



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

## POLY(VINYLALKOHOLOVÉ) VRSTVY S ŘÍZENÝM UVOLŇOVÁNÍM AKTIVNÍCH LÁTEK

POLY(VINYLALCOHOL) LAYERS WITH CONTROLLED RELEASE OF ACTIVE SUBSTANCES

### DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

**Bc. Dominika Blažková**

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

**Ing. Michal Kalina, Ph.D.**

**BRNO 2025**

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP2101/2024 Akademický rok: 2024/25  
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie  
Studentka: **Bc. Dominika Blažková**  
Studijní program: Chemie pro medicínské aplikace  
Studijní obor: Procesy a materiály medicínských aplikací  
Vedoucí práce: **Ing. Michal Kalina, Ph.D.**

### Název diplomové práce:

Poly(vinylalkoholové) vrstvy s řízeným uvolňováním aktivních látek

### Zadání diplomové práce:

- 1) Vypracovat literární rešerši zaměřenou na přípravu stabilních PVA vrstev/folií, které jsou nerozpustné ve vodě a zároveň definovat způsoby jejich modifikace s ohledem na potenciální využití jako obalové materiály.
- 2) Na základě literární rešerše definovat a následně experimentálně optimalizovat postup přípravy stabilních PVA vrstev/folií.
- 3) Zaměřit se na možnosti modifikace mechanických a transportních charakteristik těchto materiálů inkorporací vhodných aditiv.
- 4) Provést charakterizaci jednotlivých připravených materiálů a studovat vzájemný vztah mezi jejich mechanickými a transportními charakteristikami.
- 5) Kriticky zhodnotit získané výsledky a formulovat závěry s ohledem na potenciální využití v oblasti obalových materiálů.

## **Termín odevzdání diplomové práce: 5.5.2025:**

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

-----

Bc. Dominika Blažková  
studentka

Ing. Michal Kalina, Ph.D.  
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.  
vedoucí ústavu

-----

V Brně dne 3.2.2025

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.  
děkan

## **Abstrakt**

Tato diplomová práce se zabývá optimalizací přípravy polyvinylalkoholových (PVA) filmů s různými aditivami a charakterizací jejich mechanických a transportních vlastností. Hlavním cílem bylo zhodnotit vliv přísady škrobu a kyseliny citronové na vlastnosti výsledných filmů. Byly připraveny tři typy vzorků: čisté PVA filmy, PVA filmy se škrobem a PVA filmy se škrobem a kyselinou citronovou. Všechny vzorky byly hodnoceny z hlediska fyzikálních a mechanických parametrů. Byla měřena jejich tloušťka, schopnost bobtnání ve vodném prostředí a mechanické vlastnosti pomocí tahové zkoušky na mechanické trhačce. Morfologie povrchu filmů byla analyzována pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM), která umožnila pozorovat změny v mikrostruktuře v závislosti na složení filmu. Další část experimentů byla zaměřena na studium transportních vlastností filmů s využitím methylenové modři jako modelové látky. Filmy byly připravovány v 1 g/l roztoku methylenové modři a následně testovány v transportních experimentech za použití 1hm.% agarózového gelu jako modelového prostředí. Nejnižší hodnoty difúzních koeficientů byly naměřeny u čistých PVA vrstev, což souvisí s jejich kompaktní a málo porézní strukturou. PVA filmy se škrobem vykazovaly vyšší hodnoty difúzních koeficientů. Nejvyšší hodnoty byly pozorovány u PVA vrstev se škrobem i kyselinou citrónovou, což odpovídá zvýšené porositě, která byla potvrzena i pomocí rtuťové porozimetrie.

## **Klíčová slova**

Hydrogel, PVA, PVA filmy, škrob, kyselina citrónová, síťování, bobtnání, methylenová modř, difúze

## **Abstract**

This thesis focuses on the optimization of the preparation of polyvinylalcohol (PVA) films with various additives and the characterization of their mechanical and transport properties. The main objective was to evaluate the effect of starch and citric acid addition on the properties of the resulting films. Three types of samples were prepared: pure PVA films, PVA films with starch, and PVA films with starch and citric acid. All samples were evaluated in terms of their physical and mechanical parameters. Film thickness, swelling capacity in aqueous media, and mechanical properties were measured using a tensile test on a mechanical testing machine. Surface morphology was analyzed using atomic force microscopy (AFM), which enabled the observation of microstructural changes depending on the film composition. The next part of the experiment focused on studying the transport properties of the films using methylene blue as a model compound. The films were prepared in a 1 g/l solution of methylene blue and subsequently tested in transport experiments using 1 wt.% agarose gel as the model medium. The lowest diffusion coefficient values were measured for the pure PVA layers, which is related to their compact and low porosity structure. PVA films containing starch exhibited higher diffusion coefficients. The highest values were observed in PVA layers with both starch and citric acid, which corresponds to increased porosity confirmed by mercury porosimetry.

## **Key words**

Hydrogel, PVA, PVA films, starch, citric acid, crosslinking, swelling, methylene blue, diffusion

BLAŽKOVÁ, Dominika. *Poly(vinylalkoholové) vrstvy s řízeným uvolňováním aktivních látek*. Online, diplomová práce. Michal KALINA (vedoucí práce). Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2025. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/164828>. [cit. 2025-05-05].

## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....  
Bc. Dominika Blažková

## **PODĚKOVÁNÍ**

Tímto bych ráda poděkovala svému vedoucímu Ing. Michalovi Kalinovi, Ph.D. za cenné rady, ochotu, vstřícnost a čas, který mi věnoval při vypracovávání této diplomové práce. V neposlední řadě bych ráda poděkovala také své rodině a partnerovi za jejich velkou podporu během celého studia.

## Obsah

1	ÚVOD.....	8
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	9
2.1	Gely .....	9
2.1.1	Příprava gelů .....	9
2.2	Hydrogely .....	9
2.2.1	Příprava hydrogelů .....	10
2.2.2	Využití hydrogelů.....	12
2.3	Xerogely .....	13
2.4	Polyvinylalkohol .....	13
2.4.1	Využití PVA.....	14
2.5	PVA hydrogely .....	15
2.5.1	Příprava hydrogelu .....	15
2.5.2	Využití PVA hydrogelů.....	17
2.6	Filmotvorné vlastnosti PVA .....	18
2.6.1	Aditiva pro modifikaci PVA filmů.....	18
2.6.2	Využití PVA filmů.....	19
2.7	Mechanické charakterizace PVA filmů.....	19
2.7.1	Mechanická trhačka.....	19
2.7.2	AFM.....	19
2.8	Transportní charakteristiky PVA filmů.....	20
2.8.1	Difúze.....	20
2.8.2	Metoda okamžitého plošného zdroje.....	21
3	REŠERŠE AKTUÁLNÍ LITERATURY .....	23
3.1	Semi-IPN materiály na bázi PVA.....	23
3.2	Další možnosti modifikace PVA hydrogelů .....	24
3.2.1	PVA filmy s kyselinou citronovou.....	26
4	CÍL PRÁCE .....	28
5	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	29
5.1	Použité chemikálie .....	29
5.2	Použité přístroje a pomůcky .....	29
5.3	Optimalizace přípravy PVA tenkých filmů.....	29

5.4	Charakterizace PVA tenkých filmů.....	32
5.4.1	Měření tloušťky PVA filmu.....	32
5.4.2	Botnací experimenty.....	32
5.4.3	Mechanická trhačka.....	33
5.4.4	Rtuťová porozimetrie.....	34
5.4.5	AFM mikroskopie.....	35
5.5	Studium uvolňování methylenové modři z PVA filmu.....	35
5.5.1	Transportní experimenty.....	35
5.5.2	Kalibrační křivky methylenové modři.....	36
6	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	37
6.1	Optimalizace přípravy filmů.....	37
6.1.1	Příprava čistých PVA filmů.....	37
6.1.2	Příprava PVA filmů se škrobem.....	38
6.1.3	Příprava PVA filmů s kyselinou citrónovou.....	38
6.2	Charakterizace PVA filmů.....	39
6.2.1	Tloušťka filmů.....	39
6.2.2	Botnání a rozpouštění.....	39
6.2.3	Mechanická trhačka.....	41
6.2.4	Rtuťová porozimetrie.....	44
6.2.5	AFM mikroskopie.....	45
6.3	Transportní experimenty.....	47
6.3.1	Kalibrační křivka.....	48
6.3.2	Uvolňování MM z PVA filmů.....	49
7	ZÁVĚR.....	55
8	ZDROJE.....	57
9	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	65
9.1	Seznam použitých zkratk.....	65
9.2	Seznam použitých symbolů.....	65
10	PŘÍLOHY.....	67

# 1 ÚVOD

Polyvinylalkohol (PVA) je syntetický, ve vodě rozpustný polymer, který díky svým jedinečným vlastnostem, jako jsou dobré filmotvorné vlastnosti, biokompatibilita, netoxičita a chemická stabilita, nachází široké uplatnění v mnoha oblastech materiálového výzkumu. Díky svým charakteristikám je PVA hojně využíván při výrobě tenkých polymerních filmů, které se uplatňují například v oblasti obalových materiálů, farmaceutických nosičů léčiv a membrán pro řízené uvolňování. Díky své variabilitě, snadné zpracovatelnosti a možnosti ekologické modifikace patří PVA filmy mezi perspektivní materiály pro budoucí technologický vývoj napříč mnoha oblastmi.

Vzhledem ke stále rostoucím požadavkům na cenu, ekologickou šetrnost a udržitelnost materiálů, je stále častěji snaha o modifikaci PVA za použití přírodních a biologicky odbouratelných složek. Mezi nejčastěji využívaná aditiva patří přírodní polysacharidy, jako je škrob, nebo organické kyseliny, například kyselina citronová.

Jedním z důležitých aspektů výzkumu polymerních filmů je studium jejich transportních vlastností, především schopnosti difundovat nebo uvolňovat určité látky do okolního prostředí. To má klíčový význam zejména při návrhu materiálů pro aplikace v oblasti obalů s řízeným uvolňováním, v nosičích léčiv nebo v aktivních obalech pro potraviny. V tomto kontextu se jako modelová látka často používá methylenová modř – barvivo, které umožňuje vizuální i kvantitativní sledování difuzních procesů.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Gely

Polymerní gel je disperzní systém tvořený trojrozměrnou sítí pružných zesíťovaných řetězců polymeru, která obsahuje ve své struktuře (pórech) použité disperzní prostředí (rozpouštědlo). 3D síť hydrogelu je možné získat chemickými nebo fyzikálními procesy. Vzniklé gely tak mohou být zesíťovány chemicky kovalentními vazbami (chemický gel) nebo na základě fyzikálních nekovalentních interakcí jako jsou vodíkové můstky, van der Waalsovy síly nebo hydrofobní a iontové interakce (fyzikální gel). Proces vzniku chemického gelu na základě chemické reakce je ireverzibilní, naopak v případě fyzikálních gelace je proces vzniku gelu, založený často na sol–gelovém přechodu, obvykle reverzibilní [1].

#### 2.1.1 Příprava gelů

Proces gelace je založen na vzájemném spojování makromolekulárních řetězců. Toto nejprve vede k postupně větším rozvětveným, ale rozpustným polymerům. Tato směs rozvětveného polydisperzního polymeru se nazývá sol. Pokračováním spojování řetězců vede k více rozvětvenému polymeru, u kterého se snižuje rozpustnost. Tato fáze, složená z konečného počtu rozvětvených polymerů se nazývá gel nebo polymerní síť. Přechod ze systému s konečným rozvětveným polymerem na nekonečné molekuly se nazývá sol–gelový přechod (nebo gelace) a kritický bod, kde se gel poprvé objeví, se nazývá bod gelace [2].

#### *Fyzikálně zesíťované gely*

Jsou gely, u kterých je trojrozměrná struktura tvořena na základě nekovalentních interakcí. Výhodou fyzikálních gelů je to, že u jejich přípravy není nutnost použití síťovacích činidel. Fyzikální zesíťování je preferováno před chemickým zesíťováním zejména tam, kde je potřeba zabránit zbytkové toxicitě chemických přísad. Molekulární síly, které působí mezi složkami, závisí na velikosti částic polymeru a povaze média, ve kterém jsou dispergovány. Zahrnují vodíkové vazby, mezimolekulární asociace prostřednictvím van der Waalsových interakcí, hydrofobní interakce, elektrostatické interakce, meziřetězcové interakce polymerů nebo tvorbu lokálních krystalitů. Fyzikální gely jsou reverzibilní a jsou využívány v mnoha biologických a technologických aplikacích [3].

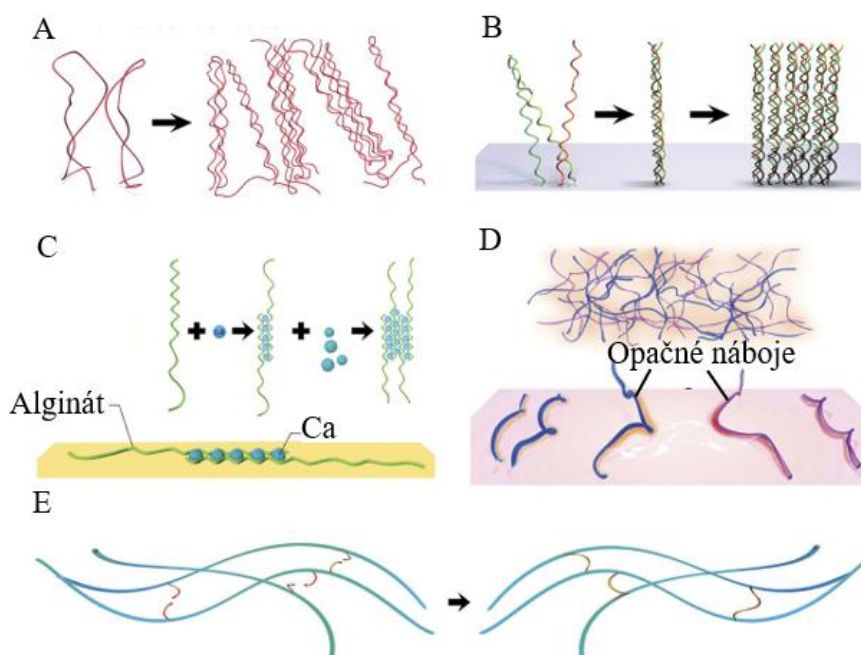
#### *Chemicky zesíťované gely*

Při metodě chemického zesíťování jsou molekulární řetězce navzájem spojeny chemickými vazbami, specificky tvoří stabilní zesíťované body kovalentními vazbami a následně se vytváří prostorová síťová struktura. Chemické gely obecně vykazují vynikající fyzikální stabilitu a mechanickou pevnost ve srovnání s fyzikálními hydrogely. V současnosti běžně používané způsoby přípravy zahrnují fotopolymerizaci, použití chemických síťovacích činidel, ozařování a enzymové síťování [4].

### 2.2 Hydrogely

Hydrogely představují podskupinu gelů a jsou tvořeny zesíťováním hydrofilních polymerních řetězců ve vodném prostředí. Proces gelace hydrogelu může zahrnovat celou řadu mechanismů vzniku fyzikálního propletení polymerních řetězců, přes elektrostatické interakce až po

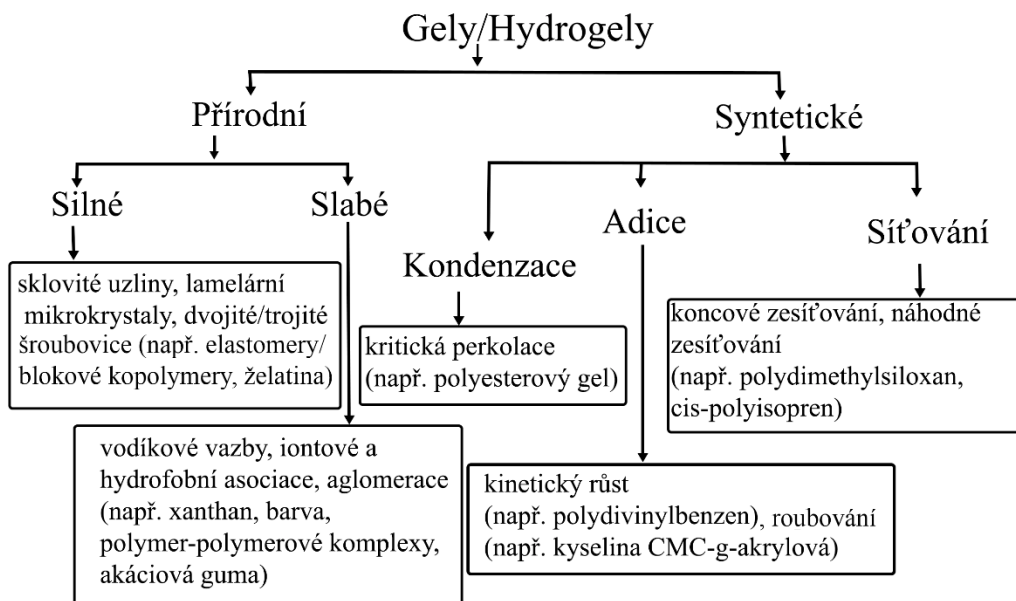
kovalentní chemické zesílení. Vzniklá struktura hydrogelů je pak bohatá na vodu, což je výhodné z hlediska využitelnosti v celé řadě oblastí, zahrnující tkáňového inženýrství a podávání léků [5]. Hydrogely vykazují schopnost botnat ve vodě, což jim umožňuje zadržovat velké množství vody ve své struktuře (až 3000krát vzhledem k obsahu pevného podílu), přestože je struktura hydrogelu ve vodě nerozpustná. Rozmanité kompozice hydrogelů jsou založeny na široké škále přírodních materiálů rostlinného i živočišného původu, na materiálech připravených modifikací přirozeně se vyskytujících struktur a rovněž na zesíťovaných syntetických polymerních materiálech. Na základě způsobu přípravy mohou být hydrogely (1) homopolymerní, (2) kopolymerní, (3) multipolymerní, (4) hydrogely s interpenetrující sítí [1; 6]. Hydrofilní povaha hydrogelů je způsobena přítomností funkčních skupin podél struktury jednotlivých řetězců. Když je hydrogel vysušen, dojde k odstranění vody z jeho struktury, což způsobí její kolaps. Gel přechází z expandovaného stavu maximálního botnutí do zhrouteného stavu s následným vypuzením rozpouštědla. Tento děj, dle povahy tvorby sítě hydrogelu, může být reverzibilní (v případě chemických gelů je reverzibilita často omezená). V suchém stavu vzniká materiál, který je nazýván xerogel. Jedná se o pevný materiál, který může v přítomnosti vody expandovat, dokud nedosáhne rovnovážného botnutí [7].



Obrázek 1: (A) Tepelně indukované propletení polymerních řetězců. (B) Molekulární samouspořádání. (C) Ionová gelace. (D) Elektrostatická interakce. (E) Chemické zesílení [5].

### 2.2.1 Příprava hydrogelů

Hydrogely lze připravovat celou řadou procesů, které vycházejí z přírodních i syntetických surovin. Shrnutí jednotlivých možných postupů výroby nabízí obrázek 2.



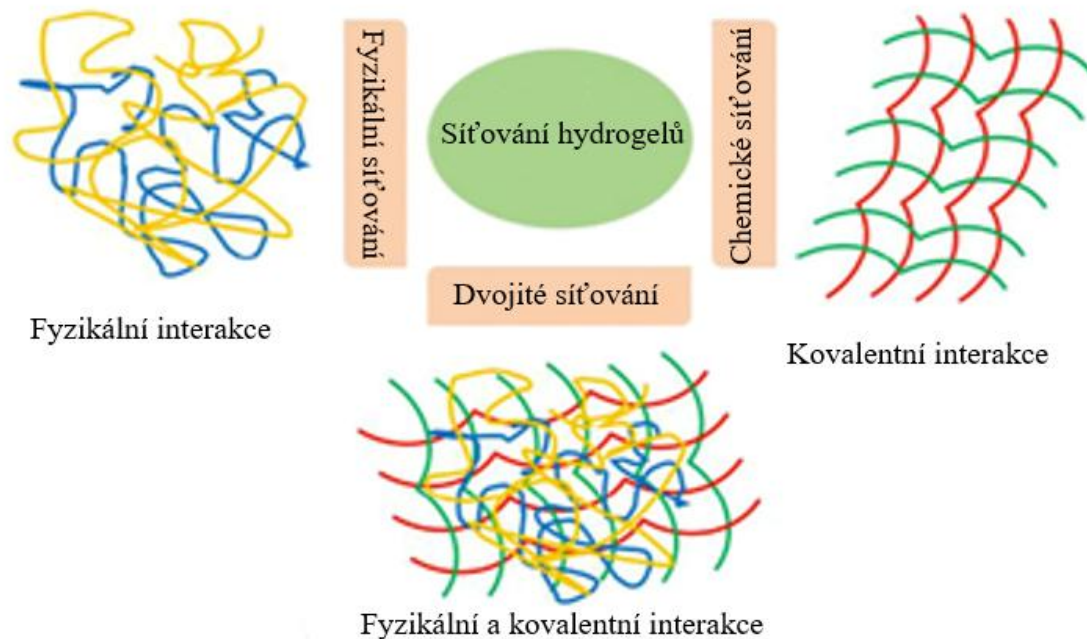
Obrázek 2 Klasifikace mechanismu gelace hydrogelu [8]

### ***Chemické síťování***

V chemicky zesíťovaných hydrogelech jsou jednotlivé polymerní řetězce vázány kovalentními vazbami. K vazbě dochází prostřednictvím funkčních skupin přítomných v polymerních řetězcích [9]. Většina jejich vazeb je silná a trvalá ve srovnání s vazbami fyzikálně zesíťovaných hydrogelů. Vykazují také obvykle zvýšenou stabilitu za fyziologických podmínek, vynikající mechanické vlastnosti a také laditelné degradační chování [10]. Chemické zesíťování je tvorba chemických kovalentních vazeb v trojrozměrně stabilních hydrogelech a zahrnuje procesy vzniku, jako jsou kopolymerizace, roubované polymerizace, fotopolymerizace, enzymatické síťování a rovněž vznik interpenetrovaných polymerních sítí [11].

### ***Fyzikální síťování***

Fyzikálně zesíťované hydrogely jsou obvykle vytvářeny intermolekulárními reverzibilními procesy, jako je iontová/elektrostatická interakce, vodíkové vazby, polymerizované propletení, hydrofobní/hydrofilní interakce, krystalizace/tvorba stereokomplexů, koordinace kovů a vrstvení  $\pi$ - $\pi$ . Hlavní výhodou fyzikálního zesíťování je biomedicínská bezpečnost díky nepřítomnosti chemických síťovacích činidel, které jsou často cytotoxické. Tyto hydrogely mohou být navrženy jako bioaktivní hydrogely pro enkapsulaci živých buněk, dodávání léčiv a terapeutických molekul [10; 12].



Obrázek 3: Chemické a fyzikální síťování [13]

### 2.2.2 Využití hydrogelů

Porézní síť a vysoce hydratovaná trojrozměrná struktura umožňuje hydrogelům napodobovat mikroprostředí lidské tkáně. Jejich fyzikální, mechanické, elektrické, chemické, morfologické, toxikologické a kompoziční vlastnosti mohou být modulovány tak, aby je bylo možné použít v různých biologických a biomedicínských aplikacích, jako je biosensing, podávání léků, léčba rakoviny nebo pro regenerativní medicínu [14]. Hydrogely představují v medicíně a biotechnologii důležitou třídu biomateriálů. Mnoho hydrogelů vykazuje vynikající biokompatibilitu s minimálními zánětlivými reakcemi a poškozením tkání [15].



Obrázek 4 Využití hydrogelů v medicíně [16]

Vzhledem ke své schopnosti absorbovat vodu jsou hydrogely předmětem výzkumu s cílem prozkoumat základy nabotnalých polymerních sítí a mají také široké uplatnění v mnoha technických oblastech, jako jsou materiály pro separaci proteinů a kontaktní čočky, nosné systémy a zařízení pro řízené uvolňování léků. Pro biologickou odbouratelnost hydrogelů se do jejich struktury zavádějí labilní vazby, které mohou být přítomny buď v příčných vazbách nebo v páteři sítě. Nestabilní vazby mohou být štěpeny za fyziologických podmínek, chemicky nebo enzymaticky, většinou ovšem na základě hydrolýzy [17].

Hydrogely obsahují přírodní polymery nebo syntetické polymery. Přírodní polymery jsou vhodné pro biomedicínské aplikace, protože jsou biokompatibilní, biologicky odbouratelné a obsahují biologicky rozpoznatelné části. Postrádají však požadované mechanické vlastnosti, které se musí blížit mechanickým vlastnostem místa aplikace. Avšak i přírodní polymery mohou po zavedení do lidského těla vyvolat imunitní/zánětlivé reakce. Naproti tomu syntetické polymerní hydrogely mohou být navrženy tak, aby poskytovaly požadované mechanické vlastnosti a další příznivé vlastnosti, i když nemají žádnou vlastní biologickou aktivitu [18].

