně probíhalo mapování tloušťky filmu určující rozložení hmoty přes plochu folie. Poté byla folie vážena pro určení zbytkové vlhkosti v kondicionovaných zkušebních těliscích určených pro tahovou zkoušku.

Cílem práce bylo pochopit vliv rozdílných procesních parametrů přípravy polymerních roztoků a polymerních folií na změnu jejich mechanických vlastností (pevnost v tahu, tužnost).

3.1 Použité materiály

Pro přípravu polymerních roztoků a filmů byly zvoleny dva typy polysacharidů, konkrétně 2-hydroxyethylcelulóza (2-HEC) a kyselina hyaluronová, respektive její sodná sůl (HA). Použitý derivát celulózy (2-HEC) měl střední molekulovou hmotnost $M_w = 90\,000$ Da a byl zakoupen od společnosti Sigma-Aldrich. Druhým testovaným polymerním systémem byl hyaluronan sodný (HA) o dvou rozdílných středech molekulových hmotností, oba ve farmaceutické čistotě dodané od společnosti Contipro a.s. První vzorek HA se střední $M_w = 216$ kDa a úzkou polydisperzitou. Druhý vzorek HA o vyšší střední $M_w = 250$ – 450 kDa s širší polydisperzitou.

Pro všechny experimenty byla používána ultračistá voda s odporem $18,2$ M Ω .cm připravená pomocí reverzní osmózy na zařízení Direct-Q.

Ostatní použité chemické látky byly zakoupeny v p.a. čistotě od společnosti Sigma-Aldrich.

3.2 Použité metody

3.2.1 Čištění laboratorních pomůcek

Reprodukovatelnost experimentálních výsledků je velmi citlivá na přítomnost nečistot z použitých zařízení a nádob (skla, forem, atd.), zejména pak na přítomnost tenzidů z předešlých kroků čištění. Z toho důvodu bylo nezbytné dodržovat standardní postupy čištění veškerých použitých nádob a forem vycházející z kontrolních měření a experimentálních zkušeností.

3.2.1.1 Čištění skla

Čištění laboratorního skla probíhalo v několika lázních obsahujících kyselinu sírovou, vodu, kyselinu chlorovodíkovou, vodu a lázeň tvořenou vodným roztokem peroxidu vodíku. V každé lázni bylo sklo uloženo po dobu 20 minut. Kvůli těkavosti a korozivnímu charakteru použitých chemikálií byly lázně umístěny v digestoři. V závěrečném kroku čištění bylo sklo opláchnuto deionizovanou vodou, acetonem, opět deionizovanou vodou a naposledy ethanolem. Poté bylo vloženo do sušárny značky Memmert vyhřáté na 120 °C, v níž probíhala 20 minut sterilizace a sušení. Takto připravené sklo bylo bezprostředně používáno či vhodně uchováno pro zabránění kontaminace bakteriemi či nečistotami z okolí.

3.2.1.2 Čištění ostatních komponent

Laboratorní pomůcky, kromě skla, tj. polymerní víčka skleněných lahví, formy, míchadla, organická skla či různé kovové nástroje, byly čištěny s ohledem na jejich chemickou a fyzikální odolnost.

Pro čištění těchto komponent byla použita především voda, ethanol, peroxid vodíku a sušárna nastavená na teplotu odpovídající jejich tepelné stálosti.

3.2.2 Příprava roztoků polysacharidů

Na základě zadání byly připraveny vodné roztoky o různých hmotnostních podílech polymeru. Rozpouštění probíhalo za rozdílných procesních parametrů (teplota, teplotní gradient) a metod, diskutovaných níže. Po rozpouštění byly roztoky uchovávány při teplotách 5–10 °C po dobu maximálně 4 dnů.

3.2.2.1 Míchání

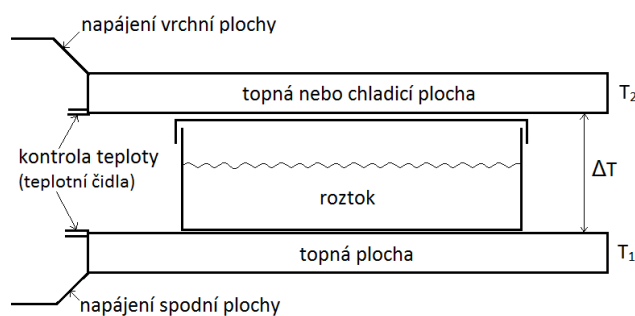
Roztoky 2-hydroxyethylcelulózy byly připravovány v ohřivaných vodných lázních umístěných na magnetických míchačkách po dobu 3 hodin při nastavené teplotě 50 °C.

3.2.2.2 Třepání

Vodné roztoky kyseliny hyaluronové, resp. hyaluronanu sodného (HA) byly připravovány pomocí horizontálně oscilující třepačky pracující při laboratorní teplotě (24 ± 1) °C po dobu 17 hodin.

3.2.2.3 Rozpouštění za přítomnosti teplotního gradientu

Třetím způsobem přípravy polymerního roztoku bylo rozpouštění za použití teplotního gradientu. Teplotní gradient v rozsahu 5–30 °C byl generován speciálně zkonstruovaným zařízením umožňujícím přesnou kontrolu teploty a teplotního spádu mezi horní a spodní topnou/chladicí plochou vykazující specifické rozložení teploty. Kontrola nastavené teploty v průběhu procesu rozpouštění probíhala pomocí počítačového programu po dobu 10–20 hodin. Zařízení bylo izolováno od okolních vibrací a rušivých oscilací pomocí anti-vibračního podstavce a samostatně umístěného ventilačního systému. Toto zařízení bylo vyvinuto v rámci spolupráce mezi Ústavem fyziky a materiálového inženýrství, Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně a firmou Contipro a.s.



Obrázek 11: Schéma zařízení pro generaci a udržování teplotních gradientů.

3.2.2.4 Filtrace

Připravený roztok hydroxyethylcelulózy byl ihned po rozpuštění filtrován přes skleněné frity za použití sníženého tlaku vyvolávaného membránovou vývěvou. Pro tyto účely byly použity frity o různé pórovitosti, a to S1 (90–160 μm) a následně S2 (40–90 μm).

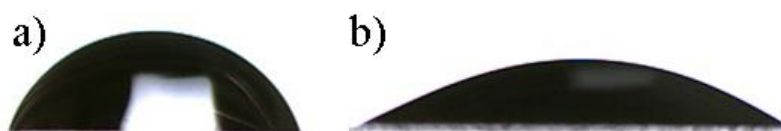
Roztok HA byl filtrován přes teflonový mikrofiltr o velikosti póru 1,0 μm.

3.2.3 Odlévání polymerních folií

3.2.3.1 Nosné substráty pro přípravu filmů a jejich úprava

Pro odlévání filmů z 2-hydroxyethylcelulózy byly použity skleněné substráty. Roztoky HA byly odlévány na polymethylmetakrylátové substráty. Z důvodu zvýšení smáčivosti a adheze hyaluronanu sodného k PMMA jej bylo nezbytné plazmaticky upravovat. Pro tyto účely byl použit plazmatický reaktor značky FEMTO SRS od společnosti Diener electronic. Plazmatická úprava probíhala v atmosféře vzduchu pro dobu 30 s nastaveným výkonem reaktoru na 100 W.

Změny povrchové aktivity PMMA před plazmatickým ošetřením a po něm byly kontrolovány pomocí měření kontaktních úhlů smáčení metodou sedící kapky. Na Obrázku 12 je uveden příklad změn tvaru kapky vody na upraveném a neupraveném povrchu PMMA.

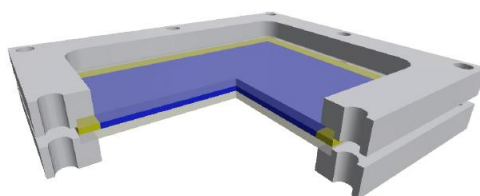


Obrázek 12: Srovnání tvarů kapek vody na PMMA a) bez plazmatické úpravy a b) s plazmatickou úpravou.

3.2.3.2 Forma pro odlévání roztoku

Pro odlévání a solidifikaci polymerních folií na upravených a neupravených substrátech (viz předešlá podkapitola) byla navržena a vyrobena speciální forma zobrazena na Obrázku 13.

Ve spodní části této formy je vytvořen výřez pro umístění skla, na které je dále vloženo silikonové těsnění a horní část formy s následným spojením pomocí šroubů.



Obrázek 13: Řez formou používanou pro odlévání polymerních folií

Vyvažování nosné plochy substrátu pro odlévání polymerní folie probíhalo za použití přesných ocelových kvádrů.

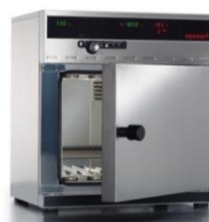
3.2.3.3 Sušení

Pro solidifikaci (sušení) polymerních roztoků byly použity dvě zařízení pracující na rozdílném principu. Prvním zařízením byl speciální sušicí systém MCDS (tedy Micro Condensation Drying System) vytvořený v rámci disertační práce Ing. Antonína Minaříka, Ph.D. Jedním z jeho hlavních účelů byla možnost sušení v bezprašném prostředí a precizní kontrola podmínek sušení, mezi které patří teplota, teplotní gradient, rychlost sušení a antivibrační uložení hlavních částí zařízení. Funkce tohoto přístroje je založena na principu kondenzační sušárny, takže se vzduch nejen ohřívá, ale dochází i ke snížení jeho vlhkosti, což umožňuje rychlejší sušení. Díky rozdělení sušárny do osmi podjednotek lze zajistit vysokou reprodukovatelnost experimentu. Tato reprodukovatelnost je dána možností současného vytváření několika folií za rozdílných podmínek z jednoho roztoku v daném čase. [21]



Obrázek 14: Zařízení MCDS [21]

Druhým používaným zařízením byla laboratorní sušárna značky Memmert (viz Obrázek 15), která umožňuje pouze kontrolu nastavené teploty. Byl zvolen typ sušárny bez nucené cirkulace vzduchu, aby se minimalizovala možnost kontaminace roztoku, resp. folie, prachovými částicemi.



Obrázek 15: Sušárna Memmert [73]

3.2.4 Charakterizace folií

3.2.4.1 Zpětná projekce

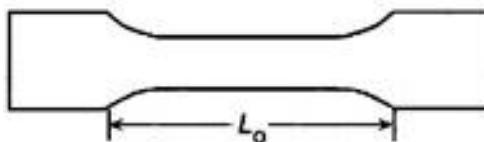
Za použití zpětného projektoru značky 3M byl promítnut a zvětšen obraz srovnávaných polymerních folií. Záznam obrazu probíhal pomocí digitálního fotoaparátu značky Canon s následným zpracováním z hlediska jasu a kontrastu v sw. Adobe Photoshop CS7. Tímto způsobem pořízené fotografie pak sloužily k porovnání jednotlivých filmů z hlediska přítomnosti Bénard-Marangoniho buněk, rozložení jejich rozhraní, velikosti a množství.

3.2.4.2 Mapování tloušťky folií

K měření tloušťky folie přes její plochu byl použit digitální úchylkoměr Mitutoyo s přesností měření 2,5 μm , který byl připevněn na stojánek pro úchylkoměry z kalené oceli. [74]

3.2.4.3 Příprava vzorků pro tahovou zkoušku

Film byl po provedení předchozích charakterizací rozřezán pomocí skalpelu na vzorky o požadovaném tvaru (viz Obrázek 16) a použit pro mechanickou zkoušku tahem.



Obrázek 16: Použitý tvar zkušební vzorku pro tahovou zkoušku. [75]

Vzhledem ke skutečnosti, že se jedná o hydrofilní materiály, bylo nezbytné brát v potaz možnost absorpce vzdušné vlhkosti ve všech krocích manipulace se zkušebními vzorky. Z toho důvodu byl optimalizován postup přípravy a kondicionace zkušebních tělísek před vlastní tahovou zkouškou. Vzorky byly vloženy do exsikátoru se silikagelem a ve stanovených časových intervalech váženy až do okamžiku ustálení neměnné hodnoty zbytkové vlhkosti. Z důvodu nezbytnosti dlouhého kondicionování zkušebních vzorků při laboratorní teplotě (24 ± 1) $^{\circ}\text{C}$ byl zvolen způsob, kdy byl exsikátor umístěn do sušárny Memmert (na zvýšenou teplotu 50–60 $^{\circ}\text{C}$), čímž došlo až k 10x rychlejšímu ustálení hodnoty zbytkové vlhkosti.

3.2.4.4 Tahová zkouška

K hodnocení mechanických vlastností materiálů se používají zkoušky deformací v tahu, tlaku, ohybu, smyku a krutu. [76] Pro stanovení pevnosti v tahu byl použit přístroj Instron typu 3345J8169. Vzorek byl upevněn do čelistí připevněných k hlavě s maximálním měřicím rozsahem 100 N. Síla potřebná pro deformaci vzorku byla měřena s přesností na 10^{-5} N. Řádově stejná přesnost odpovídala také měření protažení vzorku v milimetrech.