### **2.3 Xerogely**

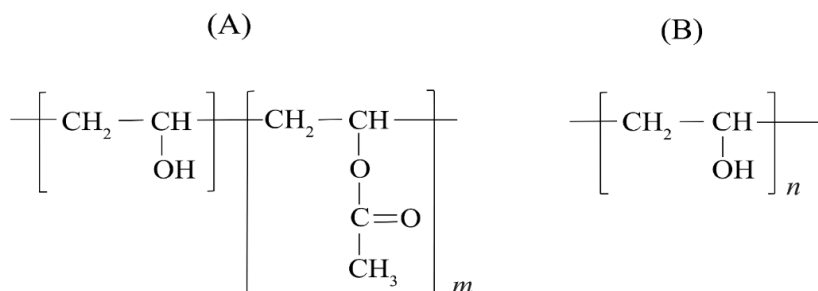
Xerogel je definován jako porézní materiál, který lze získat vysušením původního hydrogelového prekurzoru. Přestože je pórovitost a povrch xerogelů nižší než u aerogelů, vyznačují se snadnou a nenáročnou výrobou, lepší mechanickou stabilitou a vyšší hustotou ve srovnání s aerogely [19]. Zvýšený zájem o studium xerogelům je způsoben jejich větší hustotou, mechanickou stabilitou a snadnou a nenáročnou výrobou ve srovnání s jinými hydrogely a aerogely [20]. Fyzikální, chemické a biologické vlastnosti xerogelů závisí na prekurzorovém materiálu, podmínkách sušení a rozpouštěcím médiu [21].

### **2.4 Polyvinylalkohol**

Polyvinylalkohol (PVA) je lineární syntetický polymer vyrobený částečnou nebo úplnou hydrolýzou polyvinylacetátu za účelem odstranění acetátových skupin. Mechanické, fyzikální a chemické vlastnosti PVA závisí na stupni hydrolýzy. Výsledný polymer PVA je vysoce rozpustný ve vodě, ale odolný vůči většině organických rozpouštědel. Čím vyšší je stupeň hydroxylace a polymerace PVA, tím nižší je rozpustnost ve vodě a tím obtížnější je jeho krystalizace. Vzhledem k jeho rozpustnosti ve vodě musí být PVA zesíťován, aby se vytvořily hydrogely vhodné pro další využití. Síťování, ať už fyzikální nebo chemické, poskytuje strukturální stabilitu, kterou hydrogel potřebuje po nabotnání v přítomnosti vody nebo biologických tekutin. Stupeň zesíťování určuje množství absorpce tekutiny, a tedy fyzikální, chemické a difúzní vlastnosti polymeru, a nakonec i jeho biologické charakteristiky [22].

Polyvinylalkohol lze získat v různých formách, jako je film, vlákno nebo prášek. Jeho molekulová hmotnost se může pohybovat od 20 000 do 400 000 g/mol, stupeň hydrolýzy může být mezi 80 % a 99 %, délka vinylacetátového řetězce určuje jeho vlastnosti [23]. Vyšší molekulová hmotnost a stupeň hydrolýzy PVA polymerů zlepšují pevnost v tahu, odolnost proti vodě a přilnavost PVA filmů [24]. PVA je syntetický, ve vodě rozpustný polymer s vynikajícími filmotvornými, emulgačními a adhezivními vlastnostmi. Díky dobré pevnosti v tahu a biologické odbouratelnosti se používá v mnoha aplikacích, jako biomateriály [25].

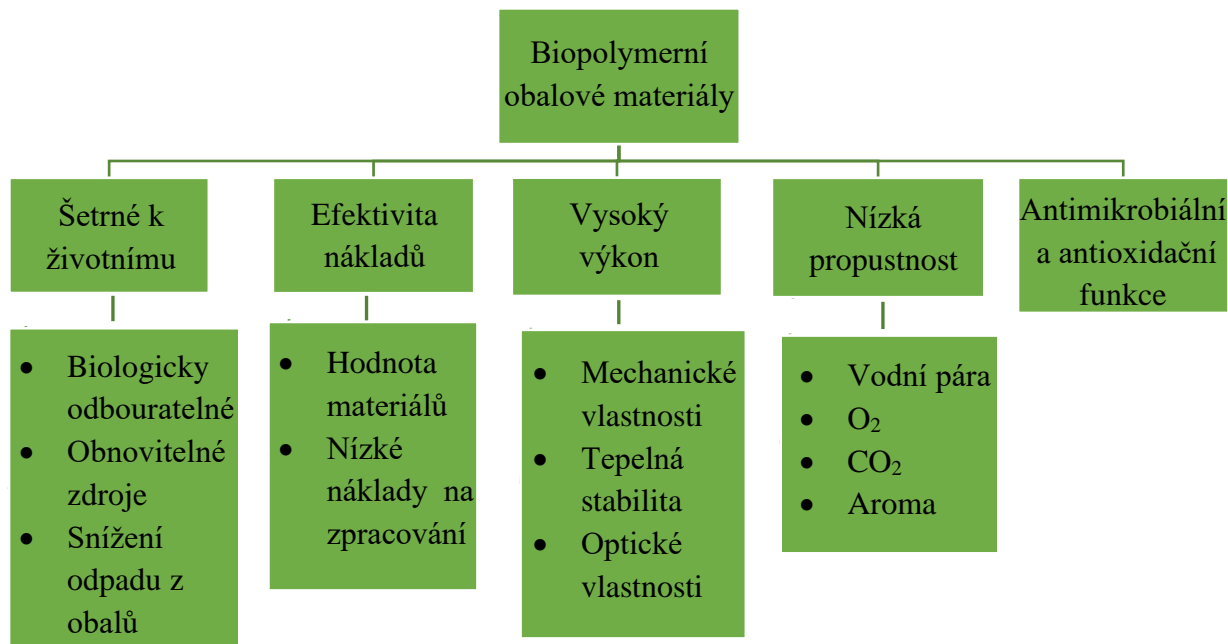
Fyzikální vlastnosti PVA jsou závislé na míře deacetylace řetězce, který souvisí se stupněm hydrolyzy polyvinylacetátu. PVA je obecně klasifikován do dvou skupin, částečně hydrolyzovaný a plně hydrolyzovaný [26].



Obrázek 5: Strukturální vzorec PVA (A) částečně hydrolyzovaný, (B) plně hydrolyzovaný [26]

### 2.4.1 Využití PVA

Polyvinylalkohol je jedním z nejoblíbenějších syntetických biopolymerů. Nachází své uplatnění v oblasti obalových materiálů a je základním předmětem tohoto přehledu díky své dobré biologické rozložitelnosti, kompatibilitě, zpracovatelnosti a přijatelným mechanickým a tepelným vlastnostem PVA existuje v různých morfologiích pro různé aplikace, včetně farmaceutických, biomedicínských a dalších. Například kuličky PVA gelu mohou být použity v systémech pro filtraci vody. Vysoká optická kvalita PVA fólií je užitečná v optických senzorech a zařízeních. Polymerní nanovláknenné membrány se používají v různých aplikacích, včetně baterií, filtračních materiálů, biomedicínských scaffoldů, palivových článků a osmotických elektráren. Vzhledem k hydrofilní povaze PVA se síťovadla používají k syntéze hydrogelů pro řadu aplikací [27]. PVA je schválen pro použití v medicíně a dermatologii včetně transdermálních náplastí, přípravy gelů, které rychle zasychají při aplikaci na kůži, a ve formulacích tablet s okamžitým a postupným uvolňováním. Mikrokuličky ze zesítěného polyvinylalkoholu se také používají pro řízené uvolňování perorálních léčiv. Oční roztoky, jako jsou syntetické slzy, mohou také obsahovat PVA, protože poskytuje dobré disperzní a filmotvorné vlastnosti [26].



Obrázek 6: Požadované vlastnosti pro biopolymerní obalové materiály [28]

## 2.5 PVA hydrogely

PVA je důležitý a všestranný neiontový hydrofilní polymer, který díky své biokompatibilitě přitahuje velkou pozornost mimo jiné v oblasti výzkumu hydrogelů. PVA hydrogely vznikají na základě chemického i fyzikálního síťování. Chemicky zesíťovaných hydrogelů PVA lze dosáhnout pomocí multifunkčních molekul aldehydu, jako je glutaraldehyd, glyoxal, látky obsahující boritany a za pomoci fotopolymerizačních postupů (např. využitím UV nebo gama záření). Nicméně použití chemického síťovadla může být doprovázeno nepříznivými účinky, jako jsou nežádoucí reakce s jinými složkami (pokud existují). Fyzikálně zesíťované hydrogely PVA jsou typicky preferovanými kandidáty pro různé aplikace, zejména v oblasti biomateriálů kvůli jejich vysoké úrovni čistoty a jednoduchém procesu gelace za mírných podmínek [29].

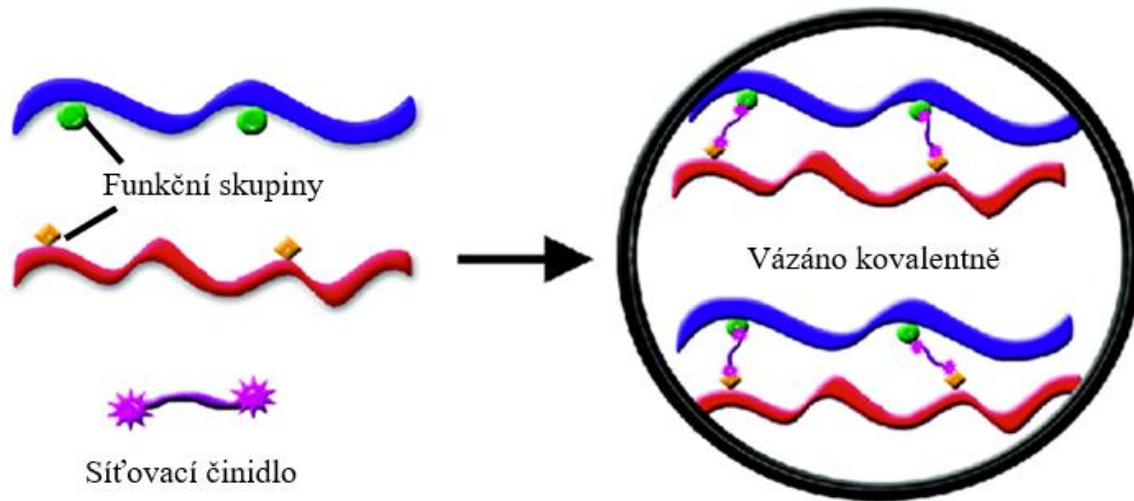
### 2.5.1 Příprava hydrogelu

PVA lze zesíťovat různými fyzikálními nebo chemickými postupy, jako je elektronový paprsek, gama ozařování, opakované cykly zmrazování a rozmrazování, fotozesíťování, reakcí s více činidly, jako je kyselina boritá, kyselina fenylboritá, dialdehydy, dikarboxylové kyseliny, dianhydridy nebo, chloridy vícesytných kyselin [30].

#### *Chemický PVA hydrogel*

Chemické zesíťování je tvorba chemických kovalentních vazeb v trojrozměrně stabilních hydrogelech a zahrnuje kopolymerizační zesíťování, roubované polymerační zesíťování, interpenetrující síťování, radiační polymerační zesíťování a enzymatické polymerační zesíťování [11]. Chemická síťovadla, která lze použít při přípravě PVA hydrogelů jsou formaldehyd, acetaldehyd, glutaraldehyd a další monoaldehydy [27]. Metody chemického zesíťování pro získání PVA hydrogelů vykazují výhody nižší spotřeby energie a času.

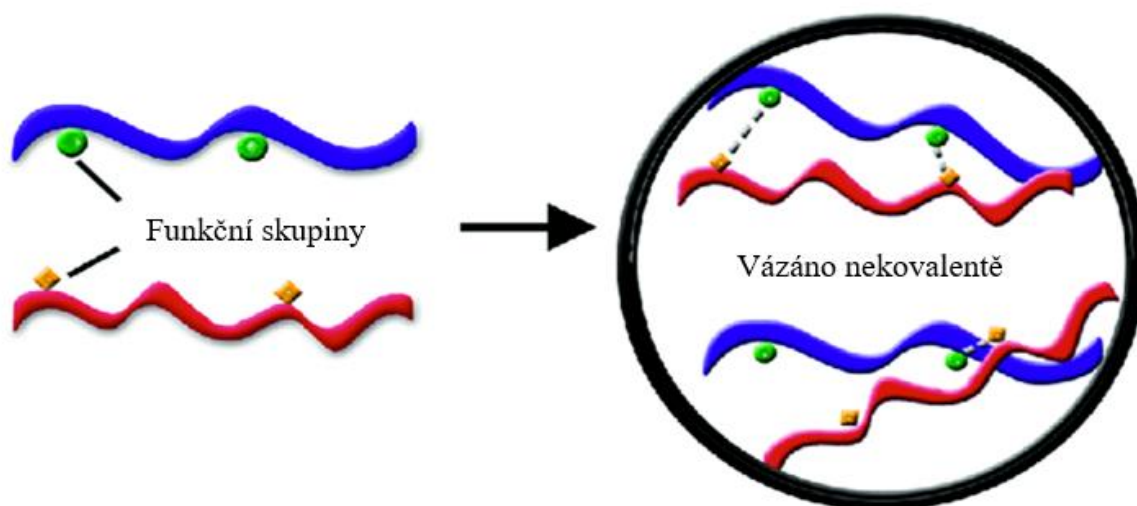
Nejpoužívanější metodou je síťování kyselinou boritou [31]. Většina aldehydů jsou vhodná síťovací činidla pro PVA a mohou reagovat s PVA acetalací za vzniku síťovací struktury. Takové PVA hydrogely mají vysokou stabilitu díky vytvořeným kovalentním vazbám [32].



Obrázek 7: Chemické síťování [33]

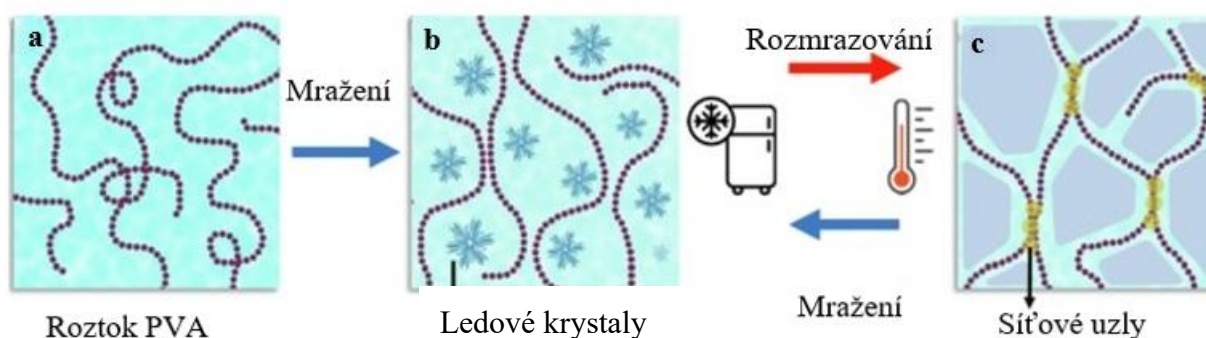
### ***Fyzikální PVA hydrogel***

Fyzikálně zesíťované hydrogely mohou být reverzibilní v důsledku nekovalentních interakcí. Tyto interakce mohou být různé povahy, jako jsou hydrofobní interakce, vodíkové můstky, elektrostatické interakce nebo dokonce krystalizované segmenty. Hlavní výhodou fyzikálního síťování je, že tato metoda neprodukuje toxické zbytky; na rozdíl od chemicky síťovaných hydrogelů [34]. Fyzikálně zesíťované PVA hydrogely jsou kvůli jejich vysoké úrovni čistoty a jednoduchosti gelace za mírných podmínek často využívány pro různé aplikace v oblastech souvisejících s biologickými materiály [29].



Obrázek 8: Fyzikální síťování [33]

Jednou z technik vzniku fyzikálního PVA hydrogelu je rovněž proces založen na opakovaném zmrazení a rozmrazení. Tato technika nabízí schopnost zesíťovat vodný roztok PVA bez zanechání chemického zbytku v gelové matici. Hydrogel PVA připravený touto technikou vykazuje některé užitečné vlastnosti, jako je viskoelastičita podobná tkáni, vysoká mechanická tuhost a pevnost, vysoký obsah vody a stabilita při pokojové teplotě [35].



Obrázek 9: Schéma přípravy PVA hydrogelů metodou mražení rozmrazování [29]

### 2.5.2 Využití PVA hydrogelů

PVA hydrogely mají mnoho výhod, které z nich dělají ideální scaffolds pro účely tkáňového inženýrství, včetně jeho tkáňové elasticity, vysokého obsahu vody a snadné výroby a sterilizace. Kromě toho, hojné hydroxylové skupiny nacházející se podél PVA páteře mohou být snadno modifikovány tak, aby zahrnovaly širokou škálu molekul v celém skeletu [36]. Fyzikálně síťované PVA hydrogely jsou díky vysoké čistotě, nepřítomnosti externích síťovacích činidel a jednoduchému procesu tvorby gelu vhodné pro aplikace v tkáňovém inženýrství a dodávání léčiv [37]. PVA hydrogely mohou být také využity jako obvazy na rány. Díky dobré

propustnosti pro vodu a kyslík a vysokému obsahu vlhkosti, mohou udržovat okolí rány vlhké a podporovat růst nové tkáně a hojení ran [38].

## **2.6 Filmotvorné vlastnosti PVA**

Biopolymerní film je v podstatě vysušená polymerní síť trojrozměrné gelové struktury [39]. Polyvinylalkohol má vynikající filmotvorné vlastnosti a vytváří pevné a pružné filmy s dobrou mechanickou odolností [40]. Pro jeho dobrou tvorbu filmu, vysokou hydrofilitu, rozpustnost ve vodě a vynikající chemickou stabilitu může být kombinován s různými syntetickými a přírodními polymery [41].

### **2.6.1 Aditiva pro modifikaci PVA filmů**

#### ***PVA filmy s kyselinou citronovou***

Kyselina citrónová (CA) s jednou hydroxylovou a třemi karboxylovými skupinami se široce vyskytuje v citrusových plodech a ananasech. Je to organická kyselina s molekulovým vzorcem  $C_6H_8O_7$ , která je netoxická a má antibakteriální vlastnosti. V současné době se používá jako konzervační prostředek, potravinářská přísada, čisticí prostředek a také jako síťovací činidlo nebo změkčovadlo, které už při malém množství učiní filmy elastičtější. Jako polykarboxylová kyselina lze CA použít jako přírodní síťovací činidlo v procesu tepelného síťování PVA filmů, které mohou reagovat s hydroxylovými skupinami řetězců PVA při vysoké teplotě a vytvářet mezi nimi intermolekulární a intramolekulární esterové vazby [42; 43; 44].

#### ***PVA filmy se škrobem***

Škrob je, díky jeho potenciálu vytvářet souvislou matici při nízkých nákladech, jedním z nejdůležitějších polysacharidů používaných k vývoji biologicky odbouratelných filmů [45]. Škrob má granulární strukturu a skládá se ze dvou makromolekul: amylozy a amylopektinu. Oba polymery jsou zodpovědné za jeho krystalizaci, která vede ke změnám mechanické odezvy škrobových produktů [46]. Fólie na bázi škrobu jsou bez zápachu, bezbarvé, průhledné a mají velmi nízkou propustnost pro kyslík. Škrobové filmy mají však některé nevýhody, jako jsou špatné vlastnosti bariéry proti vodní páře a vysoká tuhost, které se během skladování zvyšují v důsledku postupu krystalizace v podmínkách vysoké relativní vlhkosti a agregace řetězců v důsledku progresivní tvorby vodíkových vazeb [47]. PVA je široce používaný polymer v balení potravin, má vlastnosti, jako je biologická odbouratelnost, chemická odolnost, nízká propustnost pro kyslík a schopnost tvořit film. V kombinaci se škrobem je tedy možné vytvořit filmy se sníženou hydrofilitou a zlepšenými mechanickými vlastnostmi [48]. Bioaktivní fólie na bázi škrobu s antibakteriálními, antioxidačními, UV, kyslíkovými a vodními parozábranami mohou omezit množení mikroorganismů a prodloužit trvanlivost balených potravin. Inteligentní filmy na bázi škrobu s vlastnostmi citlivými na pH, teplotu, magnetické pole, glukózu a enzymy lze použít ke sledování čerstvosti potravin a řízení dodávky funkčních přísad a léků. Proto je vývoj biologicky odbouratelných bioaktivních a inteligentních filmů na bázi škrobu obzvláště důležitý [49].

## 2.6.2 Využití PVA filmů

Polymerní tenké filmy nacházejí širokou škálu technologických aplikací, jako jsou povlaky, lepidla, litografie, senzory, elektrochemické články a jako izolační vrstva v elektronických zařízeních [50]. PVA filmy jsou také hojně využívány v oblasti biomedicíny a farmacie [51].

### *Využití jako obalové materiály*

Kvůli svým výhodným vlastnostem, jako je tepelná stabilita, mechanická odolnost, dobrá zpracovatelnost a nízká cena jsou v oblasti obalových materiálů často využívány polymery na bázi petrochemie (jako je polyethylen, polypropylen, polystyren). Tyto polymery však v důsledku nedostatečné biologické rozložitelnosti, ekologické udržitelnosti a recyklovatelnosti způsobují závažné znečištění životního prostředí [52]. V současné době přitahuje velkou pozornost použití obalů z biodegradabilních polymerů [53]. Fólie na bázi PVA jsou díky svým vlastnostem vysoce prioritní v průmyslu balení potravin. Četné výzkumy zdůraznily význam použití PVA a jeho směsných fólií k nahrazení biologicky nerozložitelných plastů v oblasti balení potravin [23]. Obaly potravin jsou důležitou součástí potravinářských výrobků, a to jak pro ochranu kvality potravin, tak pro bezpečnost potravinářských produktů a pro zvýšení jejich přidané hodnoty. Potravinářské obalové materiály s dostatečnou mechanickou pevností, bariérovými vlastnostmi, tepelnou stabilitou, biologickou rozložitelností a antibakteriálními a antioxidačními vlastnostmi jsou nezbytné pro bezpečnost potravin a prodloužení trvanlivosti [54].

## 2.7 Mechanické charakterizace PVA filmů

### 2.7.1 Mechanická trhačka

Univerzální zkušební stroj, trhací stroj neboli "trhačka" je zařízení pro jednoosé namáhání vzorku materiálu. Tahová zkouška je destruktivní metoda testování, která poskytuje informace o pevnosti v tahu, meze kluzu a tažnosti materiálů. Měří sílu potřebnou k přetržení vzorku a rozsah jeho protažení až do bodu zlomu [55; 56]. Skládá se z pevného rámu, ve kterém se nachází pohyblivý příčný nosník, jenž aplikuje sílu na testovaný vzorek. Zatížení může být vyvíjeno elektromechanicky pomocí motoru a šroubového mechanismu nebo hydraulicky prostřednictvím tlakového oleje a pístu. Testovaný vzorek je uchycen mezi dvě čelisti, které jej pevně drží a zabráňují prokluzu během zkoušky. Během testu je síla a prodloužení vzorku zaznamenáváno přesným měřicím systémem, který obvykle obsahuje snímač síly a extenzometr. Výstupem testu je napětí-ovně – deformační křivka, která poskytuje klíčové informace o materiálu, jako je mez kluzu, pevnost v tahu a tažnost. Používá se ve strojírenství, stavebnictví, automobilovém i leteckém průmyslu k zajištění kvality a bezpečnosti materiálů. Menší varianty těchto strojů jsou využívány pro mikromechanické testy tenkých filmů nebo biomedicínských materiálů. Tahové testovací stroje jsou nezbytné pro výzkum a vývoj nových materiálů i kontrolu jejich vlastností v průmyslové praxi [57].

### 2.7.2 AFM

Atomární silová mikroskopie (AFM) patří mezi skenovací sondové mikroskopy a umožňuje analýzu povrchů s rozlišením na úrovni subnanometrů. Byla vyvinuta jako vylepšení rastrovací tunelové mikroskopie (STM), zejména pro zobrazování nevodivých vzorků. Rychle si získala pozornost v oblasti biofyziky díky své schopnosti pracovat v přirozených podmínkách. Na

rozdíl od SEM a TEM nevyžaduje složitou přípravu vzorků. Kromě zobrazování biomolekul, jako jsou proteiny, DNA a RNA, se používá i ke studiu membrán, buněk a tkání. AFM umožňuje nejen strukturní analýzu, ale i zkoumání mechanických, chemických a funkčních vlastností vzorků. Technika se využívá i k analýze molekulárních interakcí pomocí tzv. silových křivek. Díky mírným podmínkám zobrazování lze sledovat konformační změny a dynamiku biomolekul v reálném čase. [58]. AFM používá raménko s ostrým hrotem (cantileverem) ke skenování povrchu vzorku a měří interakci mezi povrchem vzorku a hrotem pro zobrazení nebo kvantifikaci sil hrot–vzorek. Konkrétně, když je hrot přiveden do blízkosti povrchu vzorku, interakce hrot–povrch vede k vychýlení raménka a změni signál vychýlení dopadajícího laserového paprsku na zadní straně konzoly. Když hrot skenuje přes povrch vzorku, jeho vertikální a horizontální pohyb bude zaznamenán měřením signálu vychýlení laseru fotodetektozem. Laserový signál je následně zpracován do trojrozměrné topografie povrchu vzorku. AFM může měřit ve třech zobrazovacích režimech, a to kontaktní, bezkontaktní a semikontaktní viz obrázek 10 [59].