3.2.4.5 Topografické metody

Pro charakterizaci povrchu zkoumaných předmětů slouží profilometrické metody. Zahrnující dvojrozměrná i trojrozměrná měření v kontaktním nebo nek kontaktním režimu.

Kontaktní profilometr je zařízení skenující povrch vzorku dotykem hrotu v přesně definovaných bodech. Nevýhodou této metodiky je možnost deformace povrchu z důvodu velké síly přitlaku sondy k studovanému vzorku. Pro účely tohoto studia byl použit kontaktní profilometr DektakXT od firmy Bruker.

Bezkontaktní profilometrie pro měření obecně využívá elektromagnetické vlnění [77]. Pro měření byl konkrétně použit přístroj značky Taylor Hobson (viz Obrázek 17), pracující na principu laserového interferometru. [82]



Obrázek 17: Optický profilometr Taylor Hobson – Talysurf CLI 500.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Změny mechanických vlastností připravených a charakterizovaných folií byly studovány s ohledem na několik zásadních proměnných, které budou dále samostatně diskutovány.

4.1 Hydroxyethylcelulóza

Používané roztoky 2-HEC byly připraveny podle následujícího postupu:

- hmotnostní podíl $w = 1$ hm. %,
- molekulová hmotnost $M_w = 90$ kDa (označení M90),
- rozpouštění mícháním,
- doba rozpouštění $t_R = 3$ h,
- teplota rozpouštění $T_R = 50$ °C,
- filtrace přes frity S1, S2.

Odlévání roztoku a solidifikace probíhaly za podmínek:

- výška roztoku v solidifikační formě $d = 7$ mm,
- sušení v zařízení MCDS ($T_S = 48$ °C, $dT = 2$ °C),

poté byly některé z vysušených folií podrobeny procesu

- botnání za přidání 20, 40 nebo 60 g ultračisté vody,
- solidifikace v sušárně Memmert ($T_B = 50$ °C).

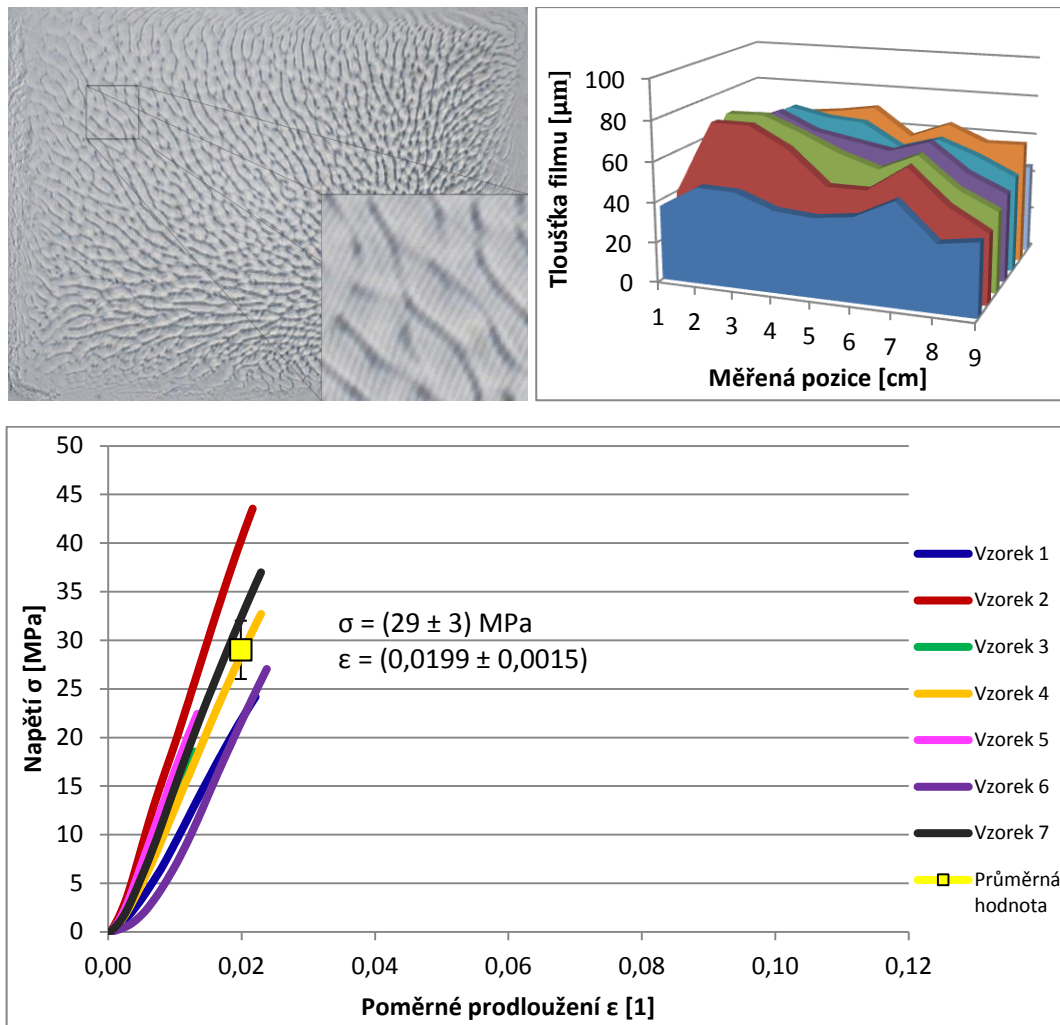
Charakterizace všech vytvořených folií probíhala standardně v pořadí:

- zpětná projekce a focení,
- mapování tloušťky folie,
- řezání zkušebních tělísek,
- dosušení v sušárně Memmert ($T_D = 60$ °C),
- tahová zkouška na přístroji Instron.

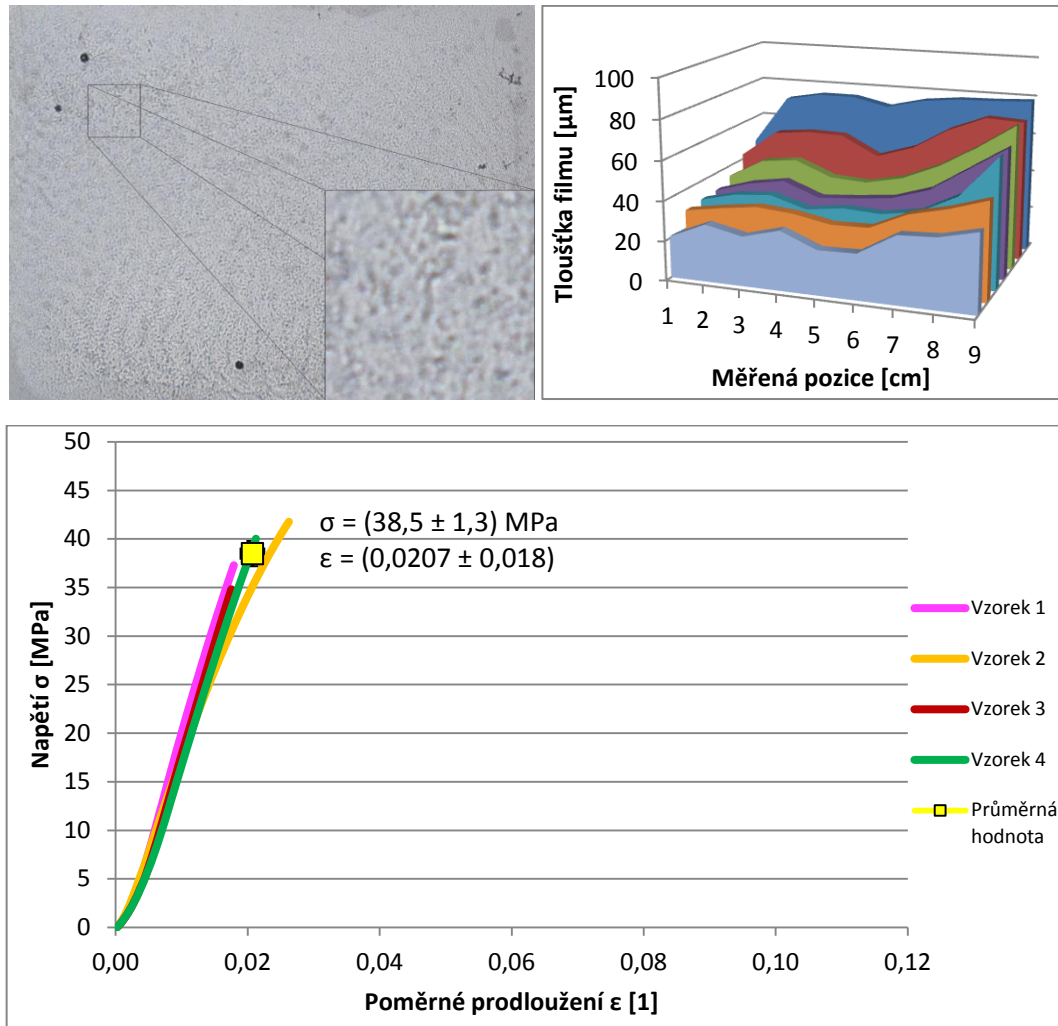
Poznámka: V níže srovnávaných tahových křivkách (závislostech napětí na relativním prodloužení) je žlutě znázorněna střední hodnota s chybovými úsečkami pro napětí při přetržení a tomu odpovídající poměrné prodloužení.

4.1.1 Vliv přítomnosti BM buněk

Teplotní gradient při solidifikaci polymerní folie vyvolává ve vrstvě kapaliny Bénard-Marangoniho konvektivní proudění, které se po odpaření rozpouštědla projevuje charakteristickým zvrásněním povrchu. Vznikají tzv. Bénard-Marangoniho (BM) buňky. Přítomnost těchto charakteristických zvrásnění má zásadní vliv na izotropii rozložení materiálu a z toho plynoucí mezní pevnost v tahu.

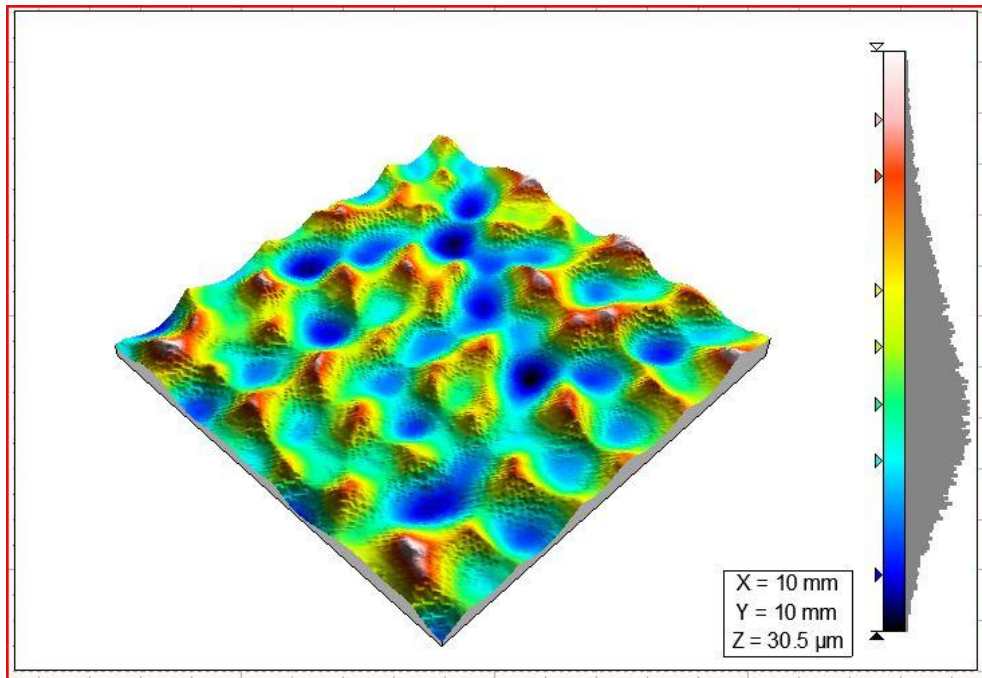


Obrázek 18: Fotografie polymerní folie se zvětšeným detailním výřezem (vlevo nahoře), graf mapování tloušťky folie (vpravo nahoře), graf závislosti napětí na poměrném prodloužení, tj. tahová křivka (dole) pro film solidifikovaný v MCDS ($T_S = 48 \text{ }^\circ\text{C}$, $dT = 2 \text{ }^\circ\text{C}$) z 1% roztoku M90 HEC bez následného botnání.



Obrázek 19: Fotografie polymerní folie se zvětšeným detailním výřezem (vlevo nahoře), graf mapování tloušťky folie (vpravo nahoře), tahová křivka (dole) pro film solidifikovaný v MCDS ($T_S = 48 \text{ }^\circ\text{C}$, $dT = 2 \text{ }^\circ\text{C}$) z 1% roztoku M90 HEC vystavený botnání 60 g vody v Memmert ($T_B = 50 \text{ }^\circ\text{C}$).