Obrázek 10: Ilustrace měřících módů u AFM, kontaktní (vlevo), bezkontaktní (uprostřed), semikontaktní (vpravo) [59]

## 2.8 Transportní charakteristiky PVA filmů

### 2.8.1 Difúze

Difúze je pohyb částic z oblasti s vyšší koncentrací do oblasti s nižší koncentrací. Difúze nastává v důsledku rozdílných chemických potenciálů v dílčích částech systému. Rychlost difúze je závislá na teplotě, velikosti difundujících částic, na skupenství systému a také na prostředí, ve kterém difúze probíhá. Odborně se tato nerovnováha nazývá koncentrační gradient. Proces difúze probíhá, dokud se koncentrace jednotlivých částic nevyrovnejí. Hustota difúzního toku (množství látky, které projde určitou plochou za časovou jednotku) je závislá na gradientu koncentrace. Matematicky je difúze popsána Fickovými zákony [60].

#### *První Fickův zákon*

První Fickův zákon říká, že hustota difúzního toku  $J$  je úměrná gradientu koncentrace. Znaménko mínus ve vztahu naznačuje, že difúze probíhá ve směru poklesu gradientu koncentrace. Matematické vyjádření rovnice (1).

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (1)$$

$D$  je difúzní koeficient,  $J$  vyjadřuje difúzní tok a  $\frac{dc}{dx}$  vyjadřuje gradient koncentrace [61].

Difúzní koeficient vyjadřuje počet molů látky, které za čas 1 s projdou plochou 1 m<sup>2</sup> při koncentračním gradientu 1 mol/m. Difúzní koeficient závisí na teplotě, viskozitě disperzního prostředí a velikosti transportované částice. Matematické vyjádření této závislosti udává Stokes-Einsteinova rovnice (2).

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} \quad (2)$$

Zde  $k_B$  vyjadřuje Boltzmanovu konstantu,  $T$  je absolutní teplota,  $\eta$  je dynamická viskozita využitého disperzního prostředí,  $R$  je hydrodynamický poloměr částic [62].

### **Druhý Fickův zákon**

Druhý Fickův zákon popisuje, jak se koncentrace látky mění v čase v důsledku difuze. Matematické vyjádření rovnice (3).

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3)$$

Zde  $c$  představuje koncentraci difundující látky,  $t$  je čas, po který difuze probíhá,  $x$  je prostorová souřadnice a  $D$  je difúzní koeficient pro danou látku [63].

### **2.8.2 Metoda okamžitého plošného zdroje**

Tato metoda představuje model, který vznikl řešením Fickových rovnic při splnění počátečních a okrajových podmínek (viz níže). Experimentálně se tento model realizuje pomocí nanesení malého množství látky ve formě tenké vrstvy na rovný povrch difuzního prostředí nebo mezi dvě stejná difuzní prostředí. Typickým příkladem je situace, kdy je filtrační papír nasáklý roztokem difundující látky vložen mezi dvě trubičky s difúzním médiem [64; 65].

V tomto případě je počáteční koncentrační pulz extrémně úzký, což odpovídá vlastnostem Diracovy funkce. Okrajové podmínky pro tento scénář jsou [64]:

$$\begin{array}{lll} t = 0 & x = 0 & c_1 = \frac{m}{\delta(x)A} \\ t = 0 & -\infty < x > \infty & c_1 = c_{10} \end{array}$$

Po uplynutí určité doby  $t$  bude průběh koncentrace při difúzi v jednom směru popsán následující rovnicí (4).

$$c_1 = \frac{m_1}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (4)$$

Pokud probíhá symetrická difúze do dvou stejných prostředí, koncentrace se určí podle rovnice (5).

$$c_1 = \frac{m_1}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (5)$$

Zde  $m_1$  označuje množství látky transportované přes rozhraní.

Pro experimentální určení rozložení koncentrace lze difúzní koeficient zjistit úpravou rovnice (4) do logaritmického tvaru na rovnici (6).

$$\ln c_1 = \ln \frac{m_1}{\sqrt{\pi Dt}} - \frac{x^2}{4Dt} \quad (6)$$

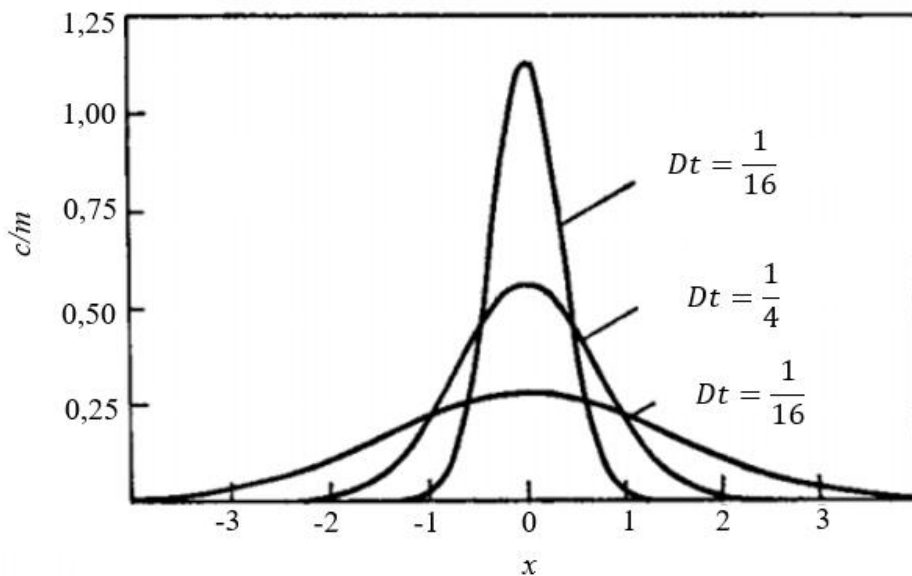
Graf závislosti  $\ln c_1$  na  $x^2$  odpovídá lineární přímkové závislosti  $\text{tg } \alpha = \frac{1}{4} Dt$ . Difúzní koeficient lze poté dopočítat z následujícího vztahu (7).

$$D = \frac{1}{4t \text{tg } \alpha} \quad (7)$$

Aby bylo možné použít toto řešení pro nekonečný systém, musí být vzorek dostatečně dlouhý, aby množství látky, které difunduje k jeho okrajům, bylo ve srovnání s celkovým množstvím zanedbatelné.

Pokud za zanedbatelné množství považujeme 0,1 % z celkového množství látky, volíme délku vzorku podle vztahu (8).

$$x' \approx 4\sqrt{Dt} \quad (8)$$



Obrázek 11: Rozdělení koncentrací pro difúzi z okamžitého plošného zdroje do nekonečného prostředí [65]

### 3 REŠERŠE AKTUÁLNÍ LITERATURY

V rámci rešerše odborné literatury bylo cílem studovat, jak vylepšit vlastnosti PVA filmu přidávkem různých aditiv, které ovlivňují mechanické i transportní charakteristiky PVA filmů.

#### 3.1 Semi-IPN materiály na bázi PVA

V této studii [66] byla připravena řada superabsorpčních semi-IPN hydrogelů polyvinylalkohol/poly (kyselina akrylová-co-akrylamid) (PVA-P(AA-co-AM)), které byly syntetizovány metodou volné radikálové polymerace za podmínek ultrazvuku. Série semi-IPN hydrogelů PVA-P (AA-co-AM) byla připravena radikálovou polymerací za podmínek ultrazvuku s následujícími postupy: 5 ml AA v kádince umístěné v ledové lázni bylo částečně neutralizováno přidáním roztoku NaOH po kapkách za současného míchání skleněnou tyčinkou. Později byly postupně za stálého míchání do roztoku přidávány další reaktanty jako AM, PVA a NMBA (N', N-methylenbisakrylamid) a také APS (peroxodisíran amonný). Poté byl výše uvedený roztok přemístěn do ultrazvukové čističky KQ-2200 CNC a udržován po dobu 3 h při 70 °C. Nakonec byl výsledný hydrogel vložen na 24 hodin do ethanolu, aby se odstranily nezreagované monomery. Vzorek byl vysušen ve vakuové sušárně při 80 °C do konstantní hmotnosti. Hydrogel dosáhl vynikající botnací schopnosti v roztoku NaCl. Vykazoval citlivost na pH a stabilní botnání v různých solných prostředích, přičemž proces botnání odpovídal Schottovu modelu. Adsorpční kapacita na kobaltnaté ionty ( $\text{Co}^{2+}$ ) dosáhla 184 mg/g, přičemž adsorpce byla endotermická a spontánní. Hydrogel se jeví jako slibný materiál pro čištění odpadních vod a odstranění těžkých kovů díky své účinnosti a nízkým nákladům.

V další studii [67] byla příprava semi-IPN filmu rozdělena na dva kroky. První krok byla příprava kompozitu PAN-PVA (polyanilin)-(polyvinylalkohol) a druhým poté přidání síťovadla k tomuto kompozitu. Kompozit PAN-PVA byl připraven ve stabilní disperzní formě podle techniky sterické stabilizace. Různé objemy anilinu (0,1–0,4 ml) byly připraveny k polymeraci v přítomnosti pevného objemu (10 ml) okyseleného 10% roztoku PVA (pH=1) s použitím peroxodisíranu amonného (APS) jako oxidantu a 1:1 APS: molárnímu poměru monomeru. Předchlazený kyselý vodný roztok APS byl za stálého míchání po kapkách přidáván k roztoku PVA a anilinu při teplotě -5 °C. Kompozit byl syntetizován ve formě jasně zeleného stabilního roztoku. Pro syntézu semi-IPN byly odebrány 2 ml každého z připravených kompozitů PAN-PVA a bylo k nim přidáno 0,2 ml formaldehydu (HCHO). Roztoky byly dobře promíchány a následně rozlity na skleněné desky, na kterých byly vysušeny za laboratorní teploty. Vysušené filmy byly sloupnuty, několikrát promyty 1 M roztokem HCl (v 50 % MeOH), sušeny ve vakuu po dobu 24 hodin a následně uchovávány v exsikátoru. Adsorpční vlastnosti čistých polymerů PVA, kompozitů a semi-IPN byly studovány standardní technikou. Zvážené části dokonale vysušených vzorků byly vystaveny exsikátoru obsahujícímu nasycený roztok  $\text{NaNO}_3$  (udržující vnitřní 65% relativní vlhkost), dokud nebylo dosaženo konstantní hmotnosti. Z přírůstku hmotnosti byla vypočtena absorpce vlhkosti (%). Nová syntéza PAN-PVA s-IPN úspěšně řeší zpracovatelské problémy PAN. Oproti dřívějším PAN-PVA kompozitům vykazuje lepší mechanické vlastnosti, tepelnou stabilitu a nižší absorpci vlhkosti. Zvýšená míra zesílení vedla ke snížení křehkosti při vyšším obsahu PAN, aniž by výrazně

ovlivnila elektrickou vodivost. Přestože vodivost těchto IPN nedosahuje úrovně kovů, je dostačující pro optické a elektronické aplikace. Tento materiál představuje slibnou alternativu s širším využitím.

V této studii [68] byly připraveny semi-IPN biosyntetické hydrogely polyvinylalkohol–alginát vápenatý (PAH) a plně interpenetrující polymerní síť (IPN hydrogel, PAHG) pro tkáňové inženýrství srdeční tkáně. Následně byla studována biologická odezva těchto hydrogelů. PVA–alginátový semi-IPN hydrogel (PAH) byl připraven řízeným síťováním alginátu sodného v přítomnosti poly(vinylalkoholu) za použití hydrogenfosforečnanu sodného a chloridu vápenatého. 2 % roztok alginátu sodného (roztok A) byl smíchán s roztokem B obsahujícím 5 % roztok PVA, 1,5 % hydrogenfosforečnan sodný a 1,5 % chlorid vápenatý. Směs byla odlita a inkubována při 60–70 °C po dobu 24 hodin. Takto vytvořený film byl ponořen do roztoku chloridu vápenatého na 6 minut a lyofilizován přes noc pro skladování. Biosyntetický IPN hydrogel PAHG s propojenými póry a mírnou hydrofobní povahou vykazoval vysokou pevnost v tahu a odolnost vůči únavě. Obsah strukturované a volné vody v jeho struktuře podporoval migraci buněk a dlouhodobou životaschopnost fibroblastů. Ve srovnání se semi-IPN hydrogelem (PAH) nabízí PAHG lepší mechanické vlastnosti a krevní kompatibilitu. Volná voda v materiálu usnadňuje pronikání buněk a podporuje jejich růst. Tyto vlastnosti činí PAHG slibným materiálem pro regeneraci srdeční tkáně.

Pro studii [69] byly připraveny poly(vinylalkohol) (PVA)–poly(kaprolakton)(PCL) semi-IPN scaffoldy tří různých složení 30:70 (PP37), 50:50 (PP55), 70:30 (PP73). Syntéza zahrnovala vysokorychlostní míchání (3000 ot. /min.) vodného roztoku polyvinylalkoholu a roztoků PCL v chloroformu ( $\text{CHCl}_3$ ) v koncentracích podporujících mísitelnost za použití mechanického míchadla k vytvoření homogenní pěny. Pěna byla okamžitě přenesena do forem, zmrazena při -70 °C a lyofilizována při -85 °C po dobu 24 hodin, aby se získaly 3D scaffoldy s propojenou porézní strukturou. Scaffold byl zesíťován 1% roztokem glutaraldehydu za vzniku semi-IPN. Následně byl promyt, aby se odstranily stopy glutaraldehydu a před použitím lyofilizován. 3D polyvinylalkoholové lešení bylo vyrobeno za použití 10 % vodného roztoku PVA podobným způsobem, který sloužil jako kontrola. PCL nemohlo být vyrobeno jako 3D scaffold pomocí této výrobní techniky a nemohlo být použito jako kontrolní základní materiál. Místo toho byl připraven 5 % roztok PCL v  $\text{CHCl}_3$  a odlit jako film pro srovnání s vlastnostmi semi-IPN scaffoldů. Hybridní scaffoldy PVA–PCL semi-IPN mají velký potenciál pro tkáňové inženýrství díky kombinaci výhodných vlastností obou polymerů. Vytvářejí vysoce porézní, propojenou strukturu podporující adhezi buněk a difuzi živin. Složení 50:50 vykazovalo nejlepší mechanické a absorpční vlastnosti, což zajišťuje optimální prostředí pro růst buněk. Tyto biokompatibilní scaffoldy představují slibnou platformu pro regeneraci chrupavky a budoucí využití specifických peptidů.

### 3.2 Další možnosti modifikace PVA hydrogelů

V dalším článku [70] byly připraveny tři různé vodné roztoky  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  o koncentracích 0,02 M, 0,1 M a 0,2 M. Byly použity tři baňky s kulatým dnem o objemu 100 ml. Tyto baňky byly postaveny na magnetické míchadlo a označeny jako A, B a C. Do každé baňky byl přidán 1,0 g PVA rozpuštěného v 5,0 ml vody. Následně bylo při laboratorní teplotě do baněk přidáno

0,5 ml roztoku  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  A (0,02 M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ), B (0,1 M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) a C (0,2 M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ). Poté byl za intenzivního míchání při laboratorní teplotě do každé baňky přidán 1,0 ml homogenní směsi 1M vodného roztoku NaOH a 1,25 ml 80 % roztoku hydrazinhydrátu. Roztoky postupně během 15 minut změnilly svou barvu nejprve z modré na bezbarvou a následně na hnědočervenou. Takto získané roztoky Cu–PVA byly odlity ve formě nanokompozitních filmů a byly označeny jako vzorek A, B a C. Vzorky A, B a C byly separovány a použity pro další charakterizaci. Vzorky byly změřeny digitálním mikrometrem a jejich tloušťka byla stanovena na 200–300  $\mu\text{m}$ . Byl syntetizován nanokompozitní film s Cu nanočásticemi zakotvenými v PVA matici. UV–VIS spektroskopie potvrdila vznik nanočástic s plazmonovým pásmem při 591 nm, což dále potvrdily analýzy XRD, SEM a TEM. Přítomnost Cu nanočástic snížila optický zakázaný pás PVA a zvýšila jeho index lomu. Fotoluminiscenční studie ukázaly výrazné zvýšení luminiscence ve filmu Cu–PVA oproti roztoku Cu–PVA. Zvýšená vodivost byla přisuzována tvorbě lokalizovaných elektronových stavů fungujících jako komplexy pro přenos náboje.

V další práci [71] byly připraveny vrstvy PVA/PEI (polyetherimid)/PEG (poly(ethylenglykol)) metodou odlévání a odpařování rozpouštědla. Nejprve byl připraven 7 hm.% roztok PVA rozpouštěním 7 g PVA v 93 ml deionizované vody při 90 °C. Poté byl připraven 7 hm.% roztok PEI naředěním 3,5 g 50 hm.% roztoku PEI 23,25 ml deionizované vody. Následně byl vytvořen 7 hm.% roztok PEG rozpouštěním 1,8 g PEG ve 24 ml deionizované vody při 25 °C. Poté byly připraveny směsi PVA, PEI a PEG smícháním jednotlivých roztoků v různých poměrech a poté míchány po dobu půl hodiny za vzniku homogenních roztoků. Roztoky byly odlity na čistou skleněnou desku a ponechány při laboratorní teplotě po dobu 24 hodin. Výsledné membrány byly odstraněny ze skleněné desky a sušeny ve vakuové sušárně při 50 °C po dobu 12 hodin. Tloušťka membrán byla cca. 100  $\mu\text{m}$ . FTIR a DSC analýzy potvrdily rozšířené vodíkové vazby mezi PVA a PEI, což snížilo krystalinitu membrány a zlepšilo její kompatibilitu. Propustnost  $\text{CO}_2$  klesala s rostoucím parciálním tlakem  $\text{CO}_2$ , zatímco propustnost  $\text{N}_2$  zůstávala téměř konstantní, což ukázalo selektivní transport  $\text{CO}_2$  a efektivní roli PEI jako přenašeče  $\text{CO}_2$ . Propustnost  $\text{CO}_2$  i  $\text{N}_2$  rostly s obsahem PEI, ale selektivita dosáhla maxima při hodnotě přibližně 24, což bylo více než u samotné PVA membrány. Sorpční chování membrány pro  $\text{CO}_2$  odpovídalo duálnímu sorpčnímu modelu, zatímco pro  $\text{N}_2$  odpovídalo Fickovu difuznímu modelu.

V tomto článku [72] byly zkoumány účinky přísad s různými funkčními skupinami, tj. hydroxylovými a karboxylovými skupinami, na fyzikální vlastnosti filmů směsi škrob/PVA. Jako přísady byly použity glycerol (GL) se 3 hydroxylovými skupinami, kyselina jantarová (SA) se 2 karboxylovými skupinami, kyselina jablečná (MA) s 1 hydroxylovými a 2 karboxylovými skupinami a kyselina vinná (TA) se 2 hydroxylovými a 2 karboxylovými skupinami. Fólie byly získány metodou odlévání do připravené formy. Nejprve byl roztok PVA připraven rozpouštěním PVA ve vodě při 95 °C. Škrob a přísady (GL, SA, MA a TA) byly míchány společně s vodou po dobu 10 minut pomocí mixéru. Formulace obsahovaly 10,86; 21,72; 32,57; 43,43 a 54,29 mmol GL, SA, MA a TA. Roztok PVA a směsný škrob/aditiva byly udržovány 5 minut při 95 °C. Poté byla směs míchána po dobu 50 minut mechanickým

míchadlem (1200 ot./min.) při laboratorní teplotě, aby se vytvořil homogenně gelovitý roztok. Celkové množství polymeru bylo 100 g. Škrob a PVA měly stejný hmotnostní poměr a obsah aditiva byl vyjádřen jako stejný počet molů přidaného GL. Bubliny, které vznikly při míchání byly odstraněny pomocí aspirátoru. Takto připravený gelovitý roztok byl nalit na předehřátou (70 °C) teflonovou formu o rozměrech (200 × 200 × 2 mm). Voda se odpařovala z forem ve větrané peci při 50 °C po dobu 12 hodin a ve studené laboratorní komoře při 5 °C po dobu 72 hodin. Vysušené filmy byly vloženy do otevřených polyethylenových sáčků a skladovány při 20 °C a 50 % vlhkosti po dobu 1 týdne před provedením měření. U filmů byla provedena charakterizace mechanických vlastností. Pevnost v tahu (*TS*) a prodloužení (*%E*) byly hodnoceny pomocí testovacího stroje Instron 6012. Z každého filmu byly vyříznuty čtyři 15 mm široké vzorky ve tvaru činky. Tloušťka každého kusu byla měřena na 3 místech podél zkušební délky pomocí přístroje Mitutoyo. Průměrná tloušťka vzorků byla zjištěna asi 0,25 mm. Testy byly prováděny při 20 °C a 50 % RH v místnosti s konstantní teplotou a vlhkostí. Dále byl také sledován stupeň nabotnění (*DS*) a rozpustnost (*S*) filmů. Výsledky měření pevnosti v tahu a prodloužení potvrdily, že hydroxylové a karboxylové skupiny jako funkční skupiny zvyšují pružnost a pevnost filmu. Stupeň botnění a rozpustnost filmů s přidaným GL/SA byly nízké. Nicméně *DS* a *S* filmů s přidaným MA nebo TA s hydroxylovými i karboxylovými skupinami byly srovnatelně vysoké. Když byla fólie sušena při nízké teplotě, vlastnosti fólií se evidentně zlepšily. To bylo považováno za výsledek vodíkové vazby, ke které došlo při nižší teplotě.

### 3.2.1 PVA filmy s kyselinou citronovou

V další studii [73] byly připraveny filmy ze směsi škrob/polyvinylalkoholu (PVA) za použití kukuřičného škrobu, polyvinylalkoholu (PVA), glycerolu (GL) a kyseliny citrónové (CA). Jako síťovací činidlo byl použit glutaraldehyd (GLU).

Fólie ze směsi škrob/PVA byly připraveny metodou lití. Nejprve byl roztok PVA připraven rozpuštěním PVA ve vodě při 90 °C. Škrob a přísady (GL a CA) byly míchány přímo spolu s vodou pomocí mixéru Kitchenaid po dobu 10 minut. Formulace obsahovaly 10, 20, 30, 40 a 50 % GL a CA (hmotnostní báze škrob/PVA). GLU bylo přidáno 0,045; 0,09; 0,19; 0,375 a 75 % (hmotnostní báze škrob/PVA). Roztok PVA a směsný škrob/aditiva byly míchány při 90 °C po dobu 6 minut. Poté byla směs míchána za vzniku homogenního viskózního roztoku mechanickým míchadlem (1000 ot./min.) při laboratorní teplotě po dobu 50 minut. Celkové množství polymeru bylo 100 g. Škrob a PVA měly stejný hmotnostní poměr a obsah přísad byl vyjádřen jako poměr hmotnostních procent přísad k celkovému škrobu a PVA. Bubliny byly odstraněny pomocí aspirátoru. Takto připravený viskózní roztok byl nalit na předehřátou (75 °C) teflonovou formu (200 x 200 x 1 mm<sup>3</sup>). Voda se odpařovala z forem ve větrané peci při 50 °C po dobu 12 hodin a v chladné laboratorní komoře při 5 °C po dobu 72 hodin. Vysušené filmy byly vloženy do otevřených polyetylenových sáčků a skladovány při 25 °C a při RH 50 % po dobu jednoho týdne, než byly změřeny. Obdobně jako v publikaci [72] byly změřeny nechanické vlastnosti filmů. Výsledky *TS*, *% E*, *DS* a *S* syntetizovaných filmů s přidáním GL a CA jako přísad prokázaly, že film získal vynikající vlastnosti s přidáním CA. Hodnota *DS* filmu s přidaným CA však byla vyšší než u filmů s přidaným GL. Hodnoty *TS*, *% E*, *DS* a *S* byly opět lepší, když byl film sušen při 5 °C než při 50 °C, protože vodíkové vazby nastávají při

nízké teplotě. Film, do kterého byl přidán CA obsahující hydroxylové i karboxylové skupiny, měl lepší vlastnosti ve srovnání s filmem s přidaným GL, který měl pouze hydroxylovou skupinu. S nárůstem obsahu GLU bylo potvrzeno, že hodnoty DS a S klesají. Efekt zesíťení je vynikající při použití malého množství, protože CA reagoval převážně s GLU. Tato studie prokázala, že CA je užitečná a neškodná pro lidské tělo. Může být tedy použit jako změkčovadlo namísto široce používaného GL.