Z Obrázků 18 a 19 lze názorně vidět rozdíl ve struktuře folie, kdy folie po botnání v sušárně Memmert již neobsahuje takové množství a tak velké BM buňky jako folie solidifikované v MCDS, tj. v přítomnosti teplotního gradientu. Z důvodu přítomnosti BM buněk je folie více nehomogenní také z hlediska mapování její tloušťky. Tato nehomogenost je dána rozdílným (anizotropním) rozložením hmoty na okrajích a uvnitř BM buněk. Detailní trojrozměrná struktura folie obsahující tyto útvary je znázorněna na Obrázku 20.

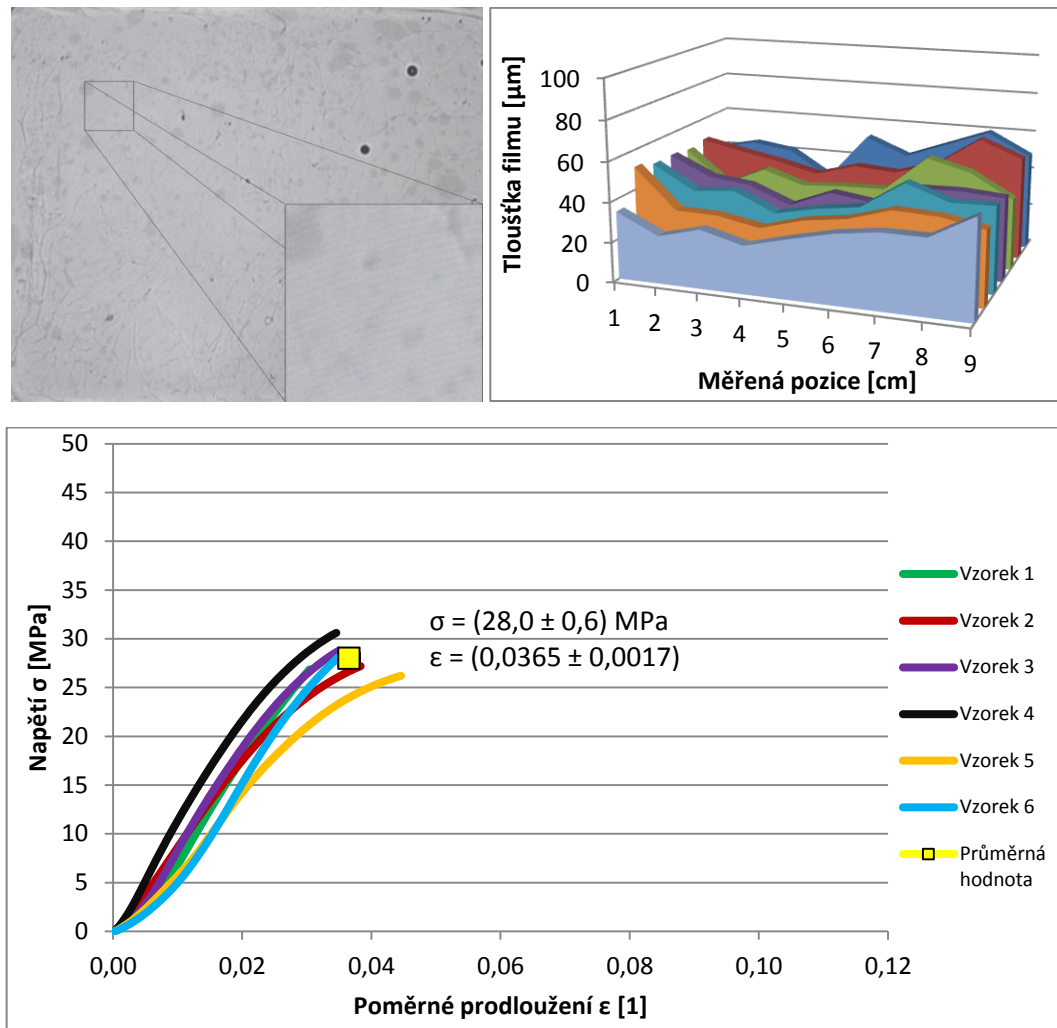


Obrázek 20: Povrchová topografie polymerní folie znázorněna optickou profilometrií.

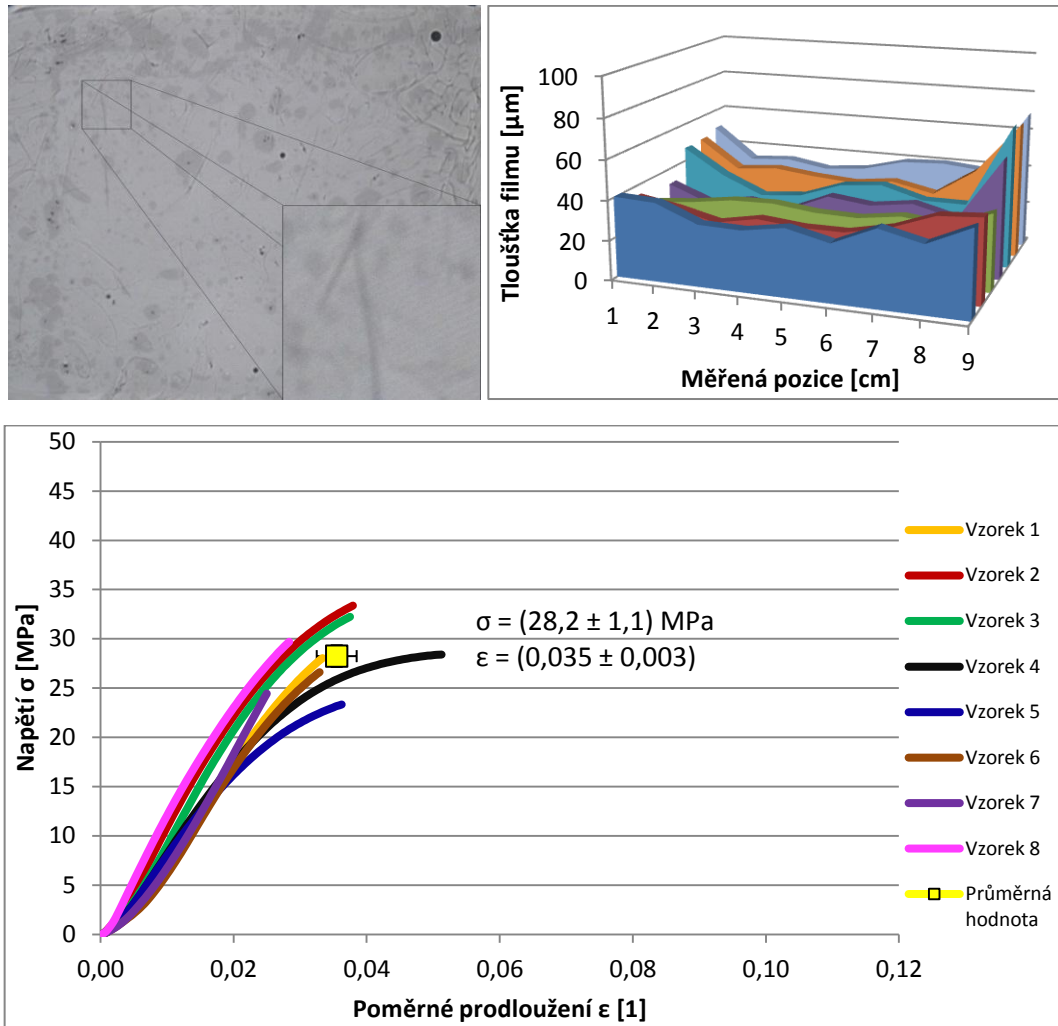
Na základě tahové zkoušky bylo zjištěno, že film po botnání v Memmert vykazoal vyšší pevnost v tahu, kdežto film bez botnání se přetrhl daleko snadněji. K přetržení při namáhání docházelo náhodně na okrajích i uvnitř útvarů v podobě BM buněk. Tato skutečnost rovněž zapříčiňuje větší odchylky středních hodnot měřených veličin. Naopak u filmu po botnání lze pozorovat překrývající se tahové křivky, což úzce souvisí s homogennějším rozložením hmoty přes plochu filmu.

4.1.2 Vliv hmotnosti přidané vody pro botnání folie

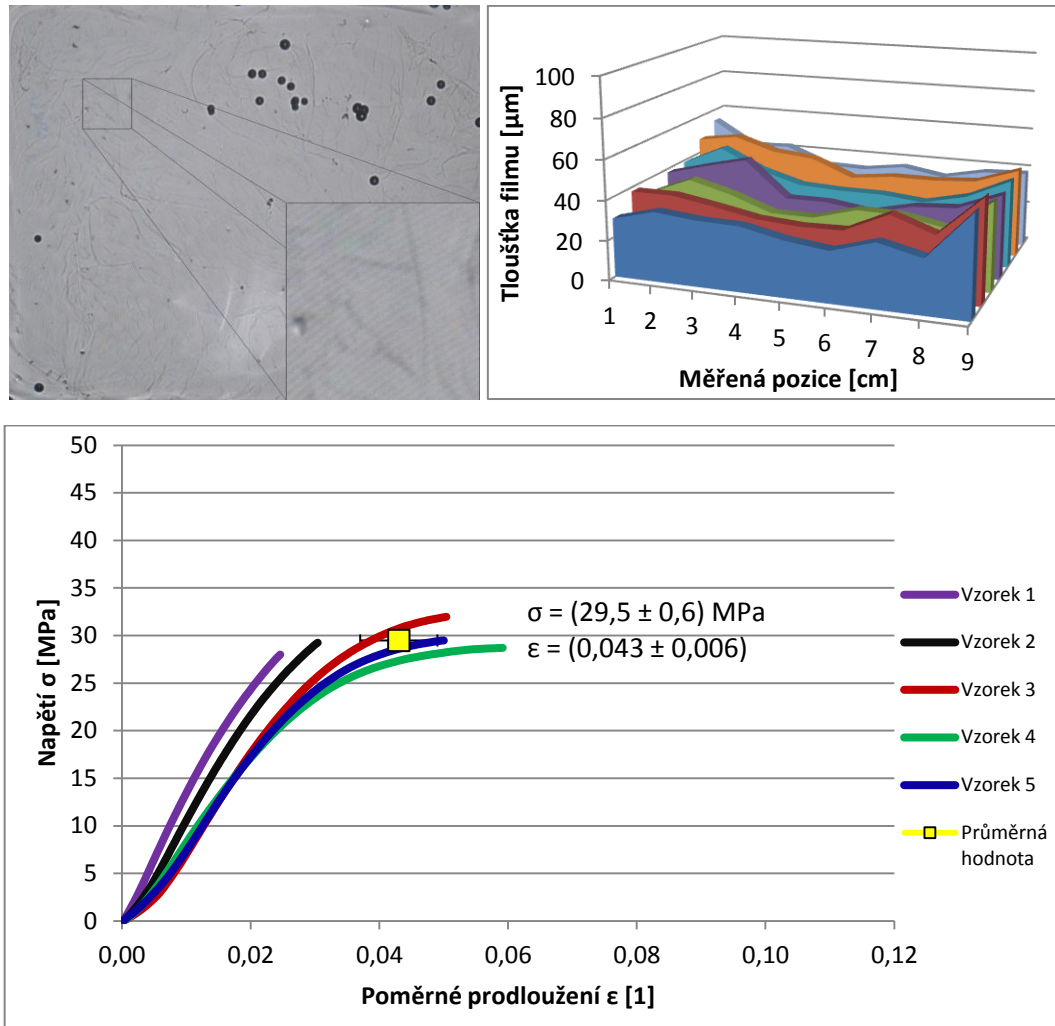
Na polymerní film vysušený v MCDS bylo nalito 20, 40 nebo 60 g deionizované vody. Vlivem přidané vody polymer nabotná a následně se rozpustí, což umožní přeuspořádání polymerní matrice ve vrstvě viskózního roztoku. Opětovným vysušením v zařízení bez teplotního gradientu (v sušárně Memmert) vzniká folie s homogennějším rozložením hmoty přes její plochu. To znamená, že ve folii je fixováno méně Bénard-Marangoniho buněk, které pro svůj vznik potřebují určitý teplotní gradient, počáteční viskozitu roztoku a výšku vrstvy kapaliny.



Obrázek 21: Fotografie polymerní folie se zvětšeným detailním výřezem (vlevo nahoře), graf mapování tloušťky folie (vpravo nahoře), tahová křivka (dole) pro film solidifikovaný v MCDS ($T_S = 48 \text{ }^\circ\text{C}$, $dT = 2 \text{ }^\circ\text{C}$) z 1% roztoku M90 HEC vystavený botnání 20 g vody v Memmert ($T_B = 50 \text{ }^\circ\text{C}$).



Obrázek 22: Fotografie polymerní folie se zvětšeným detailním výřezem (vlevo nahoře), graf mapování tloušťky folie (vpravo nahoře), tahová křivka (dole) pro film solidifikovaný v MCDS ($T_S = 48 \text{ }^\circ\text{C}$, $dT = 2 \text{ }^\circ\text{C}$) z 1% roztoku M90 HEC vystavený botnání 40 g vody v Memmert ($T_B = 50 \text{ }^\circ\text{C}$).



Obrázek 23: Fotografie polymerní folie se zvětšeným detailním výřezem (vlevo nahoře), graf mapování tloušťky folie (vpravo nahoře), tahová křivka (dole) pro film solidifikovaný v MCDS ($T_S = 48 \text{ }^\circ\text{C}$, $dT = 2 \text{ }^\circ\text{C}$) z 1% roztoku M90 HEC vystavený botnání 60 g vody v Memmert ($T_B = 50 \text{ }^\circ\text{C}$).

Z porovnání Obrázků 21 až 23 s Obrázkem 18 plyne, že po nabotnění a opětovném dosušení došlo k minimalizaci vlivu BM buněk. Střední hodnota pevnosti v tahu se příliš vzájemně neliší, ať přidáme malé nebo velké množství vody pro botnání porovnávaných vzorků. Co se ovšem významně liší je chyba stanovení střední hodnoty pevnosti v tahu, respektive tažnosti. Tato skutečnost je spojena s dříve diskutovaným izotropním rozložením hmoty v polymerní folii. Mimo to se výrazněji liší tažnost srovnávaných vzorků. Postupně rostoucí tažnost připravených folií je s největší pravděpodobností dána plastifikačním účinkem zbytkové vody ve srovnávaných vzorcích solidifikovaných za jinak srovnatelných podmínek v sušárně Memmert, jak bude podrobněji diskutováno níže. Nutno dodat, že

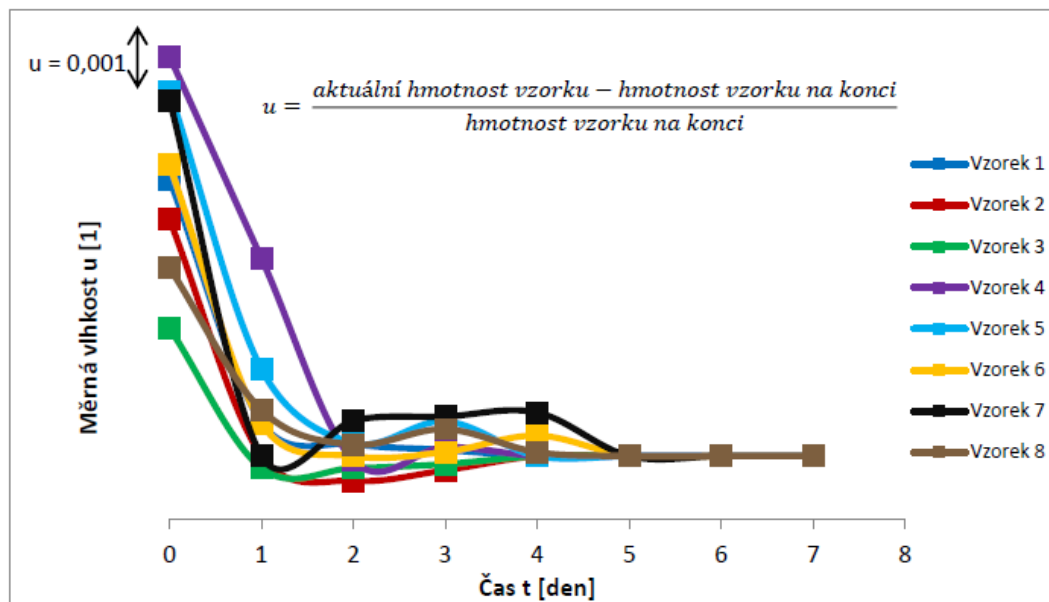
výsledky prezentované na Obrázcích 21 až 23 oproti všem ostatním byly získány ze vzorků, které nebyly cíleně dosušovány a temperovány, jak je diskutováno v následující podkapitole.

4.1.3 Vliv obsahu rezistentní vody ve folii

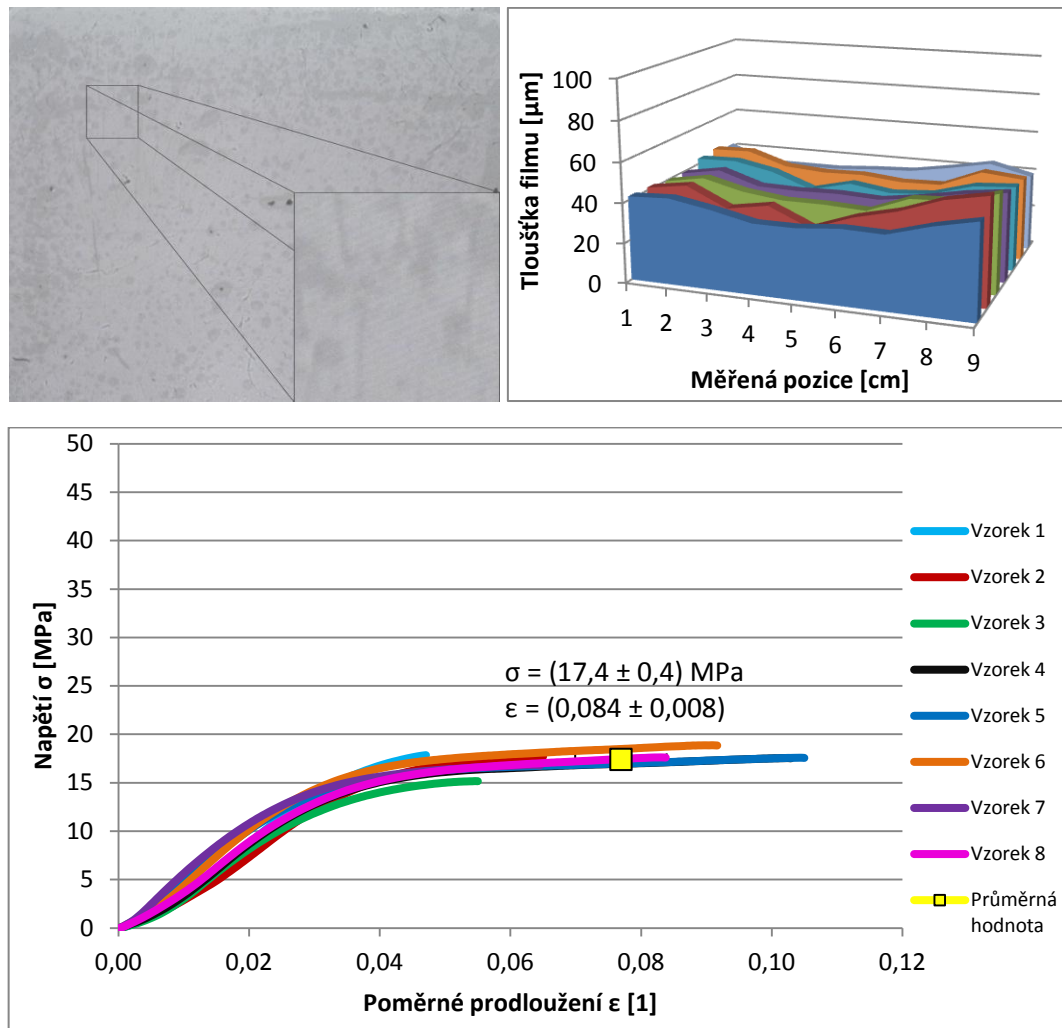
Dle literatury má rozpouštědlo na polymer plastifikační účinek. Po nabotnutí polymerní folie dojde k oddálení řetězců a tím ke zvětšení vyloučeného objemu. Řetězce se snáz posunují po sobě a díky tomu lze pozorovat vyšší tažnost porovnávaných vzorků. S tímto úzce souvisí nižší mezní pevnost v tahu.

4.1.3.1 Sušení v exsikátoru

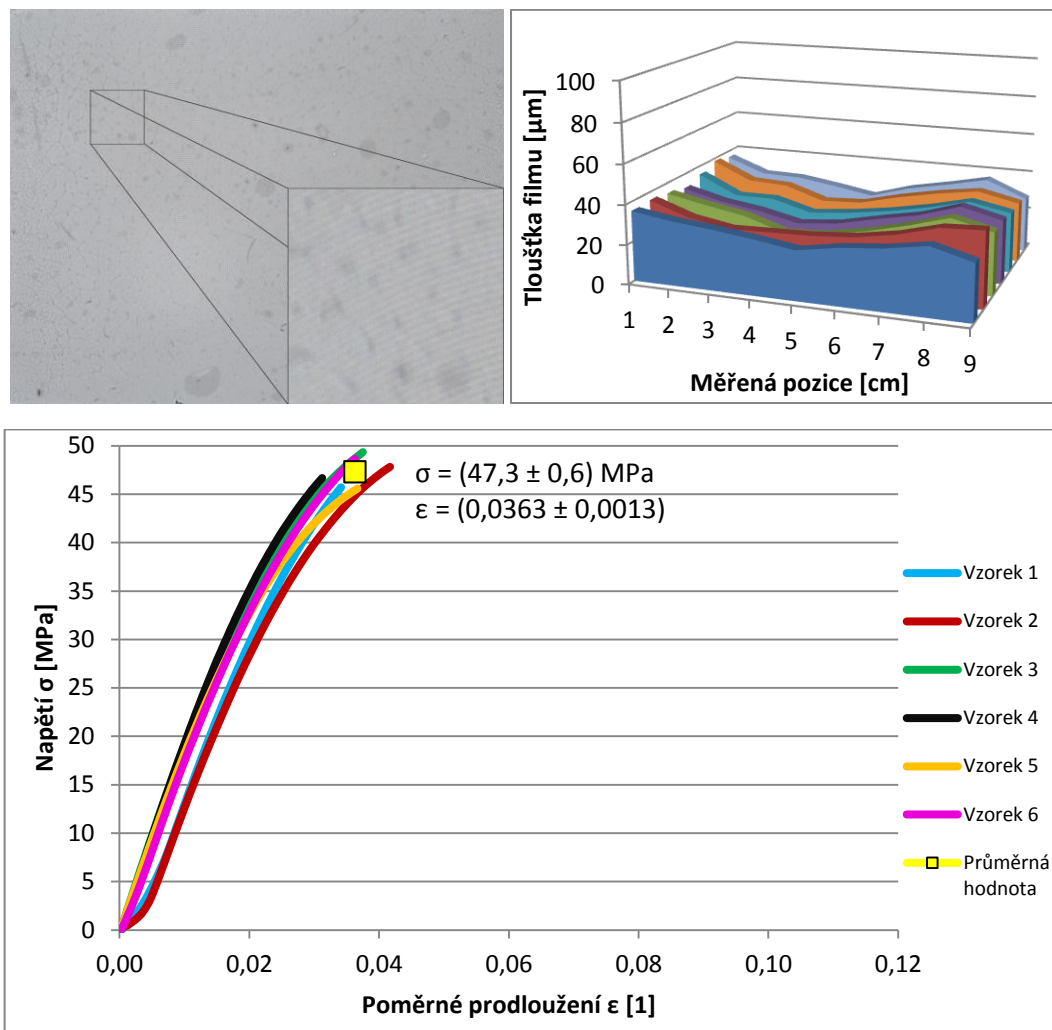
K eliminaci vody absorbované z okolního vzduchu docházelo v sušárně Memmert při 60 °C, přičemž vzorky byly pro větší účinnost procesu vloženy do exsikátoru obsahujícího silikagel. Na Obrázku 24 je znázorněn pokles měrné vlhkosti obsažené ve filmu v závislosti na čase sušení. Stanovení proběhlo vážením vzorků ve stanovených intervalech až do doby ustálení měřené hodnoty hmotnosti. Z výsledků uvedených na Obrázku 24 tedy plyne, že za použití tohoto postupu dochází po cca 2 dnech k ustálení sledované hmotnosti.



Obrázek 24: Závislost měrné vlhkosti obsažené ve filmu na čase sušení.



Obrázek 25: Fotografie polymerní folie se zvětšeným detailním výřezem (vlevo nahoře), graf mapování tloušťky folie (vpravo nahoře), tahová křivka (dole) pro film solidifikovaný v MCDS ($T_S = 48 \text{ }^\circ\text{C}$, $dT = 2 \text{ }^\circ\text{C}$) z 1% roztoku M90 HEC vystavený botnání 20 g vody v Memmert ($T_B = 50 \text{ }^\circ\text{C}$).



Obrázek 26: Fotografie polymerní folie se zvětšeným detailním výřezem (vlevo nahoře), graf mapování tloušťky folie (vpravo nahoře), tahová křivka (dole) pro film solidifikovaný v MCDS ($T_S = 48 \text{ }^\circ\text{C}$, $dT = 2 \text{ }^\circ\text{C}$) z 1% roztoku M90 HEC vystavený botnání 20 g vody v Memmert ($T_B = 50 \text{ }^\circ\text{C}$).

Folie zobrazené na Obrázcích 25 a 26 byly připraveny za stejných podmínek. Jediným rozdílem byla doba, po kterou byly vystaveny relativní vlhkosti vzduchu mimo exsikátor před tahovou zkouškou. Film na obrázku 26 byl po přípravě vzorků kondicionován výše popsáním postupem při $60 \text{ }^\circ\text{C}$ v sušárně Memmert se silikagelem a ihned po ochlazení na laboratorní teplotu podroben tahové zkoušce. Zatímco vzorek charakterizovaný Obrázcem 25 neprošel žádnou kondicionací po jeho prvotním vysušení, charakterizaci a přípravě zkušebních tělísek. Tento výsledek jasně demonstruje nutnost kondicionace tohoto typu vzorku pro dosažení reprodukovatelných výsledků s malou chybou stanovení jejich střední hodnoty tažnosti.