V dalším článku [74] byly připraveny kompozitní filmy PVA a xylanu. Jako změkčovadlo a síťovadlo byla využita kyselina citrónová. Filmy byly připraveny metodou odlévání. Nejprve byl připraven roztok PVA v jednohrdlé baňce s kulatým dnem. Roztok byl nejdříve míchán 30 minut při laboratorní teplotě a následně byla baňka vložena do olejové lázně o teplotě 95 °C. Zde byl roztok míchán po dobu 1 hodiny, než byl vytvořen homogenní roztok. Následně byl do roztoku PVA při 95 °C přidán xylan a CA (množství kyseliny citrónové bylo založeno na celkovém množství PVA a xylanu). Byla do roztoku přidávána v rozmezí 0–50 hm.% a celá směs byla míchána ještě 30 minut. Poté by konečný roztok udržován při teplotě 75 °C po dobu 4 hodin. Nakonec byl roztok nalit do teflonové formy a následně sušen při 50 °C. Kompozitní filmy PVA/xylan připravené s kyselinou citrónovou (CA) vykazovaly výrazné zlepšení mechanických vlastností, zejména pevnosti v tahu a pružnosti. Optimalizací poměru PVA/xylan a obsahu CA bylo možné dosáhnout lepší rovnováhy mezi pevností a flexibilitou. CA jako síťovací činidlo zvyšovala pevnost, ale snižovala pružnost, přičemž zároveň ovlivňovala propustnost vlhkosti. Vyšší obsah xylanu vedl k větší biologické rozložitelnosti, přičemž filmy bez CA degradovaly rychleji než ty s CA. Tyto kompozitní materiály mají díky své biologické rozložitelnosti potenciál nahradit ropné produkty v zemědělství a balení potravin.

## 4 CÍL PRÁCE

V zadání práce jsou definovány následující cíle práce, které byly postupně naplňovány:

1. Vypracovat literární rešerši zaměřenou na přípravu stabilních PVA vrstev/folií, které jsou nerozpustné ve vodě a zároveň definovat způsoby jejich modifikace s ohledem na potenciální využití jako obalové materiály.
2. Na základě literární rešerše definovat a následně experimentálně optimalizovat postup přípravy stabilních PVA vrstev/folií.
3. Zaměřit se na možnosti modifikace mechanických a transportních charakteristik těchto materiálů inkorporací vhodných aditiv.
4. Provést charakterizaci jednotlivých připravených materiálů a studovat vzájemný vztah mezi jejich mechanickými a transportními charakteristikami.
5. Kriticky zhodnotit získané výsledky a formulovat závěry s ohledem na potenciální využití v oblasti obalových materiálů.

## 5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 5.1 Použité chemikálie

- Polyvinylalkohol, Sigma–Aldrich, MW 111 000 Da, CAS: 9002–89–5, stupeň hydrolyzy: 99+ %
- Methylenová modř, PENTA s. r. o.; Mr = 319,85 + aq; č.š.: 1801300113, CAS: 122962–43–9
- Deionizovaná voda: PURELAB–flex, ELGA–LabWater, USA
- Kyselina citrónová, Penta, Mr 192,13, CAS 77–92–9
- Škrob, Penta, Mr = 162,14, CAS: 9005–25–8
- Agaróza, Sigma–Aldrich, CAS: 9012–36–6

### 5.2 Použité přístroje a pomůcky

- Magnetická míchačka MR Hei–Tec komplet
- Sušárna Ecocell, BMT
- Analytické váhy Denver Instrument
- Ultrazvuk PS03000A Ultrasonic compact cleaner
- Klima komora 9020–0212 Binder, GE
- UV–VIS spekrometr U–3900H, HITACHI
- Mikrometr Mitutoyo
- Horizontální trhačka Lab Test 4.005 S-H, Labor-Tech
- UV–VIS spektrometr Cary 50 (VARIAN, USA)
- Poremaster 33 (Quantachrome Instrument)
- Exsikátor

### 5.3 Optimalizace přípravy PVA tenkých filmů

Tématika diplomové práce navazuje na bakalářskou práci [75], jejíž zaměřením byla optimalizace přípravy čistých PVA filmů. V bakalářské práci byl ověřován vliv obsahu pevného podílu, doby mražení (nemražení, 1 hodina mražení, 2 hodiny mražení a 2 cykly mražení–rozmrazování), doby zahřívání a míchání (1 h, 1,5 h a 2 hodiny). Tyto poznatky byly dále využity při přípravě modifikovaných PVA filmů s aditivou, které na základě literární rešerše mění mechanické vlastnosti připravených materiálů. V první části experimentu byl optimalizován postup přípravy PVA tenkých filmů s přídavkem škrobu. Zde je hlavní motivací snížení ceny výsledného produktu při zachování mechanických i transportních charakteristik vrstvy. V druhém kroku byl studován vliv přídavku kyseliny citrónové pro zvýšení elasticity filmů. Pro tyto účely byl na základě literární rešerše [73] zkoumán vliv různého množství přídavku obou zmiňovaných aditiv. Byla připravena sada vzorků, která obsahovala 10 hm.% roztoky PVA, následně byly zkoumány filmy s různými hm.% škrobu (viz tabulka 1) a PVA a poté také různé kombinace hm.% PVA a kyseliny citrónové (viz tabulka 1).

Tabulka 1: Databáze kompozic vzorků PVA vrstev studovaných v rámci diplomové práce

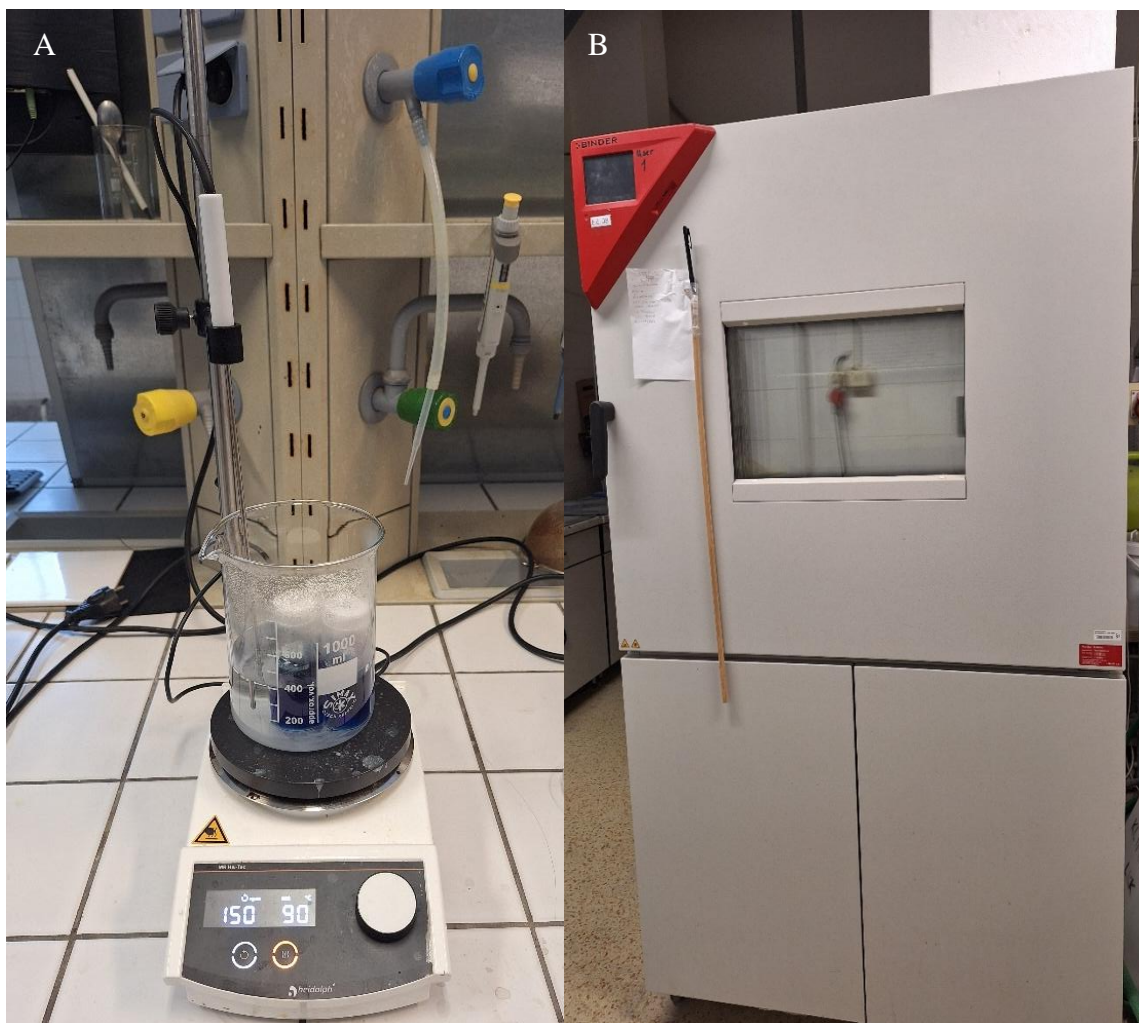
Označení vzorku	PVA (hm.%)	Škrob (hm.%)	Kyselina citrónová (hm.%)	Disperzní prostředí
<b>PVA</b>	10	0	0	ultračistá voda
<b>Škrob 1</b>	8	2	0	ultračistá voda
<b>Škrob 2</b>	7	3	0	ultračistá voda
<b>Škrob 3</b>	6	4	0	ultračistá voda
<b>Škrob 4</b>	5	5	0	ultračistá voda
<b>Kyselina citrónová 1</b>	10	0	1	ultračistá voda
<b>Kyselina citrónová 2</b>	10	0	2	ultračistá voda
<b>Kyselina citrónová 3</b>	10	0	3	ultračistá voda
<b>Kyselina citrónová 4</b>	10	0	4	ultračistá voda
<b>Kyselina citrónová 5</b>	10	0	5	ultračistá voda
<b>Kyselina citrónová škrob 1</b>	8	2	1	ultračistá voda
<b>Kyselina citrónová škrob 2</b>	8	2	2	ultračistá voda
<b>Kyselina citrónová škrob 3</b>	8	2	3	ultračistá voda
<b>Kyselina citrónová škrob 4</b>	8	2	4	ultračistá voda
<b>Kyselina citrónová škrob 5</b>	8	2	5	ultračistá voda
<b>MM PVA</b>	10	0	0	0,1 g/l roztok MM
<b>MM Škrob</b>	8	2	0	0,1 g/l roztok MM
<b>MM Kyselina citrónová</b>	8	2	3	0,1 g/l roztok MM

V této optimalizační části práce byl kladen důraz na vizuální pozorování připravených vrstev, důležitými vlastnostmi filmů byla rovněž jejich homogenita, tloušťka, reprodukovatelnost přípravy a nerozpustnost ve vodném prostředí. Byl zkoumán vliv délky zahřívání a to 1,5; 2,5 a 3,5 hodiny. Míchání bylo nejprve nastaveno na 300 ot/min, to ovšem tvořilo v roztocích velké množství bublinek, proto byla rychlost snížena na 150 ot/min. Poté byl sledován vliv

mrazících–rozmrazovacích cyklů. Byly připraveny PVA filmy, které byly bez kroku mražení a rozmrazování, a dále vzorky, které byly mraženy po dobu dvou hodin a následně ponechány rozmrazit a jako poslední byly využity dva cykly mražení–rozmrazování a to vždy po půl hodině při  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Pro ověření vlivu mražení a rozmrazování na rozpustnost daných filmů byla také připravena celá sada vzorků z tabulky 1, kde byl vynechán mrazící–rozmrazovací krok a filmy byly ihned po odlití vloženy do sušárny.

V rámci experimentálního posuzování míry uvolňování modelového barviva (methylenové modři – MM) z připravených vrstev bylo nutné rovněž ověřit, zda nemá přídavek MM vliv na mechanické vlastnosti připravených vrstev. Proto byly připraveny PVA vrstvy stejným způsobem jako vzorky bez MM, pouze voda byla při rozpouštění PVA nahrazena roztokem methylenové modři (MM) v ultračisté vodě o koncentraci 0,1 g/l.

Příprava PVA filmů probíhala nejprve rozpouštěním PVA a PVA se škrobem ve vialkách s deionizovanou vodou nebo v roztocích methylenové modři v deionizované vodě. Roztoky byly míchány po dobu 2,5 hodiny při  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  pomocí magnetické míchačky s ohřevem a následně k nim byly přidány roztoky s kyselinou citrónovou, které byly připraveny separátně. Pro přípravu roztoku kyseliny citrónové byly potřebné navážky rozpuštěny v ultračisté deionizované vodě při laboratorní teplotě na magnetické míchačce (obrázek 12) při 500 ot./min po dobu alespoň 10 minut. Připravené kompozice PVA filmů byla následně ještě hodinu míchány při  $90^{\circ}\text{C}$ . Poté bylo odlito vždy 10 ml roztoku do Petriho misek o průměru 9 cm. Tyto misky byly následně přikryty parafilmem a vloženy do klima komory (obrázek 12), kde byly podrobeny dvěma cyklům mražení–rozmrazování vždy po půl hodině a to při  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Po dokončení mrazících a rozmrazovacích cyklů byly vzorky vloženy do sušárny, kde byly ponechány 24 h při  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Po vysušení byly vzorky opět přikryty parafilmem a uloženy. Pro ověření vlivu mražení byly připraveny i filmy bez mrazících cyklů, které byly hned po odlití vloženy do sušárny.



Obrázek 12: (A) aparatura pro rozpuštění a homogenizaci roztoků PVA, (B) klima komora

## 5.4 Charakterizace PVA tenkých filmů

Všechny připravené PVA vrstvy byly charakterizovány z hlediska jejich tloušťky, následně bylo studováno jejich rozpouštění ve vodném prostředí, byly posuzovány jejich mechanické vlastnosti (AFM, mechanická trhačka) a v závěrečné části práce byly studovány jejich transportní vlastnosti měřením uvolňování modelového barviva – methylenové modři.

### 5.4.1 Měření tloušťky PVA filmu

Tloušťka filmů byla měřena pomocí mikrometru Mitutoyo. Každý film byl proměřen na třech místech a následně byly hodnoty zprůměrovány a byla stanovena směrodatná odchylka. Hlavní motivací byla snaha dosáhnout opakovatelné přípravy PVA filmu s konstantní tloušťkou pro následující části práce.

### 5.4.2 Botnací experimenty

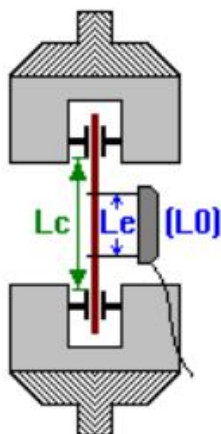
Botnacími experimenty byla studována odolnost filmů vůči rozpouštění a také schopnost filmů nabobtnat ve vodě. Zejména rozpouštění ve vodě představuje důležitou nežádoucí charakteristiku připravených PVA vrstev. To souvisí s potenciálním využitím ve formě obalových materiálů, kde lze očekávat přímý kontakt s vodným prostředím a vzdušnou vlhkostí.

Botnání bylo provedeno u mražených i nemražených vzorků, aby byl ověřen vliv mražení na rozpustnost. Z připravené vrstvy byl vždy vystřižen malý vzorek s navázkou cca 0,03g. Ten byl následně vložen do 10 ml ultračisté deionizované vody. Následně byl vzorek vážen, a to vždy po 10, 30, 60, 90, 120 a 1440 minutách. Z naměřených hodnot byly následně vypočteny stupně nabotnění. Po ukončení botnacích experimentů byly vzorky znovu vysušeny v sušárně při 50 °C a poté zváženy, aby bylo ověřeno, že nedochází k váhovému úbytku, což by mohlo naznačovat rozpouštění připravených PVA vrstev.

### 5.4.3 Mechanická trhačka

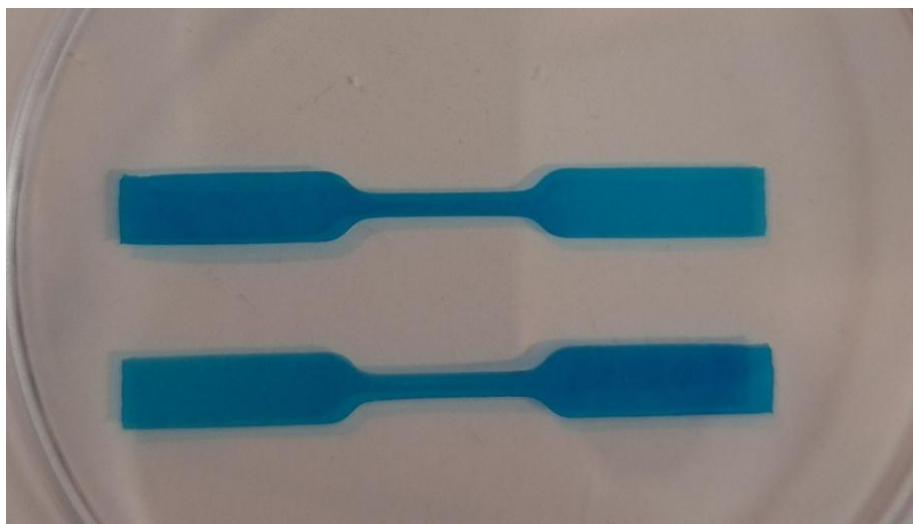
Mechanické vlastnosti sady PVA filmů (viz tabulka 2) v tahu byly měřeny pomocí horizontální mechanické trhačky Lab Test 4.005 S–H (Labor–Tech) se siloměrnou hlavou 500 N. Měření probíhalo na základě doporučené normy EN ISO 527–1 při laboratorní teplotě. Uvedená metoda se využívá pro stanovení meze pevnosti v tahu, pevnosti při přetržení a také modulu pružnosti.

Nejprve byly pomocí raznice vyraženy vzorky ve tvaru „psích kostí“ (viz obrázek 14) o přibližné tloušťce 2 mm. Délka krčku (na obrázku 13 označení  $L_e$ ) byla 10 mm, upínací délka byla 28 mm (označení  $L_c$ ). Rychlost pohybu příčnicku byla pro každý vzorek zvolena rozdílně. Pro vzorky PVA a MM PVA byla zvolena rychlost 10 mm/min, pro vzorky Škrob a MM Škrob 2 mm/min a pro vzorky Kyselina citrónová a MM Kyselina citrónová na 5 mm/min. Tyto rychlosti byly založeny na vlastnostech vzorku. Pro vzorky se škrobem byla zvolena nejmenší rychlost z důvodu okamžitého přetržení při vyšší rychlosti. Před každým měřením byla vždy změřena tloušťka vzorku na třech místech pomocí mikrometru.

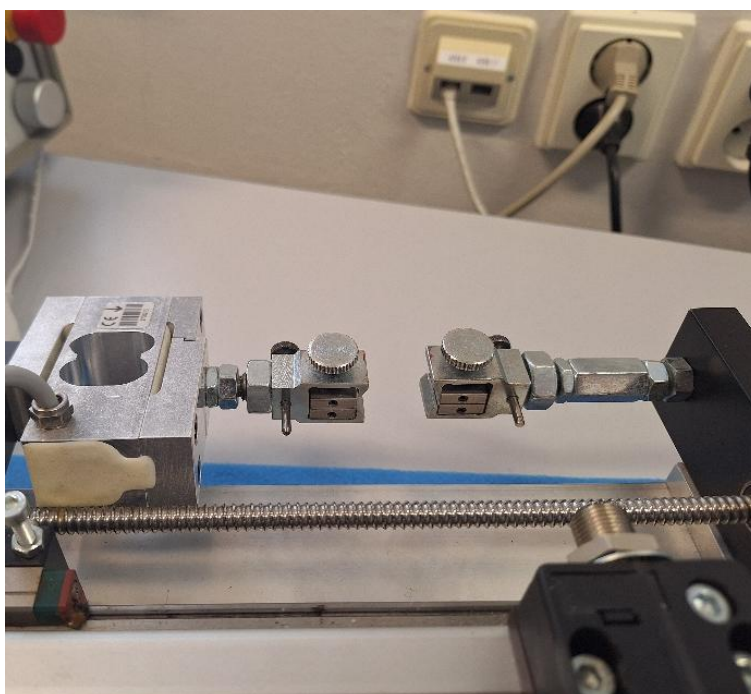


Obrázek 13: Nákres upnutí vzorku v čelistech trhačky

Před měřením byl připravený vzorek vždy pevně upnut do ocelových čelistí (viz obrázek 15). Pracovní část vzorku musela být v rovině. Následně byla dráha vynulována a bylo spuštěno měření. Konec měření byl vždy při přetržení uprostřed krčku. Pomocí softwaru Test&Motion byly následně stanoveny následující charakteristiky: mez kluzu, pevnost v tahu při přetržení, procentuální prodloužení a modul pružnosti v tahu.



Obrázek 14: Vzorek připravený pro měření na mechanické trhačce



Obrázek 15: Ocelové čelisti mechanické trhačky

#### 5.4.4 Rtuťová porozimetrie

U vybrané sady PVA filmů (viz tabulka 2) byla pomocí destruktivní metody rtuťové intruzní porozimetrie (MIP, z angl. Mercury Intrusion Porosimetry) stanovena distribuce velikosti pórů. Tato technika je založena na principu postupného vnikání rtuti do porézní struktury materiálu při řízeném zvyšování tlaku. Při nízkých tlacích rtuti dochází k pronikání rtuti nejprve do pórů s největším průměrem, zatímco při zvyšování tlaku jsou zaplňovány i póry menší. Měření bylo realizováno ve dvou režimech. Nejprve probíhalo nízkotlaké měření a následně vysokotlaké měření. K experimentům byl použit přístroj Poremaster 33 (Quantachrome Instrument), který umožňuje dosažení maximálního tlaku 33 000 psi (227,5 MPa). Tento tlak odpovídá intruzi rtuti do pórů o průměru přibližně 6,4 nm. Výpočet velikosti pórů z aplikovaného tlaku byl proveden na základě Washburnovy rovnice (9).

$$d = \frac{4\gamma \cos \theta}{p} \quad (9)$$

Zde  $d$  je průměr póru,  $\gamma$  je povrchové napětí rtuti a jeho hodnota byla zvolena  $480 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . Za hodnotu smáčecího úhlu  $\theta$  bylo  $140^\circ$ . Z důvodu velikosti měrné cely musely být použity vzorky o maximálních rozměrech  $7 \text{ mm} \times 7 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$

#### 5.4.5 AFM mikroskopie

Pomocí AFM mikroskopie byla proměřena sada vzorků (viz tabulka 2). Byl měřen vždy vzorek o velikosti  $10 \times 10 \text{ }\mu\text{m}$ . Z každého vzorku tedy bylo změřeno vždy 64 křivek, ze kterých bylo vybráno 10 nejkvalitnějších křivek. Vzorky byly měřeny za sucha při teplotě  $20^\circ\text{C}$ . Byl využit semikontaktní QI (Quantitative Imaging) mód. Cantilever využitý při měření byl TESPА–V2, jehož spring konstanta je  $42 \text{ N/m}$ .

### 5.5 Studium uvolňování methylenové modři z PVA filmu

Pro zjištění rychlosti uvolňování zvolené hydrofilní sondy – methylenové modři z připravených PVA filmů do agarózového gelu byly provedeny experimenty, při kterých bylo vždy definované množství PVA filmu s obsahem methylenové modři přiloženo na kyvetu s agarózovým gelem. Následně byl sledován transport MM podél agarózového gelu. Pro matematický popis použitého experimentu byl využit difúzní model okamžitého plošného zdroje (viz kapitola 2.8.2).

#### 5.5.1 Transportní experimenty

Pro tento experiment byly použity vzorky MM PVA, MM Škrob a MM Kyselina citrónová. Z každého filmu byl vystřižen kousek, který přesně kopíroval vrchní část kyvety, ve které byl  $1 \text{ hm.}\%$  agarózový gel. Agarózové gely, které představovaly difúzní prostředí, ve kterém bylo sledováno uvolňování MM z PVA vrstev byly připraveny rozpuštěním agarózy v deionizované vodě (20 minut při  $85^\circ\text{C}$ ). Horké agarózové soly byly poté odlity do kyvet a ponechány zatuhnout v exsikátoru s vodou (pro zaručení konstantní vlhkosti prostředí, aby vznikající agarózové gely nevysychaly). Vzorky byly přiloženy na kyvetu, zakryty plastovou fólií a následně obaleny parafilmem. Poté byly opět vloženy do exsikátoru s vodou. Bylo pozorováno uvolňování MM z plošného zdroje (PVA filmu) do použitého agarózového gelu. Pro tyto účely byla využita UV–VIS spektrometrie.

Pomocí UV–VIS spektrometru byla měřena absorbance u gelů po 1, 6 24 48, 72, 96, 120, 144 a 168 hodinách. Každá kyveta byla vždy měřena po celé délce, a to s krokem  $2 \text{ mm}$ . Každý vzorek byl měřen ve třech opakováních. U jednotlivých vzorků tak byla zaznamenána spektra při vlnových délkách v rozsahu  $400\text{--}800 \text{ nm}$ . Následně byly vyhodnoceny píky při vlnové délce  $665 \text{ nm}$  (stanoveno jako průměrná hodnota v rozmezí vlnových délek  $663\text{--}667 \text{ nm}$ ). Naměřené absorbance byly následně přepočteny na koncentrace metodou kalibrační křivky.