4.2 Kyselina hyaluronová

Pro přípravu roztoků HA byly použity tyto parametry:

- molekulová hmotnost $M_w = 216$ kDa nebo $M_w = 250\text{--}450$ kDa,
- rozpouštění třepáním (doba a teplota rozpouštění $t_R = 17$ h, $T_R = (24 \pm 1)$ °C), nebo při nastaveném rozsahu teplot mezi topnou a chladicí plochou 50/27 °C,
- filtrace přes mikrofiltry o velikosti póru 1,0 μm .

Odlévání roztoku a solidifikace probíhaly za podmínek:

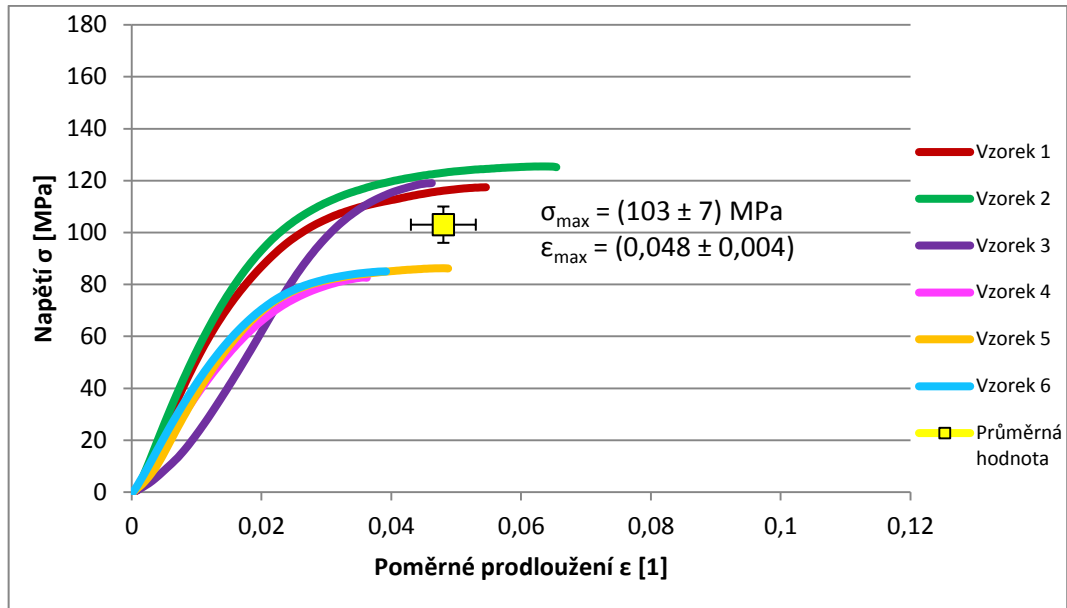
- výška roztoku v solidifikační formě $d = 7$ mm,
- sušení v zařízení MCDS ($T_S = 43$ °C a $dT = 3$ °C),

poté následovala charakterizace vysušených folií pomocí

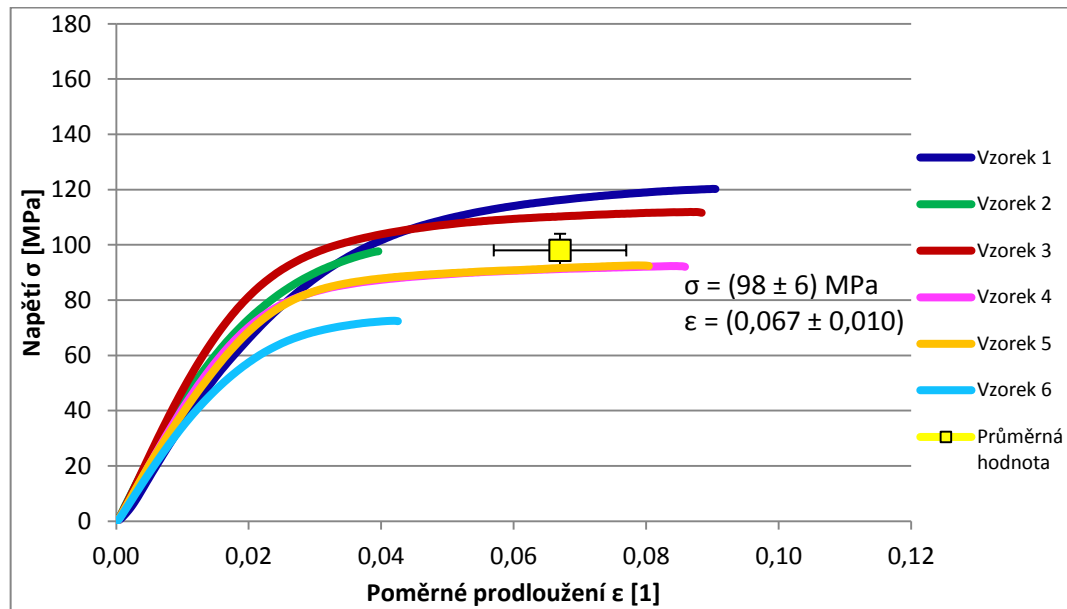
- zpětné projekce a focení,
- mapování tloušťky folie,
- příprava zkušebních tělísek,
- dosušení v sušárně Memmert ($T_D = 50$ °C),
- tahové zkoušky na přístroji Instron.

4.2.1 Vliv způsobu přípravy roztoku a solidifikace

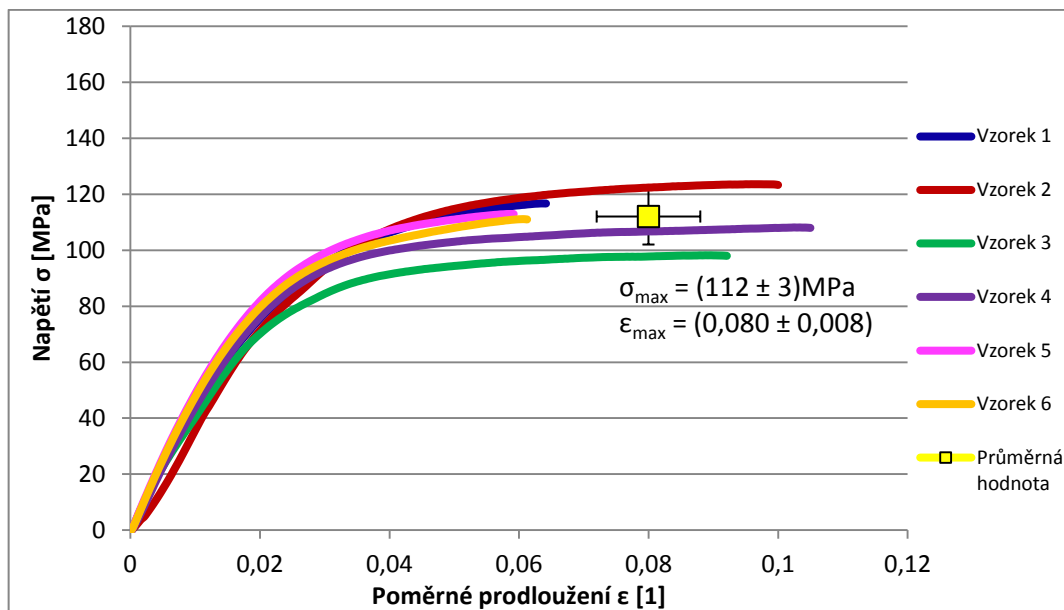
Pro níže srovnávané experimentální výsledky byly rozdílnými postupy připraveny shodné roztoky z hlediska hmotnostního podílu použitého polymeru a distribuce jeho molekulových hmotností. Lišily se pouze způsobem přípravy, tedy třepáním či rozpouštěním v přítomnosti teplotního gradientu. Vlastní solidifikace dále probíhala ve speciálních formách, popsaných výše, buď v MCDS (v přítomnosti teplotního gradientu), nebo v sušárně Memmert.



Obrázek 27: Tahová křivka pro folii solidifikovanou v zařízení MCDS ($T_S = 43$ °C, $dT = 3$ °C) z 1,2 hm. % vodného roztoku HA ($M = 216$ kDa) rozpuštěného v zařízení generujícím teplotní gradient při nastavených teplotách na topné/chladicí ploše 50/27 °C.



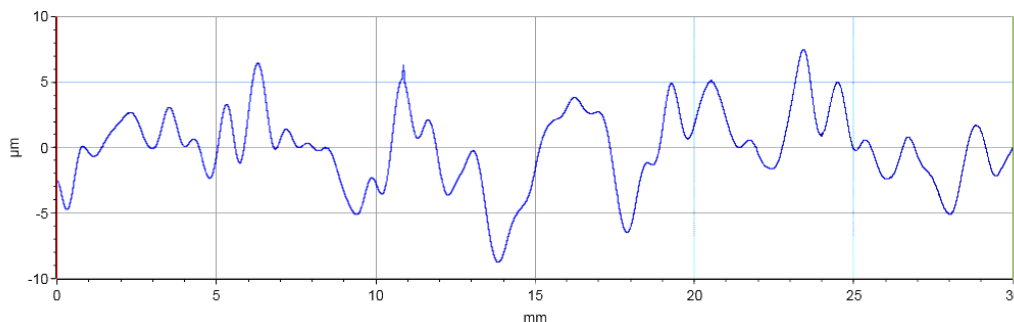
Obrázek 28: Tahová křivka pro folii solidifikovanou v zařízení MCDS ($T_S = 43$ °C, $dT = 3$ °C) z 1,2 hm. % vodného roztoku HA ($M = 216$ kDa) připraveného třepáním při laboratorní teplotě.



Obrázek 29: Tahová křivka pro folii solidifikovanou v sušárně Memmert ($T_S = 50 \text{ }^\circ\text{C}$) z 1,2 hm. % vodného roztoku HA ($M = 216 \text{ kDa}$) připraveného třepáním při laboratorní teplotě.

Při detailním porovnání tahových křivek vyobrazených na Obrázcích 27–29 lze pozorovat rozdíly v pevnosti a tažnosti folií na základě historie použitých roztoků a způsobu jejich solidifikace.

Jestliže je molekula polymeru ve formě statistického klubka vystavena teplotnímu gradientu, dochází v důsledku vznikajících organizovaných toků k jejímu systematickému přeuspořádání a z toho plynoucí změně její konformace, jak je známo z literatury a řešeno v rámci bakalářské práce Dagmar Juroškové na Fakultě technologické Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně. Makromolekuly mají v tomto případě nižší vyloučený objem a neobsahují tak velké množství zbytkové vody působící jako plastifikátor, proto takovéto vzorky vykazují nižší tažnost. Lze také konstatovat, že za působení teplotního gradientu dochází ke vzniku konvektivních BM buněk a z toho plynoucího zvrásnění výsledné folie spojeného s anizotropním rozložením hmoty. Příklad povrchového profilu polymerní folie z HA je uveden na Obrázku 30. Příprava roztoku i solidifikace folie na Obrázku 27 probíhala v přítomnosti teplotního gradientu, proto vykazuje právě toto chování.



Obrázek 30: Povrchový profil folie solidifikované v Memmert ($T_S = 50\text{ °C}$) z 1,2 hm. % roztoku HA ($M = 216\text{ kDa}$) rozpuštěného v zařízení generujícím teplotní gradient při nastavených teplotách na topné/chladicí ploše 55/22 °C.

Při rozpouštění polymeru třepáním a následné solidifikaci roztoku v sušárně Memmert (viz film na Obrázku 29) je chování právě opačné. Bez přítomnosti teplotního gradientu nedochází k většímu stěsnání řetězců jako v předešlých dvou případech na Obrázcích 27 a 28. Vlivem většího vyloučeného objemu makromolekuly však může dojít ke snazšímu fixování rezistentní vody, která má plastifikační účinek. Film je proto nejvíce tažný ze všech tří porovnávaných, ale zároveň vykazuje nejvyšší pevnost v tahu díky homogenněji rozloženému materiálu přes plochu folie.