Bouguer–Lambert–Beerův zákon charakterizuje matematicko–fyzikální podstatu měření absorpce světla plynů a roztoků v UV–VIS a IR oblasti. Rovnice (10) znázorňuje závislost absorpance na molárním extinkčním koeficientu, koncentraci a na tloušťce kyvety (optického

prostředí). Molární extinkční koeficient  $\varepsilon$  je závislý na vlnové délce a kvantitativně charakterizuje látku [76].

$$A = \varepsilon \times c \times l \quad (10)$$

### 5.5.2 Kalibrační křivky methylenové modři

Pro správnou kvantifikaci uvolňování MM do agarózového gelu bylo nutné sestavit kalibrační křivku MM v 1 hm.% agarózovém hydrogelu. Pro tyto účely byly připraveny 1 hm.% agarózové gely s různými koncentracemi (0,01; 0,008; 0,005; 0,001 a 0,0005 g/l) MM v deionizované vodě (obrázek 16). Roztoky byly míchány pomocí magnetické míchačky po dobu 20 minut při teplotě 85 °C. Následně byly roztoky odlity do plastových kyvet. Kyvety byly následně vloženy do exsikátoru a gely byly nechány zatuhnout. Po zatuhnutí byly gely následně změřeny ve spektru při vlnové délce o rozmezí 400–800 nm. Každá koncentrace byla vždy proměřena třikrát. Následně byly vyhodnoceny píky při vlnové délce 665 nm (stanoveno jako průměrná hodnota v rozmezí vlnových délek 663-667 nm) a byly sestaveny kalibrační křivky.



Obrázek 16: Vzorčky 1 hm.% agarózových gelů s rozdílným obsahem MM připravené pro měření kalibrační křivky na UV-VISu

## 6 VÝSLEDKY A DISKUZE

Cílem této diplomové práce byla optimalizace přípravy PVA filmů s vhodnými aditivami tak, aby byly získány materiály, které budou nerozpustné ve vodě. Tyto kompozice byly následně studovány z hlediska jejich mechanických a transportních vlastností.

### 6.1 Optimalizace přípravy filmů

Nejprve byla v rámci experimentální části optimalizována příprava jednotlivých PVA vrstev. Na základě bakalářské práce byl zvolen způsob přípravy, kdy je horký roztok odléván do vhodné formy a následně sušen do finální formy PVA vrstvy. V úvodní části přípravy vzorků bylo nutné optimalizovat rozpouštění PVA. Zde byla porovnávána různá doba míchání a to od 1 hodiny až po 3,5 hodiny. Optimálního rozpouštění bylo dosažení při 3,5 hodinách, což bylo následně využíváno v dalších částech práce. Následně byl také zkoumán vliv rychlosti míchání a to 150, 250 a 350 ot./min. Jako nejvhodnější bylo nakonec vyhodnoceno 150 ot/min. Při této rychlosti se v míchaném roztoku PVA téměř netvořily nežádoucí bublinky. Následně bylo vždy 10 ml roztoku odlito do plastových Petriho misek o průměru 9 cm (tato velikost Petriho misek byla zvolena kvůli experimentům na mechanické trhačce, kde byla potřeba délka vzorku 5 cm). V optimalizačních krocích přípravy PVA vrstev bylo rovněž ověřováno využití skleněných Petriho misek, ale ve skleněných Petriho miskách se filmy s příměsí škrobu přilepovaly a nebylo možné je bez poškození oddělit. Filmy byly připravovány metodou mražení–rozmrazování, což se osvědčilo jako dobrý krok pro eliminaci nežádoucí rozpustnosti vrstev ve vodě. Zde bylo také potřeba ověřit vliv nastavení mrazících/rozmrazovacích cyklů. Tyto cykly byly nejprve prováděny v laboratorním mrazáku, ten ale nedržel konstantní teplotu, proto byla nakonec pro přípravu zvolena klima komora, kde byly pevně nastaveny mrazící a rozmrazovací cykly s fixními teplotami. PVA filmy vždy byly mrazeny po dobu 30 minut při teplotě  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  a následně rozmrazovány po dobu 30 minut při  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Toto bylo opakováno dvakrát. Následně byly všechny PVA filmy sušeny v sušárně po dobu 24 hodin při  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Byly zkoumány různé kombinace zvolených aditiv (škrobu z důvodu zlevnění přípravy a kyseliny citrónové z důvodu zlepšení elastických vlastností filmu) (viz tabulka 1). Z vzorků byla poté pro další experimenty vybrána sada PVA vrstev (viz tabulka 2), které vykazovaly dobrou homogenitu, opakovatelnost přípravy, nerozpustnost ve vodním prostředí a vhodné mechanické vlastnosti i s ohledem na další studium uvolňování aktivních látek.

#### 6.1.1 Příprava čistých PVA filmů

Nejprve byl připraven 10 hm.% roztok PVA rozpouštěním 2 g PVA ve 20 ml ultračisté vody. Tento roztok byl následně míchán při  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  po dobu 3,5 hodiny rychlostí 150 ot./min. Poté bylo vždy 10 ml roztoku odlito do Petriho misky s průměrem 9 cm. Petriho misky byly přikryty parafilmem a vloženy do klima komory. Zde byl zpuštěn program dvou mrazících–rozmrazovacích cyklů. Po ukončení těchto cyklů byly Petriho misky vloženy do sušárny, kde byly filmy sušeny po dobu 24 hodin při  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Tyto filmy byly připraveny i v 1 g/l roztoku MM, které byly poté používány pro charakterizaci transportních vlastností.

### 6.1.2 Příprava PVA filmů se škrobem

Ve vialce byly připraveny různé poměry škrobu a PVA (viz tabulka 1) ve 20 ml ultračisté vody. Dále byl postup stejný jako v kapitole (6.1.1). Filmy s vysokým obsahem škrobu byly však velmi křehké a nebylo je ani možné vyjmout z Petriho misek, protože praskaly. Nebyly by tedy vhodné pro další experimenty. Nejlepší vlastnosti vykazovala kombinace 0,2 g škrobu a 0,8 g PVA, která byla použita pro další experimenty. Tyto filmy byly stále velmi křehké, ale bylo možné je použít pro další měření. Tyto vrstvy byly také připraveny i v roztoku 1 g/l MM.

### 6.1.3 Příprava PVA filmů s kyselinou citrónovou

Zde byl nejprve ve vialce připraven roztok 8 hm.% PVA a 2 hm.% škrobu mícháním 1,6 g PVA a 0,4 g škrobu ve 18 ml ultračisté vody. Tato variace PVA a škrobu byla zvolena na základě poznatků z kapitoly (6.1.2). Roztok byl následně míchán po dobu 2,5 hodiny při 90 °C rychlostí 150 ot./min. Po uplynutí této doby byly připraveny roztoky kyseliny citrónové a to mícháním různého množství kyseliny citrónové (viz tabulka 1) ve 2 ml vody po dobu 10 min při laboratorní teplotě rychlosti 500 ot/min. Následně byl tento roztok přidán k roztoku PVA a škrobu, a ještě hodinu míchán při teplotě 90 °C, aby se všechny složky řádně promíchaly. Další postup už byl stejný jako v kapitole (6.1.1). Bylo porovnáváno ovlivnění vlastností PVA filmů s různým množstvím kyseliny citrónové. Filmy s nízkou koncentrací kyseliny citrónové nevykazovaly dostatečnou elasticitu, naopak filmy s vyšším obsahem kyseliny citrónové byly velmi elastické, ale vykazovaly velkou rozpustnost až 30 % úbytek. Jako nejvhodnější byl tedy zvolen vzorek, který obsahoval 3 hm. % kyseliny citrónové. Obdobně jako u předchozích dvou druhů filmu i tyto byly připraveny také v roztoku 1 g/l MM. U těchto filmů bylo možné pozorovat významný vliv kyseliny citrónové na elastické vlastnosti. Tyto filmy bylo možné ohýbat bez jakéhokoliv prasknutí.

Tabulka 2: Vybrané optimální kompozice PVA filmů využívaných v dalších částech diplomové práce

Označení vzorku	PVA (hm.%)	Škrob (hm.%)	Kyselina citrónová (hm.%)	Disperzní prostředí
<b>PVA</b>	10	0	0	Ultračistá voda
<b>Škrob</b>	8	2	0	Ultračistá voda
<b>Kyselina citrónová</b>	8	2	3	Ultračistá voda
<b>MM PVA</b>	10	0	0	0,1 g/l roztok MM
<b>MM Škrob</b>	8	2	0	0,1 g/l roztok MM
<b>MM Kyselina citrónová</b>	8	2	3	0,1 g/l roztok MM

## 6.2 Charakterizace PVA filmů

### 6.2.1 Tloušťka filmů

U všech připravených PVA vrstev (viz tabulka 2) byla měřena tloušťka. Tento parametr sloužil jednak pro posouzení opakovatelnosti přípravy a také jako důležitý parametr pro navazující mechanické a transportní charakterizace. Tloušťka byla měřena pomocí mikrometru vždy na třech místech daného filmu. Tyto hodnoty byly poté vždy zprůměrovány. Výsledné hodnoty jsou včetně směrodatných odchylek zaznačeny v tabulce 3. Drobné odchylky mohly vzniknout nedokonalým rozmícháním roztoku nebo nakloněním Petriho misky při procesu mražení–rozmrazování.

Dále je z Tabulka 3 také patrné, že zvolená aditiva ani MM nijak neovlivňovala tloušťku měřených filmů.

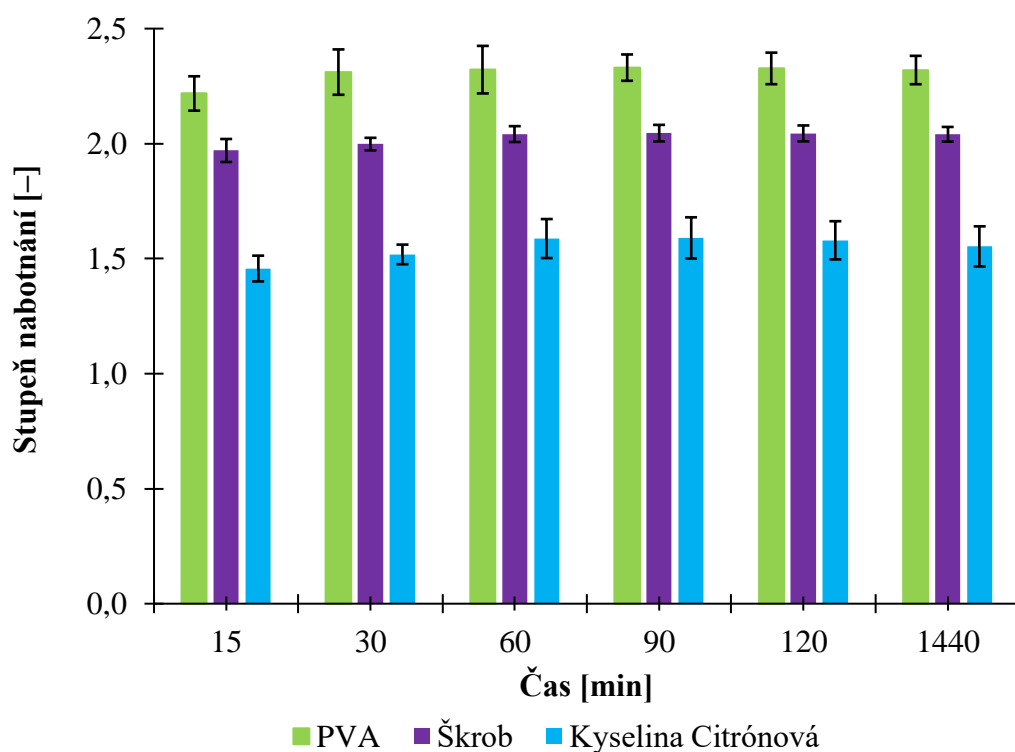
Tabulka 3: Tloušťka PVA filmů

Název vzorku	Tloušťka vrstvy [ $\mu\text{m}$ ]
<b>PVA</b>	126 $\pm$ 6
<b>MM PVA</b>	122 $\pm$ 5
<b>Škrob</b>	136 $\pm$ 6
<b>MM Škrob</b>	119 $\pm$ 4
<b>Kyselina citrónová</b>	135 $\pm$ 9
<b>MM Kyselina citrónová</b>	127 $\pm$ 10

### 6.2.2 Botnání a rozpouštění

Botnací a rozpouštěcí experimenty byly provedeny u všech připravených vzorků z tabulky 1, aby bylo ověřeno jejich botnání a také nerozpustnost, která byla důležitá pro další experimenty a také potenciální praktické aplikace těchto materiálů. Následně podle výsledků byla poté vybrána sada vzorků viz tabulka 2. Další botnací experimenty byly poté prováděny pouze u vzorků bez MM. Botnací experimenty byly realizovány na vystřiženém čtverečku z daného studovaného vzorku o hmotnosti cca 0,03 g. Tento vzorek byl následně vložen do 10 ml ultračisté vody a ponechán botnat do ustanovení rovnováhy (maximálního nabotnání vrstev). Následně po uplynutí definované doby (15, 30, 60, 90, 120 a 1440 minut) byl vzorek vyňat z vody, osušen filtračním papírem a vážen. Z naměřených hmotností byly následně vypočítány stupně nabotnání  $DS$  podle rovnice (11), kde  $m_0$  je původní navážka filmu a  $m_n$  je film zvážený po nabotnání. Po zvážení byl daný vzorek vložen do Petriho misky a ponechán 24 hodin při 50 °C v sušárně. Následně byl každý vysušený vzorek vážen, aby bylo vyhodnoceno, zda se rozpouští. Získané výsledky jsou znázorněny v grafu na obrázku 17.

$$DS = \frac{m_n - m_0}{m_0} \quad (11)$$



Obrázek 17: Stanovené hodnoty stupně nabotnění jednotlivých PVA filmů

Podle grafu na obrázku 17 je možné vidět, že všechny filmy nabotnaly do svého maxima už po 60 minutách. Poté už se stupeň nabotnění držel stále na stejné hodnotě. Nejvíce botnaly čisté PVA filmy. Stupeň nabotnění byl u škrobu o 12 % nižší než u čistých PVA vrstev. U filmů s kyselinou citrónovou byl stupeň nabotnění nižší o 33 % než u čistých PVA vrstev. To je způsobeno vytvořením více vazeb PVA s kyselinou citrónovou a škrobem, které snižují schopnost filmů botnat.

Tabulka 4: Úbytky u nemražených vzorků

Název vzorku	Úbytek [%]
<b>PVA</b>	9,3 ± 1,7
<b>Škrob</b>	9,7 ± 1,4
<b>Kyselina citrónová</b>	28,2 ± 0,1

Úvodní testy rozpustnosti provedené u nemražených vzorků ukázaly, že vzorky vykazovaly velké úbytky hmotnosti po botnacím a sušícím cyklu, což naznačuje rozpouštění vzorků ve vodě. Úbytky (viz tabulka 4) u vrstev PVA a škrobu dosahovaly až skoro k 10 % u vrstev s kyselinou citrónovou dosahovaly úbytky nemražených vrstev až skoro 30 %. Z těchto důvodů byly další experimenty prováděny pouze se vzorky, které během procesu přípravy prošly cyklem mražením–rozmrazováním. Výsledky testů rozpustnosti (vypočítaných podle rovnice (12), kde  $m_0$  je hmotnost vrstvy před namočením a  $m_u$  je hmotnost vrstvy po opětovném

usušení) u vybraných vzorků jsou uvedeny v Tabulka 5. Z výsledků je možné vidět, že dané vrstvy se téměř nerozpouštějí. Nejvyšší úbytek se projevil u filmů s kyselinou citrónovou. To mohlo být způsobeno podle článku [77] tím, že ne všechny karboxylové skupiny kyseliny citrónové dostatečně zreagovaly s PVA a část kyseliny citrónové mohla být do vody uvolněna.

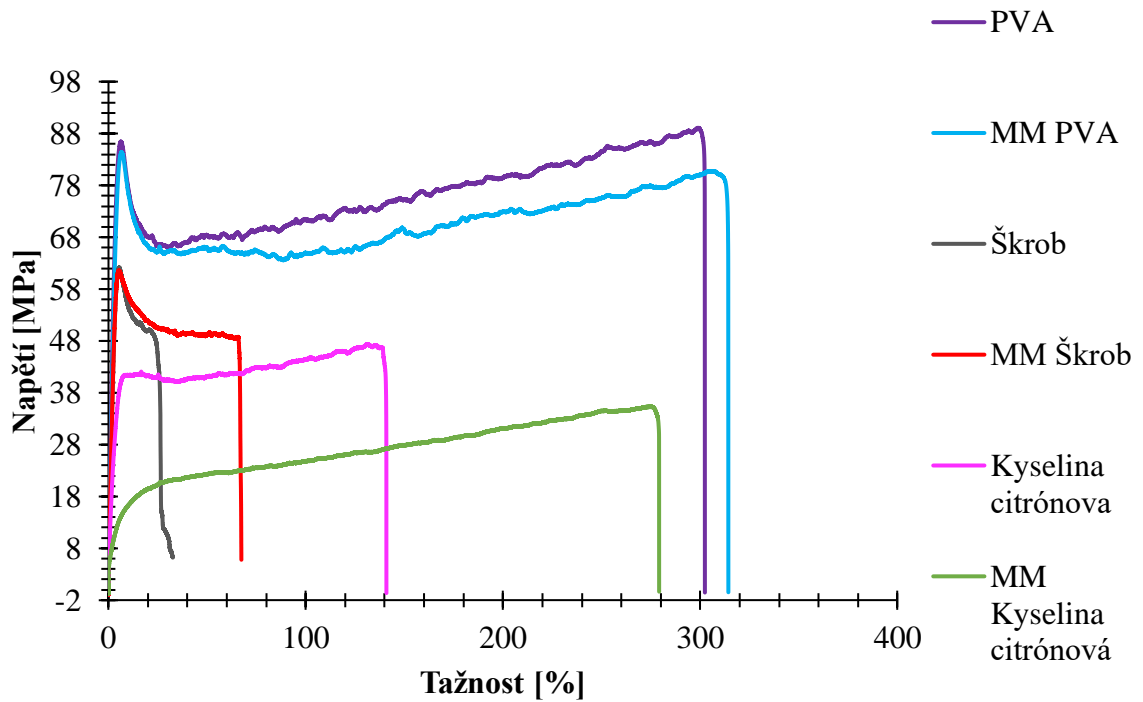
$$\text{Úbytek (\%)} = \frac{m_0 - m_u}{m_0} \times 100 \quad (12)$$

Tabulka 5: Úbytky jednotlivých vrstev po botnácích experimentech včetně odchylek

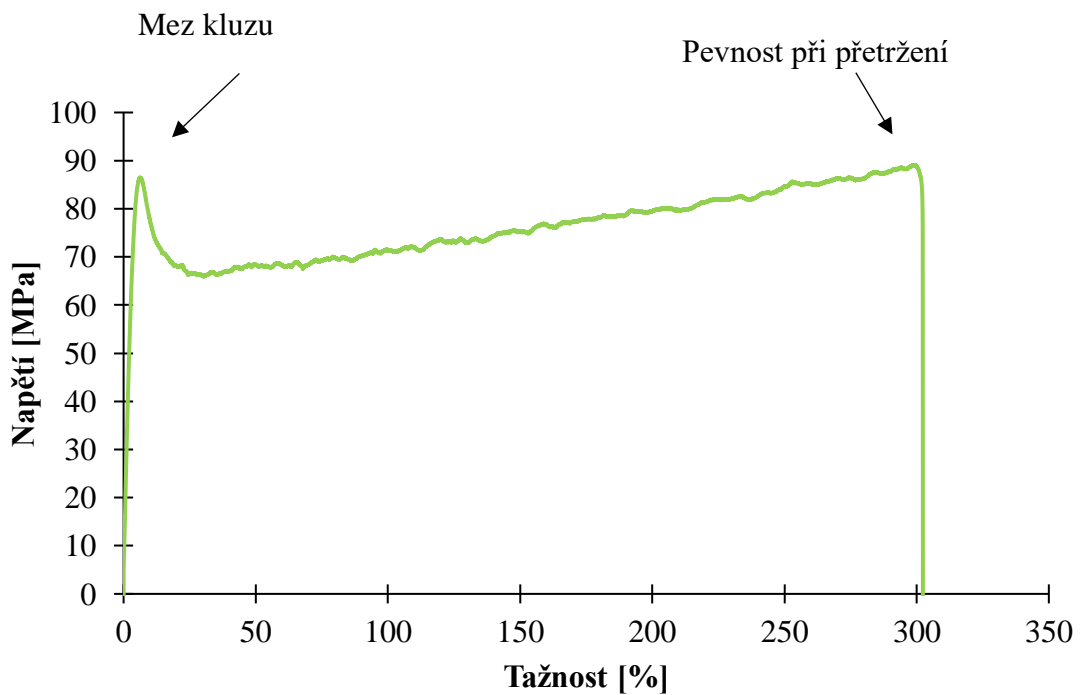
Vzorek	Úbytek [%]
PVA	3,8 ± 0,5
Škrob	3,8 ± 0,7
Kyselina Citrónová	6,9 ± 0,6

### 6.2.3 Mechanická trhačka

Další charakterizace PVA filmů byla provedena pomocí mechanické trhačky. Tyto testy poskytují cenné informace o elasticitě a pevnosti připravených PVA vrstev při mechanickém namáhání, jedná se tedy o důležitou charakteristiku z hlediska zpracovatelnosti připravených materiálů s ohledem na jejich potenciální další využití jako obalové vrstvy. Každý vzorek byl proměřen v pěti opakováních. Vzorky PVA a MM PVA byly měřeny při rychlosti 10 mm/min, vzorky Škrob a MM Škrob byly měřeny rychlostí 2 mm/min a vzorky Kyselina citrónová a MM Kyselina citrónová rychlostí 5 mm/min. Výsledky měření jsou uvedeny v tabulce 6.



Obrázek 18: Reprezentativní naměřené tahové křivky pro jednotlivé analyzované vzorky



Obrázek 19: Určení meze kluzu a pevnosti při přetržení

Z tahových křivek získaných měření na mechanické trhače byly stanoveny pevnostní charakteristiky jako mez kluzu, pevnost při přetržení, tažnost a modul pružnosti (způsob získání

těchto charakteristik z tahové křivky je znázorněn na obrázku 19). Pro všechny vzorky je na první pohled vidět rozdíl. Mez kluzu byla výrazně snížena aditivu. Nejnižší hodnoty byly potom pozorovány u kyseliny citrónové. Účinnost kyseliny citrónové jako plastifikátoru byla ověřena u měření tažnosti. Filmy s obsahem škrobu bez kyseliny citrónové měly velmi malou tažnost, ovšem filmy s kyselinou citrónovou měly hodnoty tažnosti mnohem vyšší. Nejvyšší tažnost, ale měly čisté PVA filmy. Přídavek MM výrazně ovlivnil tažnost u vzorků se škrobem a kyselinou citrónovou, kde byly hodnoty výrazně vyšší. Naopak u čistých PVA vrstev byla tažnost přídavkem MM jen mírně snížena.

Tabulka 6: Pevnostní charakteristiky testovaných filmů

Vzorky	Mez kluzu [MPa]	Pevnost při přetržení [MPa]	Modul pružnosti [MPa]	Tažnost [%]
<b>PVA</b>	83,74 ± 3,72	83,84 ± 9,95	2258,93 ± 90,51	369,09 ± 69,36
<b>MM PVA</b>	77,32 ± 3,99	78,4 ± 8,30	2019,44 ± 99,84	326,22 ± 69,73
<b>Škrob</b>	75,86 ± 18,89	58,72 ± 14,54	1155,07 ± 73,71	44,56 ± 24,79
<b>MM Škrob</b>	62,92 ± 2,01	50,34 ± 1,60	1091,94 ± 190,41	72,12 ± 32,02
<b>Kyselina citrónová</b>	36,64 ± 4,54	42,76 ± 4,58	605,87 ± 245,46	157,30 ± 49,62
<b>MM Kyselina Citrónová</b>	20,50 ± 4,84	34,26 ± 10,53	330,04 ± 42,10	276,96 ± 31,15

Mezi všemi vzorky je možné pozorovat výrazné rozdíly. Modul pružnosti (Youngův modul) byl nejvyšší u čistých PVA vrstev. Vyšší hodnota modulu pružnosti značí, že je u vzorků pro dosažení deformace potřeba vyšší napětí. Modul pružnosti byl také u všech vzorků snížen přídavkem MM. U většiny měření bylo možné pozorovat poměrně velké odchylky. Tyto odchylky byly způsobeny nedokonalostmi filmů (bublinky, prasklinky).

Čistý PVA film vykazuje nejvyšší pevnost při přetržení a zároveň vysokou hodnotu meze kluzu, což svědčí o jeho značné mechanické odolnosti. Modul pružnosti poukazuje na vysokou tuhost tohoto materiálu, přičemž velmi vysoká tažnost indikuje také značnou schopnost deformace před porušením. MM PVA dosahuje nižších hodnot ve všech sledovaných parametrech, což může být důsledkem změn v mikrostruktuře nebo nižší soudržnosti materiálu po úpravě.

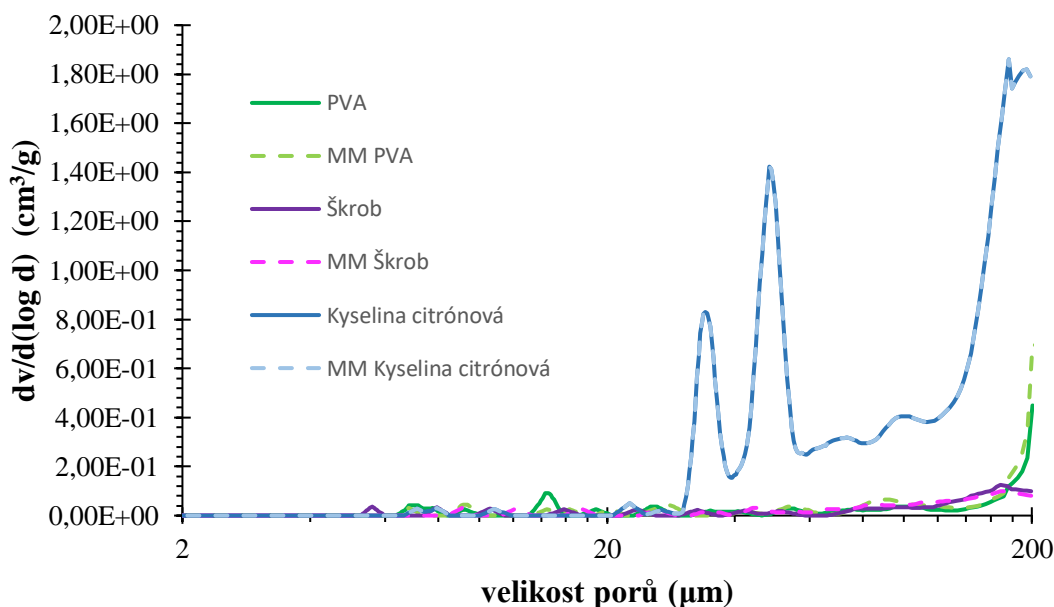
U PVA vrstev se škrobem jsou hodnoty všech parametrů celkově nižší než u čistého PVA (k takovému to závěru dospěli i ve studii [78], kde také zkoumali přídavek škrobu do PVA vrstev), přičemž MM Škrob vykazuje další pokles zejména v oblasti meze kluzu a tažnosti, což

může naznačovat oslabení vnitřních vazeb. Modul pružnosti je však relativně vysoký, což ukazuje na částečně zachovanou tuhost materiálu.

Kyselina citronová a MM Kyselina citrónová vykazují výrazně nižší mez kluzu a pevnost při přetržení, což svědčí o jejich nižší mechanické odolnosti. Přesto se vyznačují relativně vysokou tažností, zejména vzorek s MM. Tento stejný trend byl pozorován i ve článku [79], kde autoři zjistily, že se zvyšující se koncentrací kyseliny citrónové v PVA filmech se zvyšuje jejich tažnost, naopak pevnosti v tahu se snižuje.

#### 6.2.4 Rtůvová porozimetrie

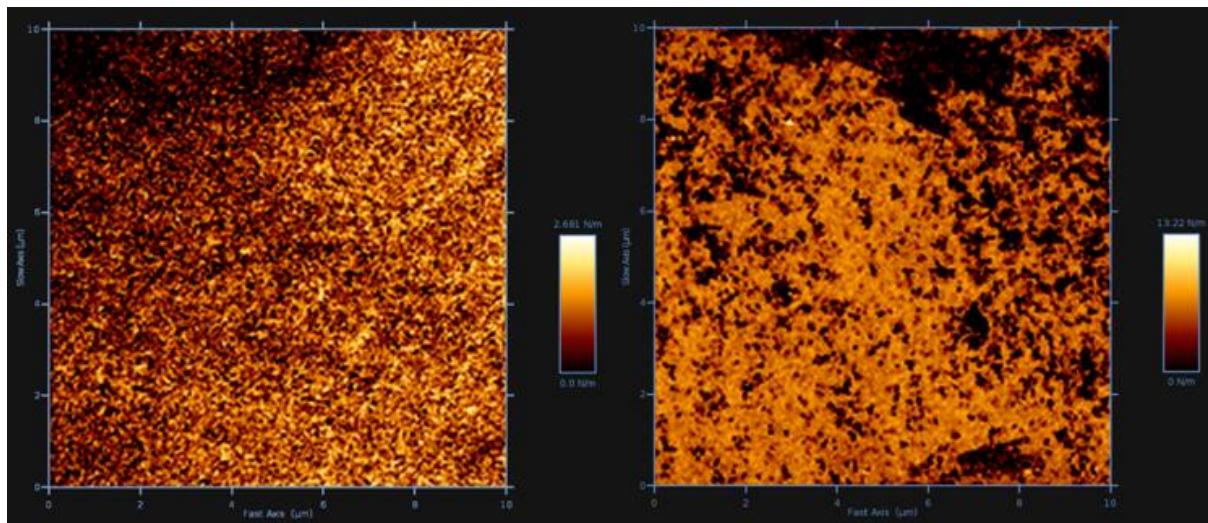
Graf na obrázku 20 znázorňuje výstup z porovnání měření distribuce velikosti pórů u sady vzorků z tabulky 2 pomocí rtůvé porozimetrie. Na ose x je uvedena velikost pórů v mikrometrech, zatímco osa y představuje míru zastoupení póru o dané velikosti v 1 g analyzované látky. Vzájemné porovnání jednotlivých studovaných materiálů naznačuje, že nejvýraznější rozdíly je možné pozorovat u vzorků Kyselina citrónová a MM Kyselina citrónová, které se liší od zbývajících PVA vrstev. Tyto vzorky vykazují velmi výrazné píky porozity v oblasti mezi 20 a 200  $\mu\text{m}$ . Je patrné, že přídavek kyseliny citrónové podstatně ovlivňuje vnitřní strukturu polymerní matrice, pravděpodobně v důsledku chemických interakcí nebo změn v síťování, což vede k výraznému zvětšení zastoupení pórů a rovněž k rozšíření velikosti pórů. Naopak vzorky PVA a MM PVA vykazují jen mírně větší zastoupení pórů než vzorky Škrob a MM Škrob. Vzájemné porovnání jednotlivých vzorků s a bez přítomnosti MM naznačuje, že přídavek MM nemění vnitřní morfologii vrstev a distribuci pórů v připravených PVA vrstvách.



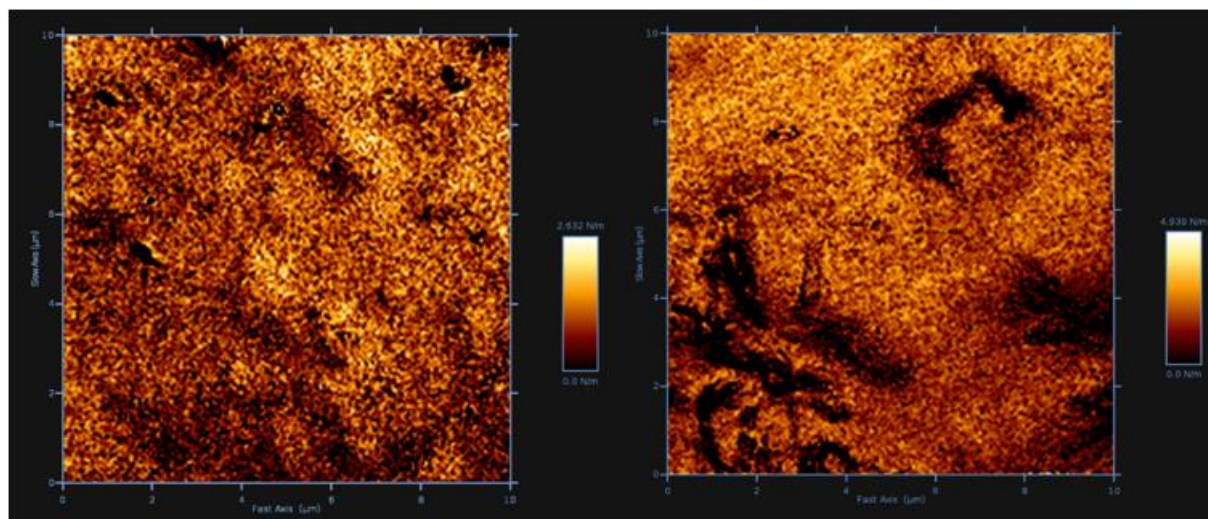
Obrázek 20: Objemové rozdělení velikosti pórů v závislosti na velikosti pórů v mikrometrech

### 6.2.5 AFM mikroskopie

Na základě měření pomocí AFM byla sledována morfologie povrchu jednotlivých PVA filmů (obrázek 21 a obrázek 22) a byly rovněž stanoveny hodnoty Youngova modulu pružnosti a směrodatné odchylky pro testovanou sadu vzorků viz tabulka 7.



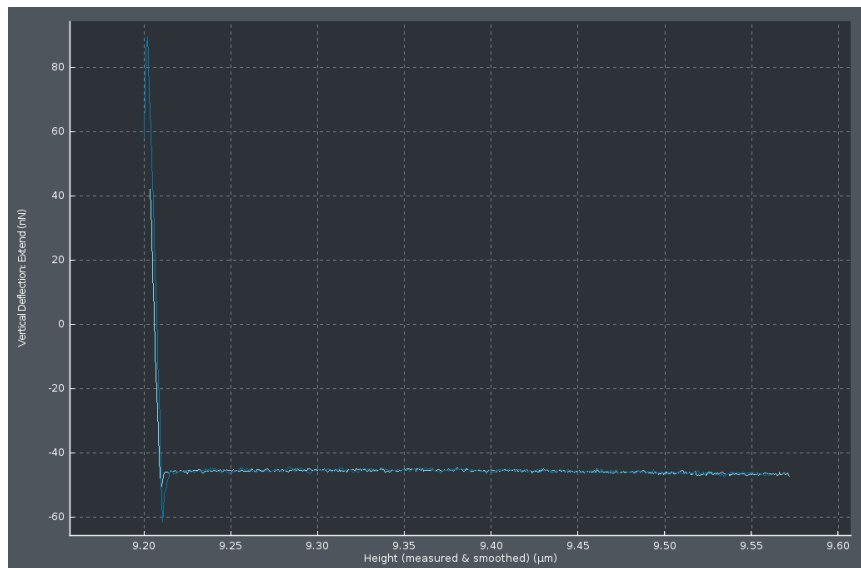
Obrázek 21: AFM vizualizace PVA (vlevo) a MM PVA (vpravo)



Obrázek 22: AFM vizualizace Škrob (vlevo) a kyselina citrónová (vpravo)

Čistý PVA film (obrázek 21) vykazuje hladký, porézni a kompaktní povrch bez výrazných nerovností nebo agregátů. Absence výrazných povrchových útvarů naznačuje vysokou úroveň disperze a rovnoměrné uspořádání polymerních řetězců. MM PVA vykazuje mírné narušení homogenity. Je také možné pozorovat, že přídavek methylenové modři částečně vyplňuje póry mezi řetězci. Na snímcích je možné pozorovat drobné nerovnosti a shluky, pravděpodobně odpovídající agregátům barviva nebo oblastem s vyšší koncentrací interakcí mezi barvivem a polymerem. U vzorku Škrob není viditelný výrazný vliv škrobu na porozitu PVA filmu. Na obrázku 22 je patrná zvýšená drsnost povrchu, výstupky a lokální nepravidlosti, které svědčí o vyšší strukturní heterogenitě. Nejvýraznější změny byly zaznamenány u vzorku Kyselina citrónová. Vzorek vykazuje hrubě členitý a nepravidelný povrch. Výsledky naznačují, že došlo

k tvorbě interakcí mezi všemi třemi komponentami PVA filmu (PVA, kyselina citronová, škrob). U vzorků s kyselinou citronovou jsou také vidět jemnější póry, toto bylo možné pozorovat i u výsledků z porozimetrie. Naměřená data pro vzorky MM Škrob a MM Kyselina citronová jsou přiložena v příloze.



Obrázek 23: Příklad AFM křivky pro vzorek PVA

Nastavením měření na AFM do módu silové spektroskopie (surový záznam z měření zobrazen na obrázku 23) bylo možné stanovit hodnoty Youngova modulu pružnosti pro jednotlivé vzorky (tabulka 7). U PVA byly stejně jako u mechanické trhačky naměřeny nejvyšší hodnoty tohoto parametru. Oproti mechanické trhačce byl však pozorován velký pokles hodnoty u MM PVA. Přídavek MM tedy na základě AFM měření snižuje mechanickou odolnost povrchové vrstvy. Podobný trend lze pozorovat i u Škrobu, kde vzorek bez MM dosáhl vyšší hodnoty Youngova modulu než MM Škrob. U vzorků Kyselina citronová a MM Kyselina citronová nebyl pozorován skoro žádný rozdíl. Data rovněž poukazují na nižší hodnoty Youngova modulu pro vzorky modifikovaných PVA filmů, se škrobem byl pozorován pokles téměř na 55,5 %, v případě PVA se škrobem a kyselinou citronovou o 25,9 %.

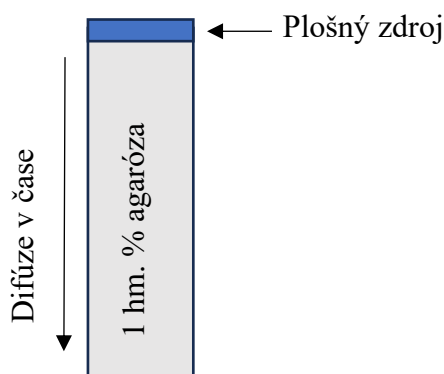
Tabulka 7: Youngovy moduly vypočítány z AFM křivek

Vzorek	Youngův modul [GPa]
<b>PVA</b>	54 ± 25
<b>MM PVA</b>	27 ± 10
<b>Škrob</b>	24 ± 8
<b>MM Škrob</b>	18 ± 7
<b>Kyselina citronová</b>	40 ± 13
<b>MM Kyselina citronová</b>	43 ± 12

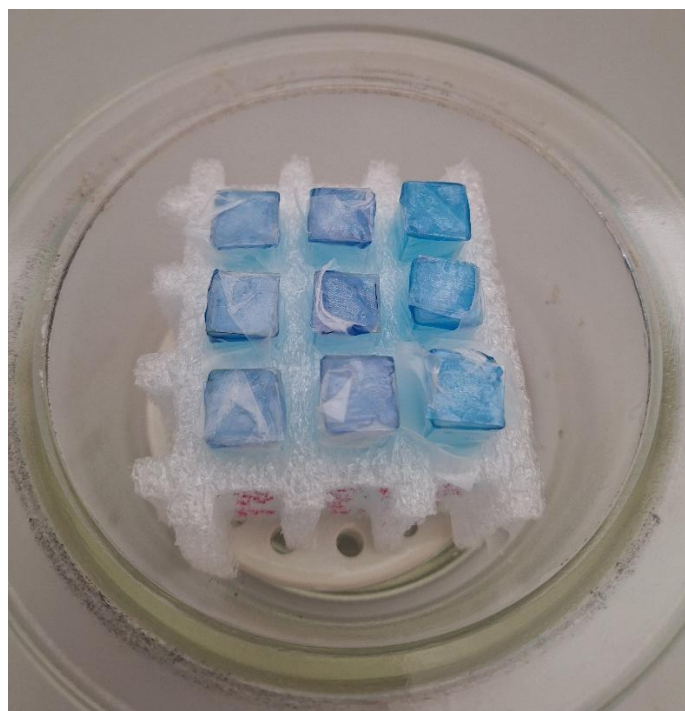
### 6.3 Transportní experimenty

Pro posouzení uvolňování modelové sondy – methylenové modři z připravených PVA filmů byly využity transportní experimenty, konkrétně difúzní model okamžitého plošného zdroje. Pro tyto experimenty byly použity 3 typy PVA filmů s obsahem methylenové modři, a to MM PVA, MM Škrob a MM Kyselina citrónová. Tyto PVA filmy byly připraveny dle postupu v kapitole 5.3, kdy namísto rozpuštění PVA v ultračisté vodě byla potřebná navážka rozpuštěna přímo v 1 g/l roztoku MM v ultračisté vodě.

Z každé takto připravené PVA vrstvy byl vždy vystřižen čtvereček, který přesně kopíroval rozměry průřezu kyvety, ve které byl předem připraven 1 hm.% agarózový gel. Film byl přiložen na kyvetu (viz obrázek 24), zakryt plastovou fólií a nakonec utěsněn parafilmem. Agarózový gel v tomto uspořádání představoval nereaktivní gelovou matici, ve které bylo sledováno a instrumentálně kvantifikováno (pomocí UV-VIS) uvolňování MM z PVA filmů. Takto připravené kyvety byly vloženy do exsikátoru s vodou a bylo sledováno uvolňování MM v různých časech.



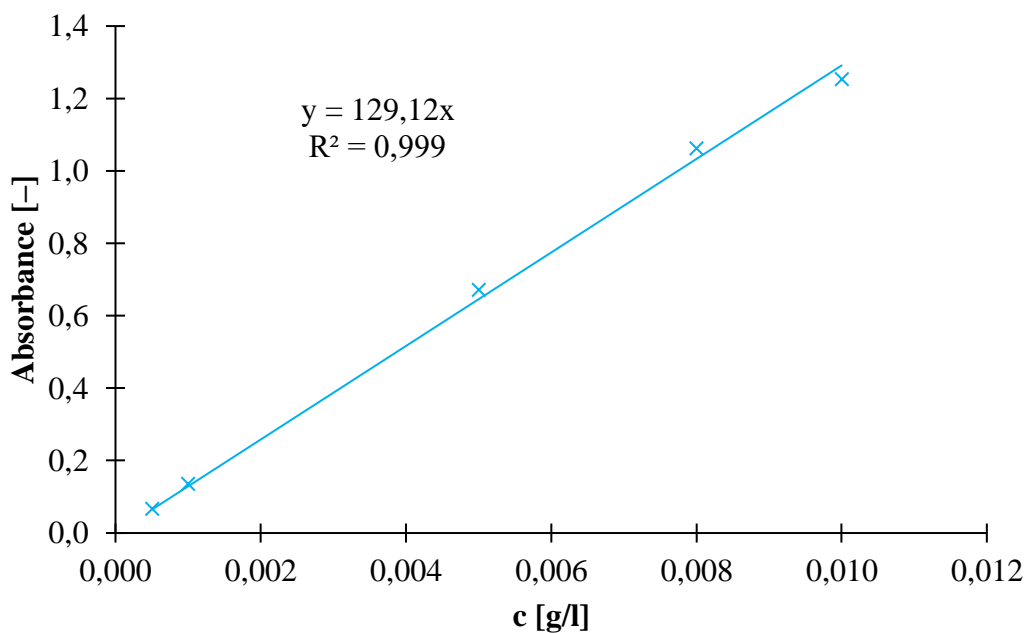
Obrázek 24: Schéma znázorňující difúzní model pro měření uvolňování MM z PVA vrstev (model okamžitého plošného zdroje)



Obrázek 25: Sada vzorků kyvet z běžícího difúzního experimentu (doba trvání 144 hodin), kde jsou následujícím způsobem uspořádány jednotlivé PVA vrstvy - čisté PVA (vlevo), Škrob (uprostřed), Kyselina citrónová (vpravo)

### 6.3.1 Kalibrační křivka

Nejprve byly připraveny 1 hm.% agarózové gely pro vytvoření kalibrační křivky s různými konstantními koncentracemi MM (0,01; 0,008; 0,005; 0,001 a 0,0005 g/l). Každá koncentrace byla změřena třikrát pomocí UV-VIS spektrometru. Získané absorpční spektrum naměřené pomocí UV-VIS ovšem obsahuje informaci jednak o absorpci MM, ale rovněž o rozptylu agarózového gelu, což posouvá spektrum k vyšším absorbancím zejména při nižších vlnových délkách. Každé naměřené spektrum muselo být tedy zkorigováno, aby byl eliminován rozptyl hydrogelové matrice a spektrum tak bylo posunuto na baselinu pomocí programu Origin (porovnání původního a korigovaného spektra – viz obrázek 27). Takto korigovaná absorpční spektra byla následně vynesena do kalibrační závislosti (obrázek 26), které byla dále využívána pro přepočítání naměřených absorbancí MM na koncentrace během kvantifikace uvolňování MM z připravených vrstev do agarózových gelů (kapitola 6.3.2).



Obrázek 26: Kalibrační křivka MM v 1 hm. % agarózovém gelu

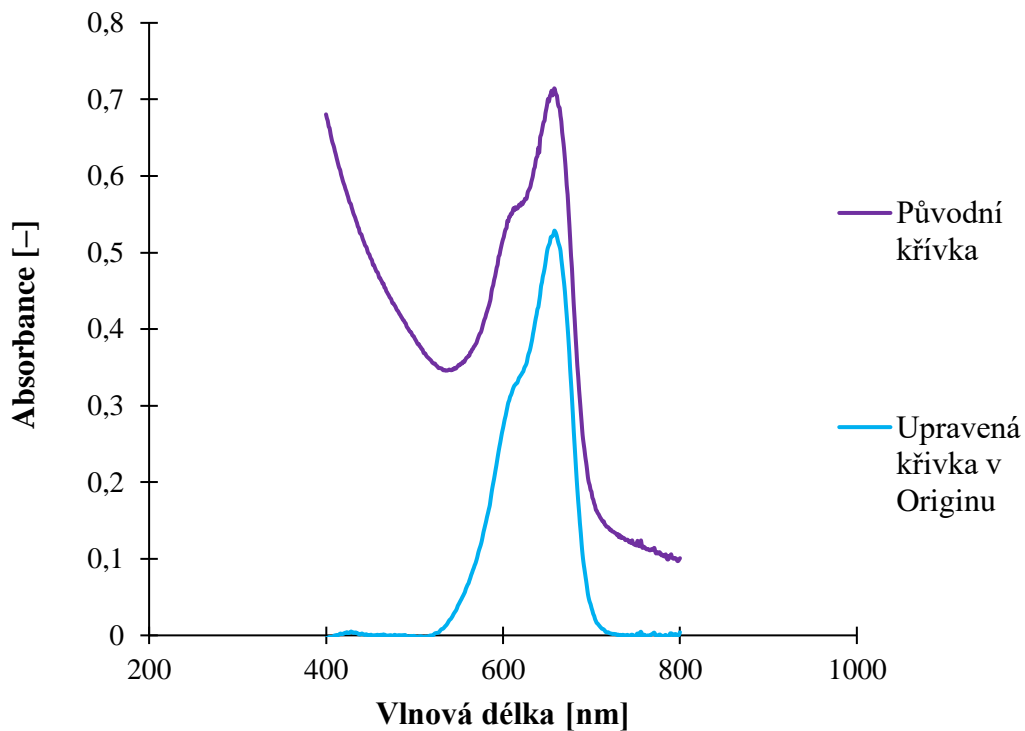
Pomocí lineární regrese byl z kalibrační křivky vypočítán absorpční koeficient, který byl poté použit v dalších experimentech pro výpočty koncentrací MM.