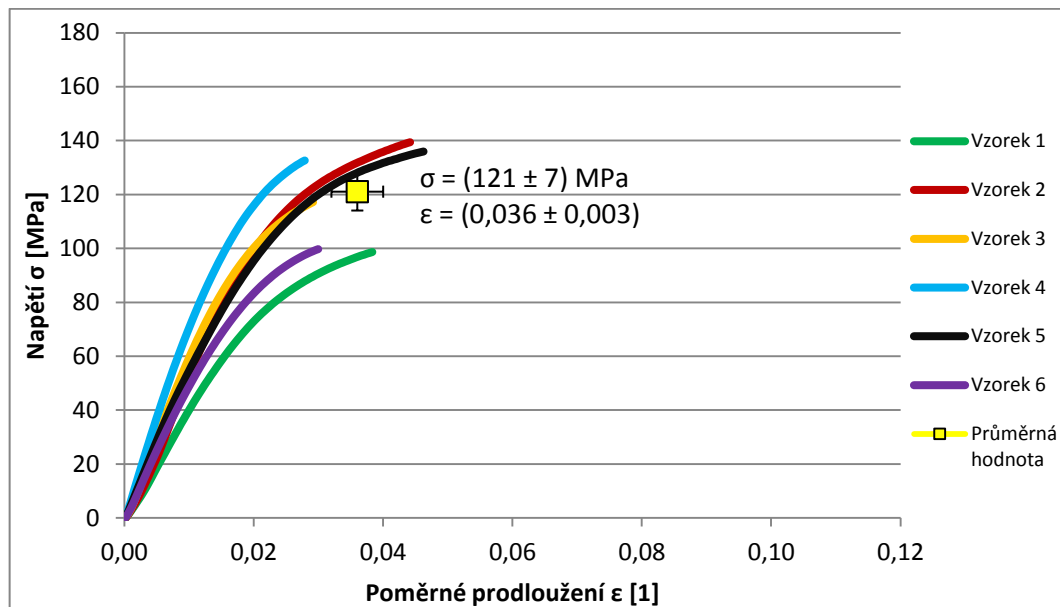
Zjednodušeně lze na výsledky uvedené na Obrázcích 27 až 29 pohlížet následovně:

- Obrázek 27 = teplotní gradient působící jak na roztok, tak při solidifikaci folie,
tj. 2x Teplotní gradient
- Obrázek 28 = teplotní gradient působil pouze při solidifikaci filmu,
tj. 1x Teplotní gradient
- Obrázek 29 = nepůsobil žádný teplotní gradient.
tj. 0x Teplotní gradient

4.2.2 Vliv střední molekulové hmotnosti polymeru

Molekulová hmotnost ovlivňuje mnoho vlastností polymerních výrobků, zejména pak mechanickou odolnost. Závislost mechanických vlastností na M_w je znázorněna na obrázku 8. Při měření byly použity molekulové hmotnosti $M_w = 216$ kDa a $M_w = 250\text{--}450$ kDa. Příprava roztoků i folií proběhla za stejných procesních podmínek (třepání, sušení v zařízení MCDS při $43\text{ }^\circ\text{C}$ a $dT = 3\text{ }^\circ\text{C}$, atd.). Tímto je vhodné srovnat například folie z Obrázků 28 a 31.

Polymerní látka obsahující řetězce o nižší molekulové hmotnosti (viz Obrázek 28) vykazuje nižší pevnost v tahu. Materiál odolává nižšímu napětí při přetržení a zároveň je tažnější. V průměru až dvakrát vyšší tažnost u systému s nižší molekulovou hmotností je dána rozdílným rozložením hmoty ve srovnávaných folii solidifikovaných v teplotním gradientu. Tato skutečnost úzce souvisí s rozdílnou citlivostí a reorganizačními schopnostmi systémů s úzkou a širokou distribucí molekulových hmotností, jak bylo diskutováno v pracích A. Minaříka a kol. [78, 79].



Obrázek 31: Tahová křivka (dole) pro folii solidifikovanou v sušárně Memmert ($T_S = 50\text{ }^\circ\text{C}$) z 0,65% vodného roztoku HA ($M = 250\text{--}450$ kDa) připraveného třepáním při laboratorní teplotě.

4.2.3 Vliv koncentrace zásobního roztoku

Na mechanické vlastnosti folií má při stejných procesních parametrech vliv koncentrace výchozího roztoku. Laboratorní přípravy filmů byly navázány na měření změny povrchové aktivity v rámci bakalářské práce slečny Dagmar Juroškové. Výsledky byly diskutovány z mnoha hledisek, především z hlediska přítomnosti a velikosti teplotního gradientu, ale také koncentrace roztoku. Tímto bylo potvrzeno, že dané makromolekuly v roztoku se při toku ovlivňují a reorganizují (tj. mění konformaci) nejvíce při určité kritické koncentraci. Při nižších koncentracích jsou od sebe makromolekuly více vzdáleny, a proto se příliš neovlivňují, dochází k menší reorganizaci polymerních klubek. Naopak při vyšších koncentracích nemají řetězce polymeru příliš velký prostor pro změnu uspořádání z důvodů vzájemného propletení řetězců.

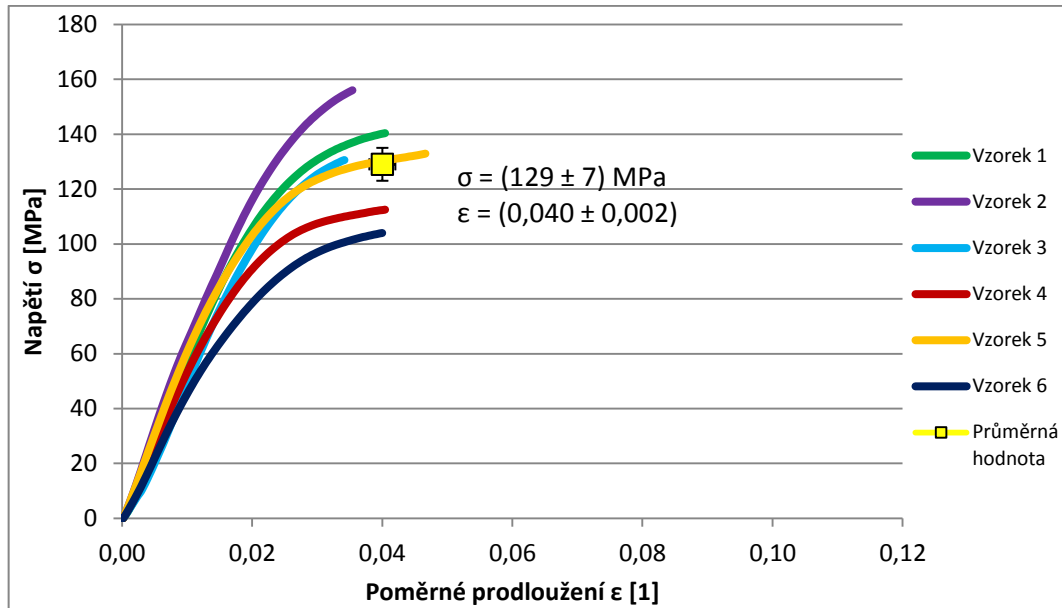
Tento vliv má nezanedbatelný účinek i na tvorbu filmů z hlediska Bénard-Marangoniho konvekce v přítomnosti teplotního gradientu při sušení. Jak bylo diskutováno v disertační práci A. Minaříka [21], vysoká koncentrace polymeru = vysoká počáteční viskozita = = žádné zvrásnění připravené polymerní folie. A stejně tak nízká koncentrace polymeru = = nízká počáteční viskozita = žádné zvrásnění připravené polymerní folie.

Tabulka 1: Naměřené hodnoty změny povrchového napětí

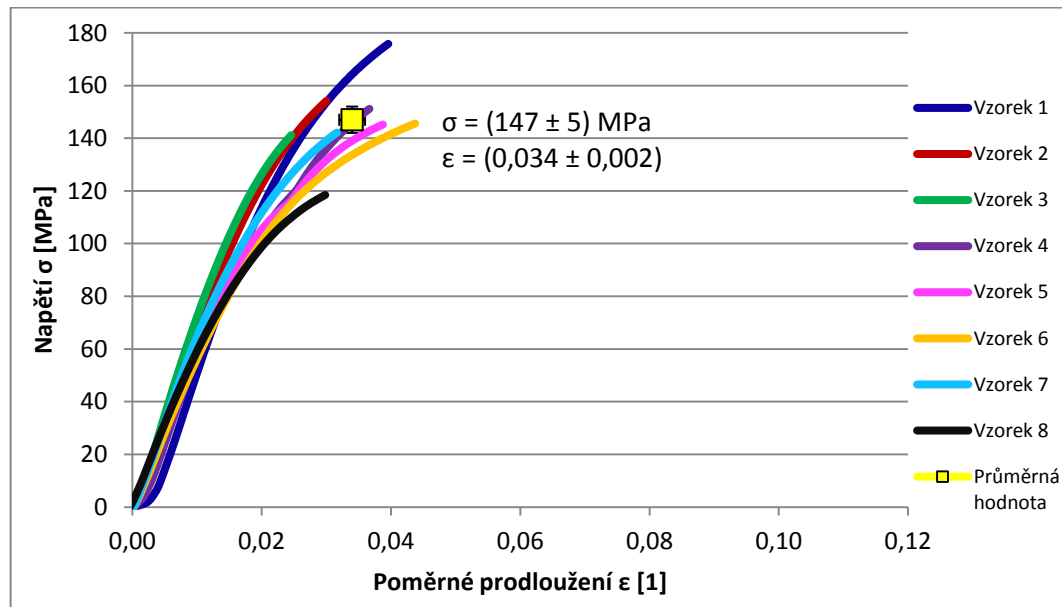
(převzato z výsledků Dagmar Juroškové, kde je podrobněji řešen postup jejich získání).

w [hm. %]	δ_1 – δ_{300} [mN/m]	$\Delta\delta$ [mN/m]
0,7	71,96–69,91	2,05
0,65	71,20–68,13	3,07

kde: w je hmotnostní zlomek roztoku, δ_1 je první hodnota měření, δ_{300} poslední hodnota měřená v čase 300 s, $\Delta\delta$ je rozdíl první a poslední hodnoty měření.



Obrázek 32: Tahová křivka pro folii solidifikovanou v zařízení MCDS ($T_S = 43 \text{ }^\circ\text{C}$, $dT = 3 \text{ }^\circ\text{C}$) z 0,65% vodného roztoku HA ($M_w = 250\text{--}450 \text{ kDa}$) rozpuštěného v zařízení generujícím teplotní gradient při nastavených teplotách na topné/chladicí ploše 50/27 $^\circ\text{C}$.



Obrázek 33: Tahová křivka pro folii solidifikovanou v zařízení MCDS ($T_S = 43 \text{ }^\circ\text{C}$, $dT = 3 \text{ }^\circ\text{C}$) z 0,7% vodného roztoku HA ($M_w = 250\text{--}450 \text{ kDa}$) rozpuštěného v zařízení generujícím teplotní gradient při nastavených teplotách na topné/chladicí ploše 50/27 $^\circ\text{C}$.

Při koncentraci 0,65 % polymeru ve vodném roztoku (viz Obrázek 32) jsou molekuly vzdáleny od sebe tak, že se spolu příliš nesráží, neinteragují a nevytváří zapleteniny jednotlivých řetězců mezi sebou. Naopak se vyskytují spíše ve formě samostatného statistického klubka. Tato konformace je po vystavení teplotnímu gradientu více stabilizována, zmenšuje se vyloučený objem a vytváří se primárně interakce mezi částmi jednoho řetězce. Později již nemůže docházet k provázání řetězců mezi sebou, i když se s časem snižuje výška kapalně vrstvy a odpařováním rozpouštědla dochází ke zvyšování koncentrace. Při výchozí koncentraci se fixuje uspořádání jednotlivých molekul a v průběhu solidifikace se již nemění. Po vysušení folie obsahuje samostatné makromolekuly, které nejsou navzájem spojeny, takže je mnohem snazší přetrhnout vzorek. Graf tahové křivky ukazuje nižší pevnost v tahu oproti dále srovnávanému vzorku. Napětí při přetržení je stanoveno s poměrně velkou odchylkou zapříčiněnou anizotropií rozložení hmoty po vystavení teplotnímu gradientu.

Jestliže má odlévaný roztok vyšší než kritickou koncentraci (viz Obrázku 33), řetězce nejsou tak vzdáleny od sebe. V počátku solidifikace dochází k propletení částí jednotlivých makromolekul a tvorbě intermolekulárních vazeb. Při vystavení polymeru teplotnímu gradientu se snižuje vyloučený objem již propojených statistických klubek, oproti roztoku o kritické koncentraci je tedy vytvořena větší provázanost polymeru. Vytvořená folie tedy obsahuje kompaktnější strukturu, zapleteniny jednotlivých klubek zajišťují vyšší odolnost mechanickému namáhání. Stanovení napětí při přetržení je také zatíženo větší chybou kvůli anizotropii rozložení hmoty ve folii. U obou folií byla stanovena přibližně stejná těžnost vzorků.

ZÁVĚR

V rámci práce byly připravovány polymerní folie z vodných roztoků polysacharidů. Pro tvorbu folií byly zvoleny dva typy polysacharidů, a to 2-hydroxyethylcelulóza (HEC) a hyaluronan sodný (HA). Jejich roztoky byly připraveny mícháním, třepáním či rozpouštěním ve speciálním zařízení bez a v přítomnosti teplotního gradientu. Následně byly odlévány do forem umístěných buď v laboratorní sušárně Memmert, nebo v sušícím zařízení MCDS [21]. Vytvořené samonosné polymerní folie byly charakterizovány s ohledem na množství vázané vody, změny optických vlastností, z hlediska izotropie rozložení hmoty přes plochu vzorku a změn mechanických vlastností.

V přítomnosti teplotního gradientu vzniká v kapalně vrstvě Bénard-Marangoniho konvekční proudění, které při solidifikaci polymerního roztoku vede k fixaci specifických útvarů tzv. Bénard-Marangoniho (BM) buněk. Vlivem jejich přítomnosti byl při studiu pevnostních charakteristik měřen široký rozptyl hodnot z důvodu anizotropního rozložení materiálu přes plochu filmu. Folie solidifikované bez teplotního gradientu v sušárně Memmert se vyznačují podobnými středními hodnotami pevnosti v tahu. Nicméně jejich stanovení je zatíženou daleko menší chybou v důsledku izotropnějšího rozložení materiálu přes plochu filmu. Z hlediska tažnosti je rozdíl mezi oběma přístupy přípravy polymerních folií mnohem jednoznačnější. Folie připravené v teplotním gradientu vykazují menší tažnost způsobenou přeuspořádáním polymerní matrice, respektive jejich makromolekulárních klubek, což je úzce spjato s vytěsněním vody z polymerního systému a s tím souvisejícím snížením jejího plastifikačního účinku.

Folie z HEC byly botnány různým množstvím vody a následně dosušeny mimo teplotní gradient, což vedlo k rovnoměrnějšímu rozložení materiálu a minimalizaci přítomnosti BM buněk. Měřené pevnosti v tahu po tomto kroku dosahovaly vyšších hodnot s menší chybou stanovení.

Nedostatečně dosušené vzorky vykazovaly obecně velkou tažnost a nízkou pevnost při přetržení. Byl tak dokázán plastifikační účinek rezistentní vody.

Folie z hyaluronanu sodného byly připravovány za použití roztoků o různých koncentracích a za použití polymeru o odlišné molekulové hmotnosti. Při srovnání průběhu tahové zkoušky folií solidifikovaných z roztoků o různé koncentraci byl prokázán vliv teplotního gradientu a historie roztoku na tvorbu filmu a s tím spojenou změnu mechanických vlastností.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] NEČAS, O., *Obecná biologie pro lékařské fakulty*. 3. edice. 2000: přeprac. vyd. Jinočany: H & H. s. 554.
- [2] WIKIBOOKS. *Structural Biochemistry/Carbohydrates/Polysaccharides*. Editor: Wikibooks, The Free Textbook Project, 2015. [cit. 2015-02-03].
- [3] MEYERS, M. A., et al. Biological materials: Structure and mechanical properties. *Progress in Materials Science*. 53. 2008, s. 206. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2007.05.002.
- [4] VAN, C. *Cellulose*. 2010 [cit. 2015-02-03]. [online] Dostupné z: <https://myorganicchemistry.wikispaces.com/Cellulose>.
- [5] *Celullose*. Editor: The University of Southern Mississippi, Department of Polymer Science, 2005. [online] Dostupné z: <http://pslc.ws/macrog/cell.htm>.
- [6] MARQUES-MARINHO, F. D.; C. D. VIANNA-SOARES. *Cellulose and Its Derivatives Use in the Pharmaceutical Compounding Practice*, v *Agricultural and Biological Sciences: Cellulose - Medical, Pharmaceutical and Electronic Applications*, Godbout, 2013, CC BY 3.0 license.
- [7] *Kyselina hyaluronová*. Editor: CONTIPRO GROUP, 2011 [cit. 2015-02-15]. [online] Dostupné z: <http://www.contipro.cz/o-contipru/kyselina-hyaluronova>.
- [8] WIKIPEDIA. *Plastic film*. Editor: Wikipedia, The Free Encyclopedia, 2015.
- [9] HARKEMA, S. *Capillary Instabilities in Thin Polymer Films: Mechanism of Structure Formation and Pattern Replication*. 2005. [online] Dissertation. University of Groningen, Department of Polymer Physics.
- [10] LENFELD, P. *Odlévání*. Liberec: Technická univerzita Liberec, Fakulta strojní. [online] Dostupné z: www.ksp.tul.cz.
- [11] MUJUMDAR, A. S. *Handbook of Industrial Drying*. Taylor & Francis Group, LLC., 2006.
- [12] MCKEEN, L. W., *Film Properties of Plastics and Elastomers (Third Edition)* L.W. McKeen. Boston: William Andrew Publishing, 2012, s. 57–71. Production of Films. 978-1-4557-2551-9.
- [13] KOPECKÝ, D., *Spin coating*, VŠCHT Praha. 2014: Praha.

- [14] HELLSTROM, S. L. *Basic Models of Spin Coating*. Editor, 2007. [cit. 2015-02-24]. [online] Dostupné z: www.large.stanford.edu.
- [15] *Dip Coating*. Kolkata, India: Apex Instrument, [cit. 2015-02-24]. [online] Dostupné z: <http://www.apexindia.com/en/technologies/dip-coating-technology>.
- [16] *Nanášení tenkých transparentních filmů ponorem a stříkáním. Srovnání povrchové morfologie a optických parametrů*. Praha: VŠCHT Praha, 2011 [cit. 2015-02-20]. [online] Dostupné z: www.vscht.cz.
- [17] *Photoresist Spray Coating Equipment*. New York, USA: Sono-Tek Corp., 2015, [cit. 2015-02-20]. [online] Dostupné z: <http://www.sono-tek.com/photoresist-spray-equipment/>.
- [18] BAGHDACHI, J. *Polymer Systems and Film Formation Mechanisms in High Solids, Powder, and UV Cure Systems*. University of Michigan: Michigan, USA.
- [19] CHAPLIN, M. *Water Phase Diagram*. London, UK: London South Bank University, 2015, 2015 [22. 3. 2015]. DOI.[online] Dostupné z: www.lsbu.ac.uk.
- [20] BLAŽKOVÁ, A., et al. Viscosity properties of aqueous solutions of hydroxyethylcellulose. *Chem. papers*. 44. 1990, s. 301. [online] Dostupné z: www.chempap.org.
- [21] MINAŘÍK, A. *Studium transportu hmoty v gelových fázích biopolymerů*. Zlín, 2008. [online] Dostupné z: www.dspace.utb.cz. Teze disertační práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická.
- [22] *Hyaluronic Acid, Sodium salt*. Dolní Dobruč, Česká republika: CONTIPRO GROUP, 2006 [cit. 2015-03-22]. [online] Dostupné z: www.ornatural.com.
- [23] SRIDHAR, L. *Sodium Hyaluronate: Cosmetic grade*. 2012. [cit. 2015-03-22]. [online] Dostupné z: www.slideshare.net.
- [24] MARANGONI, C. Sul principio della viscosità superficiale dei liquidi stabilita dal sig. Plateau. *Nuovo Cimento*. 6. 1871
- [25] MARANGONI, C. Difesa della teoria dell'elasticità superficiale dei liquidi. Plasticità superficiale. (Continuazione). *Nuovo Cimento*. 3. 1878, s. 97-115.
- [26] ZHANG, N., *Surface Tension-Driven Flows and Applications*, 37. Kerala, India: Research Signpost, 2006, s. 147 - 170. Surface tension-driven convection flow in evaporating liquid layers, 6. 81-308-0065-9.

- [27] BÉNARD, H. Les tourbillons cellulaires dans une nappe liquide. *Rev. Gén. Sci. Pures et Appl.* 11. 1900, s. 1261-1271.
- [28] BÉNARD, H. Les tourbillons cellulaires dans une nappe liquide. *Rev. Gén. Sci. Pures et Appl.* 11. 1900, s. 1309-1328].
- [29] BÉNARD, H. Les tourbillons cellulaires dans une nappe liquide transport ant de la chaleur par convection en regime permanent. *Ann. Chim. Phys.* 23. 1901, s. 62-144.
- [30] TOUSSAINT, G., et al. Experimental characterization of buoyancy- and surface tension-driven convection during the drying of a polymer solution. *International Journal of Heat and Mass Transfer.* 51. 2008, s. 4228-4237. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2008.02.006>. [online] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0017931008001026>.
- [31] RAYLEIGH, L. On convection currents in a horizontal layer of liquid when the higher temperature is on the under side. *Phil. Mag.* 32. 1916, s. 529-546.
- [32] NIELD, D. A. Surface tension and buoyancy effects in cellular convection. *J. Fluid Mech.* 19. 1964, s. 341-352.
- [33] SAKURAI, S., et al. Control of mesh pattern of surface corrugation via rate of solvent evaporation in solution casting of polymer film in the presence of convection. *Polymer.* 43. 2002, s. 3359-3364. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00156-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00156-8). [online] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386102001568>.
- [34] DAWOOD, H. I., et al. The influence of the surface roughness on the microstructures and mechanical properties of 6061 aluminium alloy using friction stir welding. *Surface and Coatings Technology.* 270. 2015, s. 272-283. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.02.045>. [online] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897215001814>.
- [35] TIEN, C. - L., et al. Temperature-dependent optical and mechanical properties of obliquely deposited MgF₂ thin films. *Indian Journal of Pure & Applied Physics.* 52. 2014, s. 117-123.
- [36] CORIAND, L. *Roughness, wetting, and optical properties of functional surfaces.* Jena, 2013. [online] Dissertation. Friedrich-Shiller-Universität Jena, Physikalisch-Astronomischen Fakultät.

- [37] ALMOND, A. Towards understanding the interaction between oligosaccharides and water molecules. *Carbohydrate Research*. 340. 2005, s. 907-920. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carres.2005.01.014>. [online] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008621505000443>.
- [38] *Polymer Molecular Weight*. s. 14. Dostupné z: http://www.ias.ac.in/initiat/sci_ed/resources/chemistry/MolWeight.pdf.
- [39] NICHOLSON, L. M., et al. *How molecular structure affects mechanical properties of an advanced polymer*. Hampton, USA: NASA Langley Research Center, [cit. 2015-04-04]. [online] Dostupné z: www.ntrs.nasa.gov.
- [40] NIELSEN, L. E., *Mechanical properties of polymers and composites*. 1974, New York: Marcel Dekker.
- [41] MATSUOKA, S., *Relaxation phenomena in polymers*. 1992, Munich: Hanser.
- [42] WALSH, D. J. a Y. TERMONIA *Polymer communications*. 90. 1988.
- [43] SU, W. - F., *Polymer size and polymer solutions, v Principles of Polymer Design and Synthesis*. 2013, Lecture Notes in Chemistry. s. 19.
- [44] DURIAN, D. J. a C. FRANCK WALL phenomena in a critical binary mixture. *Phys. Rev. Lett.* 59. 1987, s. 555.
- [45] WU, S., *Polymer Interfaces and Adhesion*. New York: Marcel Dekker, 1982, s. 279-329. Modifications of polymer surfaces: Mechanisms of wettability and bondability improvements.
- [46] BRZOSKA, J. B., et al. Evidence of a transition-temperature for the optimum deposition of grafted monolayer coatings. *Nature*. 360. 1992, s. 719-721. DOI: 10.1038/360719a0.
- [47] BONN, D., et al. Wetting and spreading. *Reviews of modern physics*. 81. 2009, s. 67. DOI: 10.1103/RevModPhys.81.739. [online] Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.81.739>.
- [48] WIKIPEDIA. *Wetting*. Editor: Wikipedia, The Free Encyclopedia, 2015. [cit. 2015-04-08].
- [49] PADDAY, J. F. *Special Discussions of the Faraday Society* Cambridge, UK: Faraday Society, 1970, s. 64-74. Cohesive properties of thin films on liquids adhering to a solid surface.

- [50] DERRIEN, K. a P. GILORMINI. The effect of moisture-induced swelling on the absorption capacity of transversely isotropic elastic polymer–matrix composites. *International Journal of Solids and Structures*. 46. 2009, s. 1547-1553. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2008.11.014>. [online] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0020768308004940>.
- [51] THUIS, H. M. L., et al. Water uptake of hydrophilic polymers determined by a thermal gravimetric analyzer with a controlled humidity chamber. *Journal of Materials Chemistry*. 17. 2007, s. 4864-4871. DOI: 10.1039/b711990a.
- [52] LUDWIG, I. *Drying, Film Formation and Open Time of Aqueous Polymer Dispersions*. Karlsruhe, 2008. [online] Dissertation. Universitätsverlag Karlsruhe, Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik.
- [53] LEVINE, H. a L. SLADE. *Water Science Reviews 3: Water as a plasticizer: physico-chemical aspects of low-moisture polymeric systems*. F. Franks, Editor. 1988, Press Syndicate of the University of Cambridge: Cambridge, UK.
- [54] YANG, P. a P. T. MATHER. *Thermal Analysis to Determine Various Forms of Water Present in Hydrogels*. New York: TA Instruments, [cit. 2015-05-05]. [online] Dostupné z: www.tainstruments.com.
- [55] HATAKEYAMA, T., et al., *Thermochim Acta*. 1985.
- [56] YOSHIDA, H., et al. *Polymer*. 31. 1990, s. 693.
- [57] PIRAYAVARAPORN, C., et al. Determination of moisture content in relation to thermal behaviour and plasticization of Eudragit RLPO. *International Journal of Pharmaceutics*. 422. 2012, s. 68-74. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijpharm.2011.10.028>. [online] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378517311009677>.
- [58] CAMPILLO-FERNÁNDEZ, A. J., et al. Water-induced (nano) organization in poly(ethyl acrylate-co-hydroxyethyl acrylate) networks. *Eur. Polym. J.* 44. 2008, s. 1996-2004.
- [59] ADAM, M., et al. Comparison of various methods for determination of water in white yoghurts. *Food Chem.* 115. 2009, s. 1069-1073.
- [60] ARTIAGA, R., et al. Subtracting water effect from DSC curves by using simultaneous TGA data. *Thermochim. Acta*. 428. 2005, s. 137-139.