Tabulka 8: Absorpční koeficient a jeho odchylka

<b>Absorpční koeficient</b> <b>[dm<sup>3</sup>/(g.cm)]</b>
129,1 ± 2,0

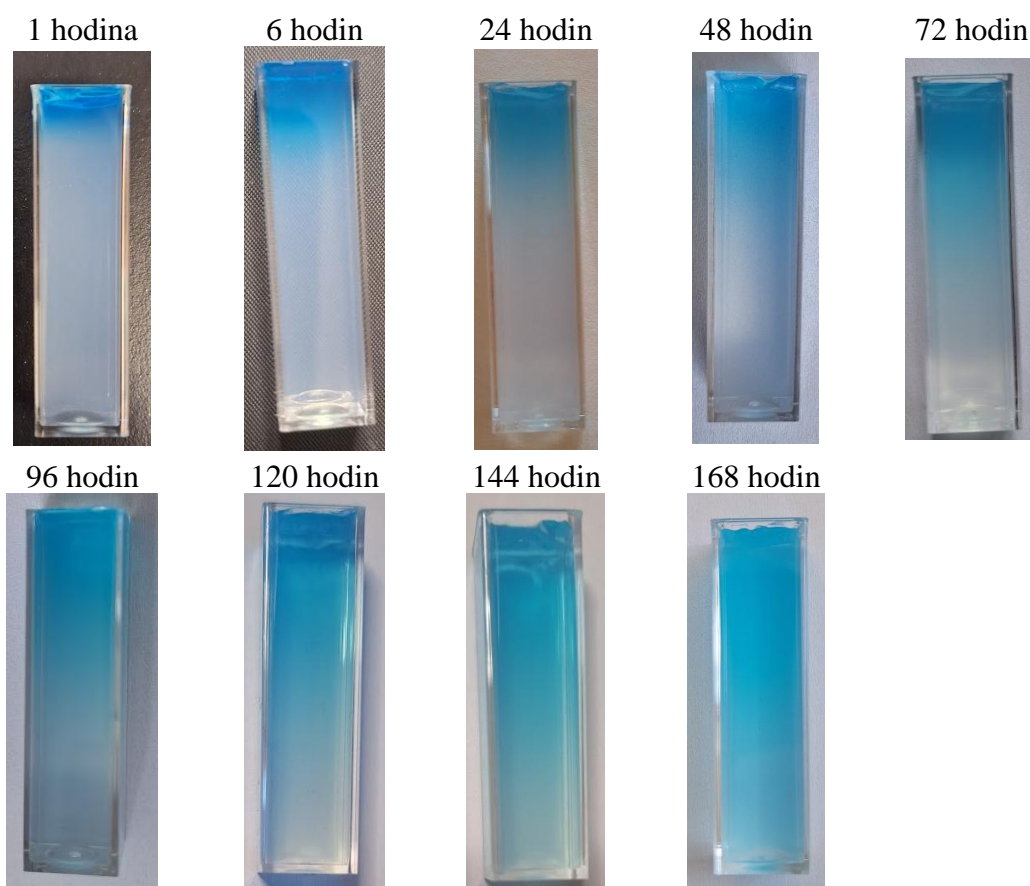
### 6.3.2 Uvolňování MM z PVA filmů

Pro studium vlivu kompozice PVA vrstvy na uvolňování modelové sondy – MM, byl využit difúzní model okamžitého plošného zdroje. Transportní experiment byl prováděn po dobu jednoho týdne. Každá kyveta byla měřena vždy po celé délce s krokem 2 mm. Měření pomocí UV-VIS probíhala po 1, 6, 24, 48, 72, 96, 120, 144 a 168 hodinách. Při vyhodnocování dat z UV-VIS bylo potřeba obdobně jako při sestrojování kalibrační křivky korigovat rozptyl způsobený agarózovým gelem. U každého spektra tak byla pomocí programu Origin nalezena baselina odpovídající rozptylu agarózového gelu a spektrum bylo následně na baselinu korigováno (viz obrázek 27).



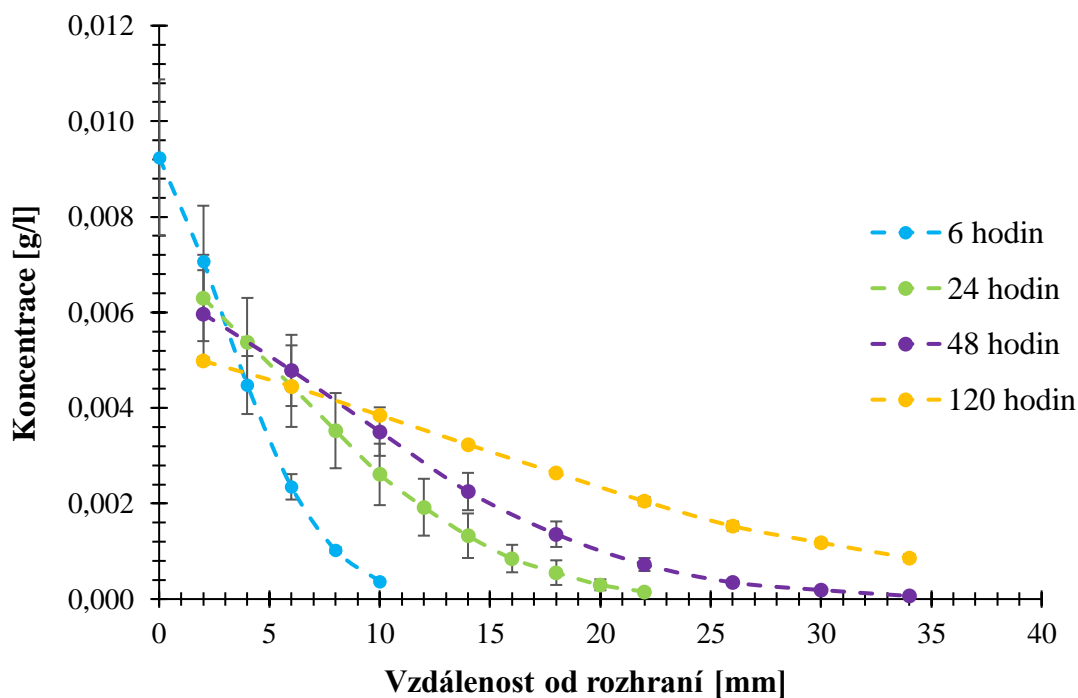
Obrázek 27: Příklad původní a korigované křivky

Vizuální porovnání průběhu difúzního procesu je znázorněno na obrázku 28 na fotografiích agarózových gelů z jednotlivých časů, při kterých byly proměřovány pomocí UV-VIS. Z tohoto obrázku je zřejmé, že v počátečních fázích experimentu, konkrétně po 1 a 6 hodinách, je barvivo lokalizováno výhradně v horní části kyvety, přičemž zbytek gelu zůstává nezbarvený. Mezi časy 24 a 120 hodinami je patrné postupné rozmývání barviva směrem ke dnu kyvety. V tomto časovém intervalu je také možno pozorovat, že původní tmavší zbarvení na horním rozhraní kyvety se začíná rozmývat a barva se zesvětluje. V čase 144 hodin je vidět, že barvivo prošlo až na konec kyvety. Dále tedy již nejde o volnou difúzi a nejsou splněny okrajové podmínky difúzního modelu. Matematický model využívaný pro popis difúzního experimentu (model okamžitého plošného zdroje) tak již od času 144 hodin bude vykazovat nepřesnosti ve stanovení difúzního koeficientu, tyto hodnoty budou dále brány spíše ilustrativně.



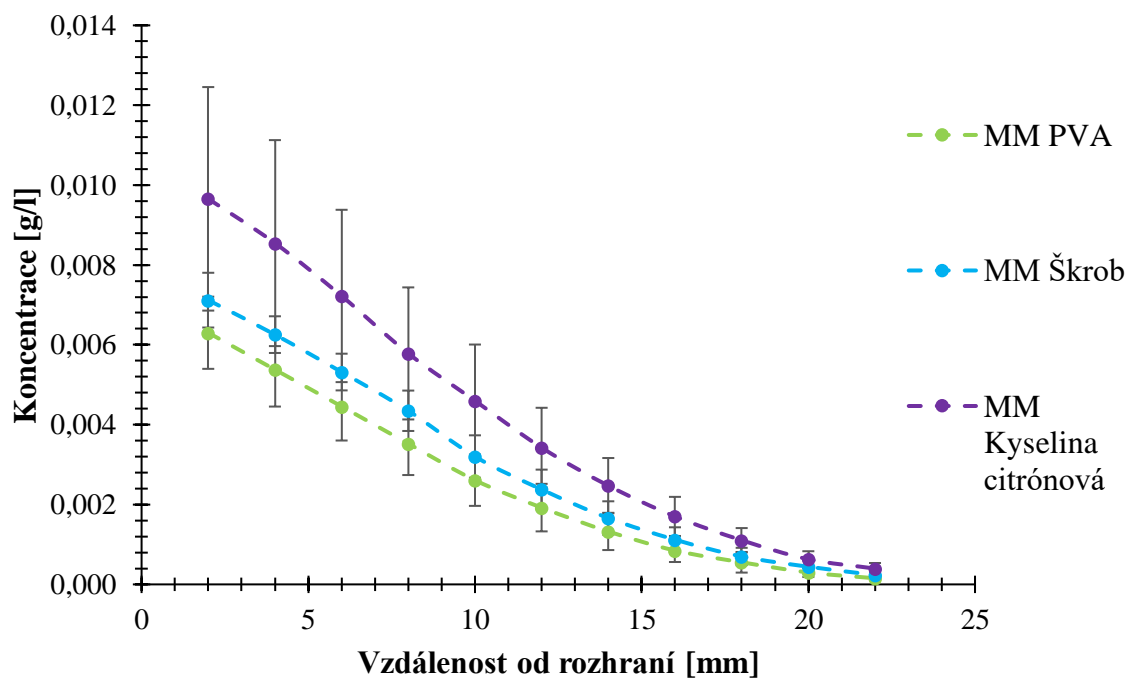
Obrázek 28: Kyvety v časech měření

Kyvety z obrázku 28 byly postupně proměřovány ve stanovených intervalech pomocí UV–VIS. Následně byla absorpční spektra korigována a byly stanoveny difúzní koeficienty. Ty jsou shrnuty na obrázku 31.



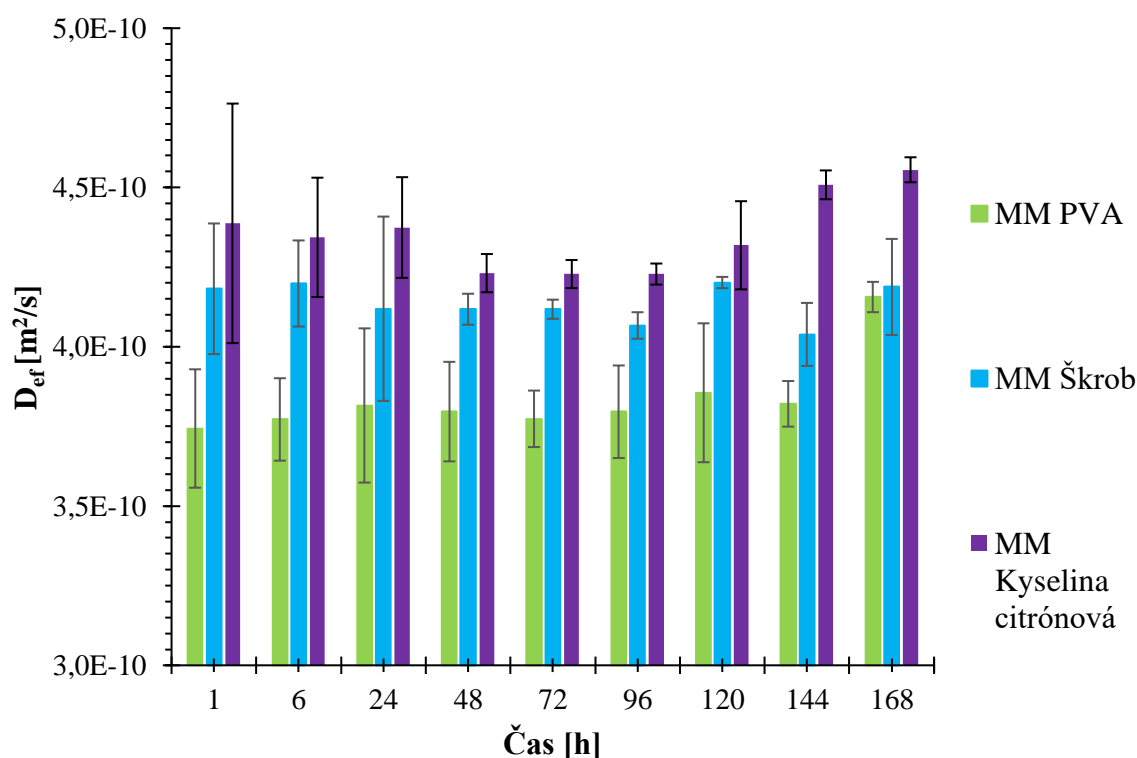
Obrázek 29: Koncentrační profily MM PVA filmů v různých časech

Na obrázku 29 je možné vidět klesající počáteční koncentrace MM na horním rozhraní kyvety. To je způsobeno rozmýváním MM dál do agarózového gelu. Zároveň s rostoucí dobou trvání difúzního experimentu prochází MM dále do agarózového gelu, což je patrné z rostoucí naměřené koncentrace MM ve větších vzdálenostech od rozhraní.



Obrázek 30: Koncentrační profily pro všechny zkoumané filmy po 24 hodinách

Na obrázku 30 je možné pozorovat, že ve všech částech květy je nevyšší koncentrace u PVA filmů se škrobem i kyselinou citrónovou. Z toho vyplývá, že je z PVA vrstvy s obsahem škrobu a kyseliny citronové se nejlépe uvolňuje MM. Naopak nejnižší koncentrace byly detekovány v případě uvolňování z čistého PVA filmu bez aditiv, což naznačuje nejpomalejší uvolňování barviva z této vrstvy. Následně byly jednotlivé naměřené koncentrační profily dále zpracovány pomocí matematického aparátu pro popis difúze z okamžitého plošného zdroje (bližší detaily jsou uvedeny v kapitole 2.8.2). Stanovené difúzní koeficienty pro uvolňování z jednotlivých použitých PVA vrstev pro studované časy difúzního experimentu jsou znázorněny na obrázku 31. Hodnoty difúzních koeficientů vykazují stejný trend jako bylo již diskutováno v případě porovnání koncentračních profilů.



Obrázek 31: Časová závislost difúzního koeficientu

Z obrázku 31 je možné vidět, že nejnižší hodnoty difúzních koeficientů byly po celou dobu experimentu naměřeny u čistých PVA filmů. Hodnoty se zde mezi 6 a 120 hodinami pohybovaly v průměru  $(3,80 \pm 0,03) \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ .

PVA filmy se škrobem vykazovaly po celou dobu měření vyšší hodnoty difúzních koeficientů než čisté PVA filmy. Hodnoty difúzního koeficientu se mezi 6 a 120 hodinami pohybovaly v průměru  $(4,13 \pm 0,05) \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ .

Nejvyšší hodnoty difúzních koeficientů byly jednoznačně pozorovány u PVA vrstev obsahujících škrob i kyselinu citrónovou. V tomto případě dosahovaly průměrné hodnoty difúzních koeficientů mezi 6 a 120 hodinami  $(4,3 \pm 0,07) \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ .

Výsledky ukazují, že obě použítá aditiva urychlovala difúzní proces, a to zejména přítomnost kyseliny citrónové. Tento pozorovaný trend by mohl být vysvětlen větší naměřenou porozitou pomocí rtuťové porozimetrie, což by mohlo napomáhat při transportu a uvolňování MM z této PVA vrstvy. Ochtotnější uvolňování MM z PVA vrstvy s obsahem kyseliny citronové je vidět i na obrázku 25, kde mají PVA filmy s kyselinou citrónovou při pohledu shora mnohem světlejší barvu než v případě ostatních PVA vrstev, což opět potvrzuje, že se z ní v daný čas experimentu uvolnilo více barviva než z ostatních PVA filmů.

U všech vzorků platí, že v časovém intervalu od 6 do 120 hodin jsou difúzní koeficienty stabilní a výsledky mezi jednotlivými měřeními dobře korespondují. V tomto časovém intervalu byly dodrženy okrajové podmínky předpokládané modelem volné difúze do polonekonečného prostředí, což umožňuje spolehlivé srovnání mezi vzorky. Naopak data získaná v čase experimentu 1 hodina a po 120 hodinách experimentu vykazují zvýšenou míru nejistoty. Měření po 1 hodině není dostatečně přesné z důvodu omezeného počtu naměřených bodů. U pozdějších časů (144 a 168 hodin) MM prodifundovala až na konec květu, a proto již dále není splněna okrajová podmínka volné difúze pro použitý difúzní model.

Výsledky této části práce potvrdily, že volbou vhodných aditiv je možné cíleně modifikovat transportní vlastnosti PVA a řídit tak uvolňování aktivních látek inkorporovaných v PVA vrstvě.

## 7 ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce byla příprava stabilních polymerních vrstev na bázi polyvinylalkoholu s vhodnými vlastnostmi pro potencionální využití, jako obalové materiály. PVA vrstvy byly v rámci diplomové práce modifikovány pomocí přírodních aditiv škrobu a kyseliny citrónové s vhodnými vlastnostmi pro potencionální využití, jako obalové materiály. Nejprve byla optimalizována samotná příprava PVA filmů. Byly vybrány nejvhodnější poměry PVA, škrobu a kyseliny citrónové. Doba ohřevu daných roztoků byla stanovena na 3,5 hodiny při 90 °C. Následovalo odlití roztoků do Petriho misek a následné dva mrazicí–rozmrazovací cykly v klima komoře. Poté byly filmy vysušeny při 50 °C po dobu 24 hodin.

Následovala charakterizace mechanických vlastností připravených PVA filmů. Nejprve byla měřena tloušťka jednotlivých PVA filmů, zde bylo ověřeno že použítá aditiva škrob a kyselina citrónová nijak neovlivňují výslednou tloušťku PVA filmů. Následovaly botnací a rozpouštěcí experimenty. Bylo zjištěno, že nejlépe botnaly čisté PVA filmy bez aditiv. PVA filmy se škrobem botnaly méně a nejmenší stupeň nabotnění byl pozorován u PVA filmů se škrobem i kyselinou citrónovou, to bylo nejspíše způsobeno více vazbami mezi PVA a aditivu. Pro ověření nerozpustnosti, která je velmi důležitá například u aplikace PVA filmů jako obalové materiály. Byly provedeny rozpouštěcí testy, které potvrdily nízkou rozpustnost připravených PVA filmů. Nejvyšší rozpustnost byla pozorována u PVA filmů se škrobem i kyselinou citrónovou, to bylo nejspíše způsobeno vymýváním zbylé nezesíťované kyseliny citrónové. Pozorovaný úbytek byl ovšem pod 7 %. Pro další ověření mechanických vlastností připravených PVA filmů byly provedeny tahové zkoušky na mechanické trhačce. Mechanické vlastnosti jednotlivých vzorků vykazovaly očekávané rozdíly, přičemž nejlepších parametrů dosahoval čistý PVA film. Ten se vyznačoval nejvyšším modulem pružnosti, mezí kluzu i pevností při přetržení, což svědčí o jeho vysoké tuhosti a mechanické odolnosti. U všech měřených vzorků vedl přídavek MM ke snížení modulu pružnosti. U PVA filmů se škrobem byly naměřené hodnoty všech parametrů nižší než u čistého PVA, přičemž MM Škrob vykazoval ještě další pokles, zejména v oblasti meze kluzu a tažnosti. Výrazné snížení pevnosti při přetržení i meze kluzu bylo pozorováno také u PVA filmů se škrobem i kyselinou citrónovou, avšak tyto vzorky se současně vyznačovaly zvýšenou tažností, což je vzhledem k potencionální aplikaci v obalových materiálech žádoucí. Následně bylo provedeno měření porozimetrie, kterým bylo zjištěno, že PVA filmy se škrobem i kyselinou citrónovou byly nejvíce porézní, to bylo potvrzeno i fotkami Z AFM.

U PVA filmů připravených v roztoku methylenové modři byla provedena charakterizace transportních vlastností ve formě sledování uvolňování aktivní látky – MM z PVA vrstev do okolního 1 hm. % agarózového gelu. Nejprve byla stanovena kalibrační křivka MM v agarózovém gelu, pomocí které byly následně získány difúzní koeficienty pro dané vrstvy ve stanovených intervalech měření.

Z výsledných hodnot stanovených difúzních koeficientů vyplynulo, že nejpomaleji se MM uvolňovalo po celou dobu experimentu z čistých PVA filmů. Přídavek škrobu vedl ke zvýšení difúzních koeficientů, což lze přičíst vyšší porozitě těchto vrstev. Nejvyšší hodnoty byly pozorovány u PVA filmů se škrobem i kyselinou citrónovou. Kyselina citrónová

pravděpodobně výrazně přispěla ke zvýšení porozity a tím i k usnadnění transportu methylenové modři z daného filmu. Tento trend byl potvrzen také vizuálním pozorováním intenzivnějšího uvolňování barviva. V časovém intervalu mezi 6 a 120 hodinami byly hodnoty difúzních koeficientů stabilní a dobře odpovídaly modelu volné difúze.

Připravené PVA filmy vykazovaly vlastnosti vhodné pro využití v obalovém průmyslu, zejména díky své stabilitě, nízké rozpustnosti ve vodném prostředí a přizpůsobitelným mechanickým a transportním vlastnostem. U PVA filmů modifikovaných pouze škrobem došlo ke snížení pevnosti i pružnosti bez výrazného přínosu v oblasti stability či porozity. Naopak PVA filmy obsahující kombinaci škrobu a kyseliny citrónové nabídly lepší vlastnosti. U těchto PVA filmů byla zjištěna vyšší tažnost a zvýšená porozita. Tyto vlastnosti jsou vhodné pro aktivní obaly. Díky použití přírodních aditiv představují tyto materiály ekologickou alternativu k tradičním plastům. Z výsledků práce vyplývá, že PVA filmy s vhodně zvolenou kombinací aditiv, nabízejí perspektivní řešení pro vývoj moderních, funkčních a udržitelných obalových materiálů.

## 8 ZDROJE

- [1] OSADA, Yoshihito, Jian PING GONG a Yutaka TANAKA. Polymer Gels. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* [online]. 2004, 2004-12-30, **44**(1), 87-112 [cit. 2024-11-10]. ISSN 1532-1797. Dostupné z: doi:10.1081/MC-120027935
- [2] RUBINSTEIN, Michael a Ralph H. COLBY. *Polymer physics*. Oxford: Oxford University Press, 2003. ISBN 978-0-19-852059-7.
- [3] CHELU, Mariana a Adina Magdalena MUSUC. Polymer Gels: Classification and Recent Developments in Biomedical Applications. *Gels* [online]. 2023, **9**(2) [cit. 2024-12-22]. ISSN 2310-2861. Dostupné z: doi:10.3390/gels9020161
- [4] ZHENG, Haiyan a Baoqi ZUO. Functional silk fibroin hydrogels: preparation, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry B* [online]. 2021, 2021-02-15, **9**(5), 1238-1258 [cit. 2024-12-22]. ISSN 2050-750X. Dostupné z: doi:10.1039/D0TB02099K
- [5] ZHANG, Yu Shrike a Ali KHADEMHOSEINI. Advances in engineering hydrogels. *Science* [online]. 2017, 2017-05-05, **356**(6337) [cit. 2024-11-09]. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.aaf3627
- [6] PEPPAS, Nicholas A. a Allan S. HOFFMAN. Hydrogels. *Biomaterials Science* [online]. Elsevier, 2020, 153-166 [cit. 2024-11-09]. ISBN 9780128161371. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-816137-1.00014-3
- [7] ABDUL KHALIL, H. P. S., Esam Bashir YAHYA, Husnul Azan TAJARUDIN, Venugopal BALAKRISHNAN a Halimatuddahlia NASUTION. Insights into the Role of Biopolymer-Based Xerogels in Biomedical Applications. *Gels* [online]. 2022, **8**(6) [cit. 2024-11-09]. ISSN 2310-2861. Dostupné z: doi:10.3390/gels8060334
- [8] H. GULREZ, Syed K., Saphwan AL-ASSAF a Glyn O. Hydrogels: Methods of Preparation, Characterisation and Applications. *Progress in Molecular and Environmental Bioengineering - From Analysis and Modeling to Technology Applications* [online]. InTech, 2011, 2011-08-01 [cit. 2024-12-22]. ISBN 978-953-307-268-5. Dostupné z: doi:10.5772/24553
- [9] MADDUMA-BANDARAGE, Ujith S. K. a Sundararajan V. MADIHALLY. Synthetic hydrogels: Synthesis, novel trends, and applications. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2021, 2021-05-15, **138**(19) [cit. 2025-01-01]. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/app.50376
- [10] HU, Weikang, Zijian WANG, Yu XIAO, Shengmin ZHANG a Jianglin WANG. Advances in crosslinking strategies of biomedical hydrogels. *Biomaterials Science* [online]. 2019, 2019-02-26, **7**(3), 843-855 [cit. 2024-12-30]. ISSN 2047-4830. Dostupné z: doi:10.1039/C8BM01246F
- [11] ZHAO, Chenxi, Guangyang LIU, Qiyue TAN, et al. Polysaccharide-based biopolymer hydrogels for heavy metal detection and adsorption. *Journal of Advanced Research*