- [61] BENGOCHEA, C., et al. Relationship between the glass transition temperature and the melt flow behaviour for gluten, casein and soya. *J. Cereal Sci.* 45. 2007, s. 275-284.
- [62] CURTIS, S. d. A., et al. Grana Padano cheese: thermoanalytical techniques applied of phase Bocca, to of ripening. *Food Chem.* 66. 1999, s. 375-380.
- [63] MCMAHON, D. J., et al. Water partitioning in mozzarella cheese and its relationship to cheese meltability. *J. Dairy Sci.* 82. 1999, s. 1361-1369.
- [64] GARCÍA, R. M., et al. Thermogravimetry (T_g) applied to the analysis of Cabrales cheese. *Thermochim. Acta.* 215. 1993, s. 281-289.
- [65] SALDO, J., et al. Changes in water binding in high-pressure treated cheese, measured by TGA (thermogravimetric analysis). *Innovative Food Sci. Emerg. Technol.* 3. 2002, s. 203-207.
- [66] YAZGAN, S., et al. Water-an important parameter for the preparation and proper use of certified reference materials. *Food Chem.* 96. 2006, s. 411-417.
- [67] HINZ, D. C. Evaluation of methods for the determination of water in substances with unknown chemical and thermal behaviour. *J. Pharm. Biomed.* 43. 2007, s. 779-783.
- [68] TOWNS, J. K. Moisture content in proteins: its effect and measurement. *J. Chromatogr. A.* 705. 1995, s. 115-127.
- [69] BARNES, A. F., et al. A review of the applications of thermal methods within the pharmaceutical industry. *J. Therm. Anal.* 40. 1993, s. 499-509.
- [70] WHISTLER, R. L. *Industrial Gums: Polysaccharides and Their Derivatives: Factors influencing gum costs and applications.* 1973, Academic Press, Ing.: London, UK.
- [71] KARGIN, V. A. a G. L.v. Slonimskij, *Úvod do fyzikální chemie polymerů.* 1. vydání. 1963, Praha: SNTL. s. 138.
- [72] BARTOVSKÁ, L. a M. Šišková. *Botnání.* Praha: Vydavatelství VŠCHT Praha, 2005. [cit. 2015-04-07]. [online] Dostupné z: www.vydavatelstvi.vscht.cz.
- [73] INDUSTRY, R. E. C. *Validation of the Memmert hot-air steriliser.* Editor: openPR, 2010. [cit. 2015-05-09]. [online] Dostupné z: www.openpr.com.
- [74] MITUTOYO. *Produkty.* Teplice: Mitutoyo Česko, s. r. o., 2014. [2015-05-09]. [online] Dostupné z: www.mitutoyo.cz.

- [75] *Polymer Formulation Development: Physical Properties of Polymeric Materials*. Ontario, Canada: Queen's University. [cit. 2015-05-09]. [online] Dostupné z: <http://chemeng.queensu.ca/>.
- [76] VOJTĚCH, D. *Materiály a jejich mezní stavy*. 1. vydání. 2010, Praha: Vydavatelství VŠCHT. s. 212.
- [77] MANDÁT, D. *Optická topografie a její vybrané aplikace*. Olomouc, 2011. [online] Dostupné z: www.thesis.cz. Disertace. Univerzita Palackého Olomouc, Přírodovědecká fakulta, Katedra experimentální fyziky.
- [78] MINAŘÍK, A., et al. Preliminary investigation of factors determining self-organised structures preparation in polymer layers. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 54. 2011, s. 4135-4142. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.03.025>. [online] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0017931011001712>.
- [79] MINAŘÍK, A., et al. Self-organised patterns in polymeric films solidified from diluted solutions – The effect of the substrate surface properties. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 78. 2014, s. 615-623. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.07.032>. [online] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0017931014006218>.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

DNA	deoxyribonukleová kyselina
RNA	ribonukleová kyselina
HEC	2-hydroxyethylcelulóza
HA	hyaluronan sodný
BM	Bénard-Marangoniho
P(M)	distribuce molekulové hmotnosti
$\langle M \rangle$	střední hodnota molekulových hmotností
M_w	hmotnostní střed molekulových hmotností
T_g	teplota skelného přechodu
TGA	termogravimetrická analýza
DSC	diferenciální skenovací kalorimetrie
w	hmotnostní podíl polymeru v roztoku
M90	molekulová hmotnost 90 kDa
t_R	čas rozpouštění
T_R	teplota rozpouštění
d	výška kapaliny ve formě
MCDS	sušící zařízení Micro Condensation Drying Systém
T_S	teplota solidifikace
dT	teplotní gradient
T_B	teplota solidifikace při botnání
T_D	teplota dosušení vzorků
σ_{max}	průměrná hodnota maximálního napětí při přetržení
ϵ_{max}	průměrná hodnota maximálního prodloužení při přetržení
u	měrná vlhkost

t	čas dosušení
δ_1	první měřená hodnota povrchového napětí
δ_{300}	hodnota povrchového napětí měřená v čase 300 s
$\Delta\delta$	změna povrchového napětí $\delta_{300} - \delta_1$

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Monomery D-glukosy spojené $\beta(1 \rightarrow 4)$ vazbou. [4].....	12
Obrázek 2: Monomerní jednotka hyaluronanu sodného. [7]	13
Obrázek 3: Proces spin-coatingu: a) nanesení malého objemu na substrát, b) akcelerace, c) rozprostření na povrchu, d) sušení produktu. [14].....	16
Obrázek 4: Průběh procesu tvorby filmu metodou dip-coating. [15]	16
Obrázek 5: Nástřik materiálu na substrát. Detail rovnoměrného rozprostření filmu na povrchu substrátu. [17]	17
Obrázek 6: Boční a svrchní pohled na vývoj struktur odlévané kapalně vrstvy. [33].....	19
Obrázek 7: Solidifikace odlévaného roztoku termoplastu. [18]	21
Obrázek 8: Závislost mechanické pevnosti na molekulové hmotnosti polymeru. [43].....	22
Obrázek 9: Závislost vody obsažené v polymeru na relativní vlhkosti, měřeno pomocí Karl- Fischerovy titrace (●), TGA (■) a DSC (▲). [57]	25
Obrázek 10: Vyloučený objem a) lineární, b) rozvětvené makromolekuly. Řetězec znázorněn černě, vyloučený objem menšími tečkami. [70]	27
Obrázek 11: Schéma zařízení pro generaci a udržování teplotních gradientů.	32
Obrázek 12: Srovnání tvarů kapek vody na PMMA a) bez plazmatické úpravy a b) s plazmatickou úpravou.	33
Obrázek 13: Řez formou používanou pro odlévání polymerních folií	33
Obrázek 14: Zařízení MCDS [21]	34
Obrázek 15: Sušárna Memmert [73]	34
Obrázek 16: Použitý tvar zkušební vzorku pro tahovou zkoušku. [75]	35
Obrázek 17: Optický profilometr Taylor Hobson – Talysurf CLI 500.	36
Obrázek 18: Fotografie polymerní folie se zvětšeným detailním výřezem (vlevo nahoře), graf mapování tloušťky folie (vpravo nahoře), graf závislosti napětí na poměrném prodloužení, tj. tahová křivka (dole) pro film solidifikovaný v MCDS ($T_S = 48\text{ °C}$, $dT = 2\text{ °C}$) z 1% roztoku M90 HEC bez následného botnání.	38
Obrázek 19: Fotografie polymerní folie se zvětšeným detailním výřezem (vlevo nahoře), graf mapování tloušťky folie (vpravo nahoře), tahová křivka (dole) pro film solidifikovaný v MCDS ($T_S = 48\text{ °C}$, $dT = 2\text{ °C}$) z 1% roztoku M90 HEC vystavený botnání 60 g vody v Memmert ($T_B = 50\text{ °C}$).	39
Obrázek 20: Povrchová topografie polymerní folie znázorněna optickou profilometrií.....	40

- Obrázek 21: Fotografie polymerní folie se zvětšeným detailním výřezem (vlevo nahoře), graf mapování tloušťky folie (vpravo nahoře), tahová křivka (dole) pro film solidifikovaný v MCDS ($T_S = 48\text{ °C}$, $dT = 2\text{ °C}$) z 1% roztoku M90 HEC vystavený botnání 20 g vody v Memmert ($T_B = 50\text{ °C}$). 41
- Obrázek 22: Fotografie polymerní folie se zvětšeným detailním výřezem (vlevo nahoře), graf mapování tloušťky folie (vpravo nahoře), tahová křivka (dole) pro film solidifikovaný v MCDS ($T_S = 48\text{ °C}$, $dT = 2\text{ °C}$) z 1% roztoku M90 HEC vystavený botnání 40 g vody v Memmert ($T_B = 50\text{ °C}$). 42
- Obrázek 23: Fotografie polymerní folie se zvětšeným detailním výřezem (vlevo nahoře), graf mapování tloušťky folie (vpravo nahoře), tahová křivka (dole) pro film solidifikovaný v MCDS ($T_S = 48\text{ °C}$, $dT = 2\text{ °C}$) z 1% roztoku M90 HEC vystavený botnání 60 g vody v Memmert ($T_B = 50\text{ °C}$). 43
- Obrázek 24: Závislost měrné vlhkosti obsažené ve filmu na čase sušení. 44
- Obrázek 25: Fotografie polymerní folie se zvětšeným detailním výřezem (vlevo nahoře), graf mapování tloušťky folie (vpravo nahoře), tahová křivka (dole) pro film solidifikovaný v MCDS ($T_S = 48\text{ °C}$, $dT = 2\text{ °C}$) z 1% roztoku M90 HEC vystavený botnání 20 g vody v Memmert ($T_B = 50\text{ °C}$). 45
- Obrázek 26: Fotografie polymerní folie se zvětšeným detailním výřezem (vlevo nahoře), graf mapování tloušťky folie (vpravo nahoře), tahová křivka (dole) pro film solidifikovaný v MCDS ($T_S = 48\text{ °C}$, $dT = 2\text{ °C}$) z 1% roztoku M90 HEC vystavený botnání 20 g vody v Memmert ($T_B = 50\text{ °C}$). 46
- Obrázek 27: Tahová křivka pro folii solidifikovanou v zařízení MCDS ($T_S = 43\text{ °C}$, $dT = 3\text{ °C}$) z 1,2 hm. % vodného roztoku HA ($M = 216\text{ kDa}$) rozpuštěného v zařízení generujícím teplotní gradient při nastavených teplotách na topné/chladicí ploše 50/27 °C. 48
- Obrázek 28: Tahová křivka pro folii solidifikovanou v zařízení MCDS ($T_S = 43\text{ °C}$, $dT = 3\text{ °C}$) z 1,2 hm. % vodného roztoku HA ($M = 216\text{ kDa}$) připraveného třepáním při laboratorní teplotě. 48
- Obrázek 29: Tahová křivka pro folii solidifikovanou v sušárně Memmert ($T_S = 50\text{ °C}$) z 1,2 hm. % vodného roztoku HA ($M = 216\text{ kDa}$) připraveného třepáním při laboratorní teplotě. 49

- Obrázek 30: Povrchový profil folie solidifikované v Memmert ($T_S = 50\text{ °C}$) z 1,2 hm. % roztoku HA ($M = 216\text{ kDa}$) rozpuštěného v zařízení generujícím teplotní gradient při nastavených teplotách na topné/chladicí ploše 55/22 °C. 50
- Obrázek 31: Tahová křivka (dole) pro folii solidifikovanou v sušárně Memmert ($T_S = 50\text{ °C}$) z 0,65% vodného roztoku HA ($M = 250\text{--}450\text{ kDa}$) připraveného třepáním při laboratorní teplotě. 51
- Obrázek 32: Tahová křivka pro folii solidifikovanou v zařízení MCDS ($T_S = 43\text{ °C}$, $dT = 3\text{ °C}$) z 0,65% vodného roztoku HA ($M_w = 250\text{--}450\text{ kDa}$) rozpuštěného v zařízení generujícím teplotní gradient při nastavených teplotách na topné/chladicí ploše 50/27 °C. 53
- Obrázek 33: Tahová křivka pro folii solidifikovanou v zařízení MCDS ($T_S = 43\text{ °C}$, $dT = 3\text{ °C}$) z 0,7% vodného roztoku HA ($M_w = 250\text{--}450\text{ kDa}$) rozpuštěného v zařízení generujícím teplotní gradient při nastavených teplotách na topné/chladicí ploše 50/27 °C. 53

SEZNAM TABULEK

<i>Tabulka 1: Naměřené hodnoty změny povrchového napětí</i>	<i>52</i>
---	-----------