- [online]. 2023, **44**, 53-70 [cit. 2025-01-01]. ISSN 20901232. Dostupné z: doi:10.1016/j.jare.2022.04.005
- [12] WANG, Wenda, Ravin NARAIN a Hongbo ZENG. Hydrogels. *Polymer Science and Nanotechnology* [online]. Elsevier, 2020, 203-244 [cit. 2024-12-31]. ISBN 9780128168066. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-816806-6.00010-8
- [13] ZAFAR, Saman, Muhammad HANIF, Muhammad AZEEM, Khalid MAHMOOD a Sonia Ashfaq GONDAL. Role of crosslinkers for synthesizing biocompatible, biodegradable and mechanically strong hydrogels with desired release profile. *Polymer Bulletin* [online]. 2022, **79**(11), 9199-9219 [cit. 2025-01-01]. ISSN 0170-0839. Dostupné z: doi:10.1007/s00289-021-03956-8
- [14] JAYAKUMAR, Anjali, Vishal K. JOSE a Jong-Min LEE. Hydrogels for Medical and Environmental Applications. *Small Methods* [online]. 2020, **4**(3) [cit. 2024-11-09]. ISSN 2366-9608. Dostupné z: doi:10.1002/smt.201900735
- [15] PARK, JB. The use of hydrogels in bone-tissue engineering. *Medicina Oral Patología Oral y Cirugía Bucal* [online]. 2011, e115-e118 [cit. 2024-12-22]. ISSN 16986946. Dostupné z: doi:10.4317/medoral.16.e115
- [16] ZÖLLER, Katrin, Dennis TO a Andreas BERNKOP-SCHNÜRCH. Biomedical applications of functional hydrogels: Innovative developments, relevant clinical trials and advanced products. *Biomaterials* [online]. 2025, **312** [cit. 2025-01-01]. ISSN 01429612. Dostupné z: doi:10.1016/j.biomaterials.2024.122718
- [17] AKHTAR, Muhammad Faheem, Muhammad HANIF a Nazar Muhammad RANJHA. Methods of synthesis of hydrogels ... A review. *Saudi Pharmaceutical Journal* [online]. 2016, **24**(5), 554-559 [cit. 2024-12-23]. ISSN 13190164. Dostupné z: doi:10.1016/j.jsps.2015.03.022
- [18] LIN, Chien-Chi a Andrew T. METTERS. Hydrogels in controlled release formulations: Network design and mathematical modeling. *Advanced Drug Delivery Reviews* [online]. 2006, **58**(12-13), 1379-1408 [cit. 2024-12-28]. ISSN 0169409X. Dostupné z: doi:10.1016/j.addr.2006.09.004
- [19] TORRES-RODRIGUEZ, Jorge, Vanessa GUTIERREZ-CANO, Melita MENELAOU, et al. Rare-Earth Zirconate Ln<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln: La, Nd, Gd, and Dy) Powders, Xerogels, and Aerogels: Preparation, Structure, and Properties. *Inorganic Chemistry* [online]. 2019, 2019-11-04, **58**(21), 14467-14477 [cit. 2024-11-09]. ISSN 0020-1669. Dostupné z: doi:10.1021/acs.inorgchem.9b01965
- [20] HOLTHOFF, Ellen L. a Frank V. BRIGHT. Molecularly Imprinted Xerogels as Platforms for Sensing. *Accounts of Chemical Research* [online]. 2007, 2007-09-01, **40**(9), 756-767 [cit. 2025-01-30]. ISSN 0001-4842. Dostupné z: doi:10.1021/ar700087t
- [21] BARROS, Rita A. M., Raquel O. CRISTÓVÃO, Sónia A. C. CARABINEIRO, et al. Immobilization and Characterization of L-Asparaginase over Carbon Xerogels. *BioTech* [online]. 2022, **11**(2) [cit. 2025-01-30]. ISSN 2673-6284. Dostupné z: doi:10.3390/biotech11020010

- [22] BAKER, Maribel I., Steven P. WALSH, Zvi SCHWARTZ a Barbara D. BOYAN. A review of polyvinyl alcohol and its uses in cartilage and orthopedic applications. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* [online]. 2012, **100B**(5), 1451-1457 [cit. 2025-01-06]. ISSN 1552-4973. Dostupné z: doi:10.1002/jbm.b.32694
- [23] SULEIMAN, Gasim Sebit Ahmed, Xu ZENG, Rupesh CHAKMA, Ibrahim Y. WAKAI a Yakai FENG. Recent advances and challenges in thermal stability of PVA -based film: A review. *Polymers for Advanced Technologies* [online]. 2024, **35**(2) [cit. 2024-11-08]. ISSN 1042-7147. Dostupné z: doi:10.1002/pat.6327
- [24] YOUSEFI, Hanie, Hsuan-Ming SU, Sara M. IMANI, Kais ALKHALDI, Carlos D. M. FILIPE a Tohid F. DIDAR. Intelligent Food Packaging: A Review of Smart Sensing Technologies for Monitoring Food Quality. *ACS Sensors* [online]. 2019, 2019-04-26, **4**(4), 808-821 [cit. 2024-11-10]. ISSN 2379-3694. Dostupné z: doi:10.1021/acssensors.9b00440
- [25] KANATT, Sweetie R., M.S. RAO, S.P. CHAWLA a Arun SHARMA. Active chitosan–polyvinyl alcohol films with natural extracts. *Food Hydrocolloids* [online]. 2012, **29**(2), 290-297 [cit. 2024-11-08]. ISSN 0268005X. Dostupné z: doi:10.1016/j.foodhyd.2012.03.005
- [26] DEMERLIS, C.C a D.R SCHONEKER. Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA). *Food and Chemical Toxicology* [online]. 2003, **41**(3), 319-326 [cit. 2024-11-10]. ISSN 02786915. Dostupné z: doi:10.1016/S0278-6915(02)00258-2
- [27] ASLAM, Muhammad, Mazhar Ali KALYAR a Zulfiqar Ali RAZA. *Polyvinyl alcohol: A review of research status and use of polyvinyl alcohol based nanocomposites* [online]. 2018, **58**(12), 2119-2132 [cit. 2024-11-10]. ISSN 0032-3888. Dostupné z: doi:10.1002/pen.24855
- [28] ABDULLAH, Zainab Waheed, Yu DONG, Ian Jeffery DAVIES a Salim BARBHUIYA. PVA, PVA Blends, and Their Nanocomposites for Biodegradable Packaging Application. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* [online]. 2017, 2017-01-03, **56**(12), 1307-1344 [cit. 2024-11-10]. ISSN 0360-2559. Dostupné z: doi:10.1080/03602559.2016.1275684
- [29] ADELNIA, Hossein, Reza ENSANDOOST, Shehzahdi SHEBBRIN MOONSHI, Jaber Nasrollah GAVGANI, Emad Izadi VASAFI a Hang Thu TA. Freeze/thawed polyvinyl alcohol hydrogels: Present, past and future. *European Polymer Journal* [online]. 2022, **164** [cit. 2024-11-11]. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2021.110974
- [30] GUPTA, A., R. KUMAR, N. K. UPADHYAY, P. SUREKHA a P. K. ROY. Synthesis, characterization and efficacy of chemically crosslinked PVA hydrogels for dermal wound healing in experimental animals. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2009, 2009-02-05, **111**(3), 1400-1408 [cit. 2025-01-30]. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/app.28990

- [31] HASHIMOTO, Susumu a Kenji FURUKAWA. Immobilization of activated sludge by PVA–boric acid method. *Biotechnology and Bioengineering* [online]. 1987, **30**(1), 52-59 [cit. 2025-01-31]. ISSN 0006-3592. Dostupné z: doi:10.1002/bit.260300108
- [32] XU, Weixing, Cihang YU, Xiangsen ZHAO, Jianjun XU a Mengjin JIANG. Melamine formaldehyde/polyvinyl alcohol composite fiber: Structures and properties controlled by reaction-induced phase separation. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2016, 2016-01-20, **133**(4) [cit. 2025-01-31]. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/app.42918
- [33] RAMACHANDRAN, Roshini, Dahee JUNG a Alexander M. SPOKOYNY. Cross-linking dots on metal oxides. *NPG Asia Materials*. 2019, **11**(1). ISSN 1884-4049. Dostupné z: doi:10.1038/s41427-019-0119-9
- [34] SIQUEIRA, Edmilson Clarindo de, José Adonias Alves de FRANÇA, Ronny Francisco Marques de SOUZA, Dilmo Marques da Silva LEOTERIO, José Nunes CORDEIRO a Bogdan DOBOSZEWSKI. Recent advances in the development of the physically crosslinked hydrogels and their biomedical applications. *Research, Society and Development* [online]. 2023, 2023-08-03, **12**(8) [cit. 2025-01-31]. ISSN 2525-3409. Dostupné z: doi:10.33448/rsd-v12i8.43073
- [35] LIU, Yurong, Luke M. GEEVER, James E. KENNEDY, Clement L. HIGGINBOTHAM, Paul A. CAHILL a Garrett B. MCGUINNESS. Thermal behavior and mechanical properties of physically crosslinked PVA/Gelatin hydrogels. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* [online]. 2010, **3**(2), 203-209 [cit. 2024-12-30]. ISSN 17516161. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmbbm.2009.07.001
- [36] NUTTELMAN, Charles R., Derek J. MORTISEN, Scott M HENRY a Kristi S. ANSETH. Attachment of fibronectin to poly(vinyl alcohol) hydrogels promotes NIH3T3 cell adhesion, proliferation, and migration. *Journal of Biomedical Materials Research* [online]. 2001, **51**(2), 217-223 [cit. 2025-01-06]. Dostupné z: doi:10.1002/1097-4636(200111)57:2<217::AID-JBM1161>3.0.CO;2-I
- [37] LIANG, Xiaoxu, Hai-Jing ZHONG, Hongyao DING, Biao YU, Xiao MA, Xingyu LIU, Cheong-Meng CHONG a Jingwei HE. Polyvinyl Alcohol (PVA)-Based Hydrogels: Recent Progress in Fabrication, Properties, and Multifunctional Applications. *Polymers* [online]. 2024, **16**(19) [cit. 2025-04-23]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym16192755
- [38] BIALIK-WAŚ, Katarzyna, Klaudia PLUTA, Dagmara MALINA a Tomasz M. MAJKA. Alginate/PVA-based hydrogel matrices with Echinacea purpurea extract as a new approach to dermal wound healing. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials* [online]. 2021, 2021-02-11, **70**(3), 195-206 [cit. 2025-04-23]. ISSN 0091-4037. Dostupné z: doi:10.1080/00914037.2019.1706510
- [39] *Innovations in Food Packaging (Second Edition)*. 2. Spojené státy americké: Academic Press, 2014. Agricultural, Biological, and Food Sciences 2013. ISBN 978-0-12-394601-0.

- [40] VAN DER SCHUEREN, Benoit, Hamza EL MAROUAZI, Anurag MOHANTY, Patrick LÉVÊQUE, Christophe SUTTER, Thierry ROMERO a Izabela JANOWSKA. Polyvinyl Alcohol-Few Layer Graphene Composite Films Prepared from Aqueous Colloids. Investigations of Mechanical, Conductive and Gas Barrier Properties. *Nanomaterials* [online]. 2020, **10**(5) [cit. 2025-01-30]. ISSN 2079-4991. Dostupné z: doi:10.3390/nano10050858
- [41] TRIPATHI, S., G.K. MEHROTRA a P.K. DUTTA. Physicochemical and bioactivity of cross-linked chitosan–PVA film for food packaging applications. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2009, **45**(4), 372-376. ISSN 01418130. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijbiomac.2009.07.006
- [42] YU, Dong, Yang-Yang FENG, Jing-Xin XU, Bao-Hua KONG, Qian LIU a Hao WANG. Fabrication, characterization, and antibacterial properties of citric acid crosslinked PVA electrospun microfibre mats for active food packaging. *Packaging Technology and Science* [online]. 2021, **34**(6), 361-370 [cit. 2024-11-09]. ISSN 0894-3214. Dostupné z: doi:10.1002/pts.2566
- [43] WEN, Lishan, Yuntong LIANG, Zhenhao LIN, Donghong XIE, Zhongjie ZHENG, Chuanhui XU a Baofeng LIN. Design of multifunctional food packaging films based on carboxymethyl chitosan/polyvinyl alcohol crosslinked network by using citric acid as crosslinker. *Polymer* [online]. 2021, **230** [cit. 2024-11-11]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2021.124048
- [44] ZHANG, Wanli, Swarup ROY, Elham ASSADPOUR, Xinli CONG a Seid Mahdi JAFARI. Cross-linked biopolymeric films by citric acid for food packaging and preservation. *Advances in Colloid and Interface Science* [online]. 2023, **314** [cit. 2024-11-11]. ISSN 00018686. Dostupné z: doi:10.1016/j.cis.2023.102886
- [45] PRIYA, Bhanu, Vinod Kumar GUPTA, Deepak PATHANIA a Amar Singh SINGHA. Synthesis, characterization and antibacterial activity of biodegradable starch/PVA composite films reinforced with cellulosic fibre. *Carbohydrate Polymers* [online]. 2014, **109**, 171-179. ISSN 01448617. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbpol.2014.03.044
- [46] TALJA, Riku A., Harry HELÉN, Yrjö H. ROOS a Kirsi JOUPPILA. Effect of various polyols and polyol contents on physical and mechanical properties of potato starch-based films. *Carbohydrate Polymers* [online]. 2007, **67**(3), 288-295. ISSN 01448617. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbpol.2006.05.019
- [47] CANO, Amalia I., Maite CHÁFER, Amparo CHIRALT a Chelo GONZÁLEZ-MARTÍNEZ. Physical and microstructural properties of biodegradable films based on pea starch and PVA. *Journal of Food Engineering* [online]. 2015, **167**, 59-64 [cit. 2024-11-09]. ISSN 02608774. Dostupné z: doi:10.1016/j.jfoodeng.2015.06.003
- [48] CHEN, Jianfu, Meixia ZHENG, Kok Bing TAN, Junyan LIN, Meichun CHEN a Yujing ZHU. Polyvinyl alcohol/xanthan gum composite film with excellent food packaging, storage and biodegradation capability as potential environmentally-friendly alternative to commercial plastic bag. *International Journal of Biological Macromolecules* [online]. 2022, **212**, 402-411. ISSN 01418130. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijbiomac.2022.05.119

- [49] CUI, Congli, Na JI, Yanfei WANG, Liu XIONG a Qingjie SUN. *Bioactive and intelligent starch-based films: A review* [online]. 2021, **116**, 854-869 [cit. 2025-01-06]. ISSN 09242244. Dostupné z: doi:10.1016/j.tifs.2021.08.024
- [50] SONMEZ, Maria, Denisa FICAI, Ana STAN, Coralia BLEOTU, Lilia MATEI, Anton FICAI a Ecaterina ANDRONESCU. Synthesis and characterization of hybrid PVA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film. *Materials Letters*. 2012, **74**, 132-136. ISSN 0167577X. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2012.01.062
- [51] SILVA, G. G. D., P. J. A. SOBRAL, R. A. CARVALHO, P. V. A. BERGO, O. MENDIETA-TABOADA a A. M. Q. B. HABITANTE. Biodegradable Films Based on Blends of Gelatin and Poly (Vinyl Alcohol): Effect of PVA Type or Concentration on Some Physical Properties of Films. *Journal of Polymers and the Environment* [online]. 2008, **16**(4), 276-285. ISSN 1566-2543. Dostupné z: doi:10.1007/s10924-008-0112-9
- [52] GÜRLER, Nedim, Salih PAŞA, Ömer ERDOĞAN a Ozge CEVIK. Physicochemical Properties for Food Packaging and Toxicity Behaviors Against Healthy Cells of Environmentally Friendly Biocompatible Starch/Citric Acid/Polyvinyl Alcohol Biocomposite Films. *Starch - Stärke* [online]. 2023, **75**(3-4) [cit. 2024-11-11]. ISSN 0038-9056. Dostupné z: doi:10.1002/star.202100074
- [53] OUNKAEW, Artjima, Pornnapa KASEMSIRI, Khanita KAMWILAISAK, Khwantri SAENGPRACHATANARUG, Wiyada MONGKOLTHANARUK, Mutjarin SOUVANH, Uraivan PONGSA a Prinya CHINDAPRASIRT. Polyvinyl Alcohol (PVA)/Starch Bioactive Packaging Film Enriched with Antioxidants from Spent Coffee Ground and Citric Acid. *Journal of Polymers and the Environment* [online]. 2018, **26**(9), 3762-3772 [cit. 2024-11-09]. ISSN 1566-2543. Dostupné z: doi:10.1007/s10924-018-1254-z
- [54] WU, Zhijun, Jingjing WU, Tingting PENG, et al. Preparation and Application of Starch/Polyvinyl Alcohol/Citric Acid Ternary Blend Antimicrobial Functional Food Packaging Films. *Polymers* [online]. 2017, **9**(3) [cit. 2024-11-07]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym9030102
- [55] 4testingequipment s.r.o. *4testingequipment s.r.o.* [online]. 2019 [cit. 2025-02-03]. Dostupné z: <https://www.4testingequipment.cz/trhaci-zkusebni-stroj/>
- [56] SABA, N., M. JAWAID a M.T.H. SULTAN. An overview of mechanical and physical testing of composite materials. *Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites* [online]. Elsevier, 2019, 1-12 [cit. 2025-02-03]. ISBN 9780081022924. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-102292-4.00001-1
- [57] DAVIS, Joseph R. In: *Tensile testing*. 2nd ed. Materials Park: ASM International, 2004, s. 1-3. ISBN 0-87170-806-X.
- [58] ALESSANDRINI, Andrea a Paolo FACCI. AFM: a versatile tool in biophysics. *Measurement Science and Technology* [online]. 2005, 2005-06-01, **16**(6), R65-R92 [cit. 2025-02-02]. ISSN 0957-0233. Dostupné z: doi:10.1088/0957-0233/16/6/R01

- [59] SHI, Xiaonan, Weihua QING, Taha MARHABA a Wen ZHANG. Atomic force microscopy - Scanning electrochemical microscopy (AFM-SECM) for nanoscale topographical and electrochemical characterization: Principles, applications and perspectives. *Electrochimica Acta* [online]. 2020, **332** [cit. 2025-04-24]. ISSN 00134686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2019.135472
- [60] PIPPARD, A. Brian. *Diffusion* [online]. 2024 [cit. 2025-01-31]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/diffusion>
- [61] BARTOVSKÁ, Lidmila a Marie ŠÍŠKOVÁ. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. Vyd. 4. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2002. ISBN 80-708-0475-0.
- [62] Breviář z fyzikální chemie. In: *Breviář z fyzikální chemie*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2000. ISBN 80-7080-403-3.
- [63] NOVÁK, Josef a kol. a . In: *Fyzikální chemie: bakalářský a magisterský kurz* [online]. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2008, s. 306 [cit. 2025-02-02]. ISBN 978-80-7080-675-3. Dostupné z: [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_isbn-978-80-7080-675-3/pages-img/306.htm](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-978-80-7080-675-3/pages-img/306.htm)
- [64] GARCÍA-GUTIÉRREZ, M., José Luis CORMENZANA, Tiziana MISSANA, M. MINGARRO a Jorge MOLINERO. Overview of laboratory methods employed for obtaining diffusion coefficients in FEBEX compacted bentonite. *Journal of Iberian Geology* [online]. 2006, (32), 37-53 [cit. 2025-02-14]. ISSN 1698-6180. Dostupné z: <https://www.researchgate.net/publication/27592490>
- [65] HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů*. 2. uprav.vyd. Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, n. p., 1988, 516 s.
- [66] WANG, Xiaohong, Haiqian HOU, Yujun LI, Yingying WANG, Chen HAO a Cunwang GE. A novel semi-IPN hydrogel: Preparation, swelling properties and adsorption studies of Co (II). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [online]. 2016, **41**, 82-90 [cit. 2024-08-14]. ISSN 1226086X. Dostupné z: doi:10.1016/j.jiec.2016.07.012
- [67] GANGOPADHYAY, Rupali a Amitabha DE. Conducting semi-IPN based on polyaniline and crosslinked poly(vinyl alcohol). *Synthetic Metals* [online]. 2002, **132**(1), 21-28 [cit. 2024-08-14]. ISSN 03796779. Dostupné z: doi:10.1016/S0379-6779(02)00212-6
- [68] GNANAPRAKASAM THANKAM, Finosh, Jayabalan MUTHU, Vandana SANKAR a Raghu KOZHIPARAMBIL GOPAL. Growth and survival of cells in biosynthetic poly vinyl alcohol–alginate IPN hydrogels for cardiac applications. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* [online]. 2013, **107**, 137-145. ISSN 09277765. Dostupné z: doi:10.1016/j.colsurfb.2013.01.069
- [69] MOHAN, Neethu a Prabha D. NAIR. Polyvinyl alcohol-poly(caprolactone) Semi IPN scaffold with implication for cartilage tissue engineering. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* [online]. 2008, **84B**(2), 584-594. ISSN 1552-4973. Dostupné z: doi:10.1002/jbm.b.30906

- [70] ROZRA, Jyoti, Isha SAINI, Annu SHARMA, Navneet CHANDAK, Sanjeev AGGARWAL, Rajnish DHIMAN a Pawan K. SHARMA. Cu nanoparticles induced structural, optical and electrical modification in PVA. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2012, **134**(2-3), 1121-1126. ISSN 02540584. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchemphys.2012.04.004
- [71] BEN HAMOUDA, Sofiane a Sadok ROUDESLLI. Transport properties of PVA/PEI/PEG composite membranes: sorption and permeation characterizations. *Open Chemistry* [online]. 2008, 2008-12-1, **6**(4), 634-640. ISSN 2391-5420. Dostupné z: doi:10.2478/s11532-008-0053-0
- [72] YOON, Soon-Do, Sung-Hyo CHOUGH a Hye-Ryoung PARK. Effects of additives with different functional groups on the physical properties of starch/PVA blend film. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2006, 2006-06-05, **100**(5), 3733-3740. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/app.23303
- [73] YOON, Soon-Do, Sung-Hyo CHOUGH a Hye-Ryoung PARK. Properties of starch-based blend films using citric acid as additive. II. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2006, 2006-05-05, **100**(3), 2554-2560. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/app.23783
- [74] WANG, Shuaiyang, Junli REN, Weiyang LI, Runcang SUN a Shijie LIU. Properties of polyvinyl alcohol/xylan composite films with citric acid. *Carbohydrate Polymers* [online]. 2014, **103**, 94-99 [cit. 2024-11-11]. ISSN 01448617. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbpol.2013.12.030
- [75] BLAŽKOVÁ, Dominika. *Transportní charakteristiky tenkých filmů na bázi polyvinylalkoholu*. Brno, 2022. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická.
- [76] PERKAMPUS, Heinz-Helmut. *UV-VIS spectroscopy and its applications*. Berlin: Springer Science & Business Media, 2003. Springer laboratory. ISBN 9783642774775.
- [77] HUANG, Ssu-Meng, Shih-Ming LIU, Hua-Yi TSENG a Wen-Cheng CHEN. Effect of Citric Acid on Swelling Resistance and Physicochemical Properties of Post-Crosslinked Electrospun Polyvinyl Alcohol Fibrous Membrane. *Polymers* [online]. **15**(7)(1738) [cit. 2025-04-30]. Dostupné z: doi:10.3390/polym15071738
- [78] ASROFI, MOCHAMAD, DEDI DWILAKSANA, HAIRUL ABRAL a RAHMAT FAJRUL. Tensile, Thermal and Moisture Absorption Properties of Polyvinyl Alcohol (PVA) / Bengkuang (*Pachyrhizus erosus*) Starch Blend Films. *Material Science Research India*. 2019, **Vol.16**(No.(1), 70-75. ISSN 0973-3469.
- [79] SHI, Rui, Jingliang BI, Zizheng ZHANG, Aichen ZHU, Dafu CHEN, Xinhua ZHOU, Liqun ZHANG a Wei TIAN. The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of the polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature. *Carbohydrate Polymers* [online]. 2008, **74**(4), 763-770 [cit. 2025-05-03]. ISSN 01448617. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbpol.2008.04.045

## 9 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

### 9.1 Seznam použitých zkratek

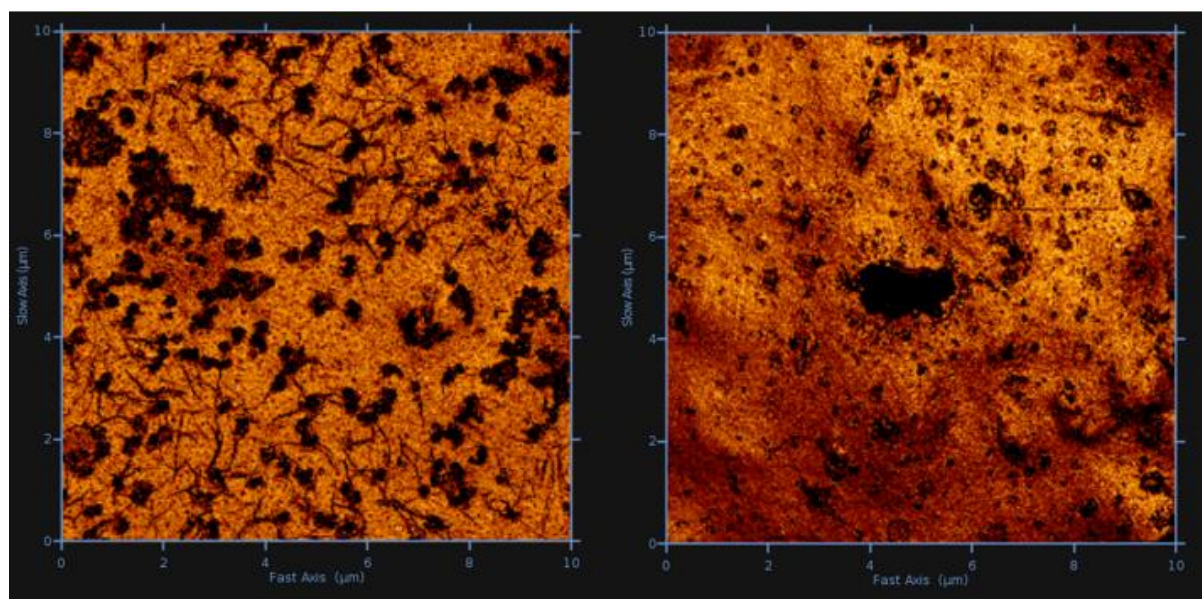
AA	Kyselina akrylová
AFM	Atomární silová mikroskopie
AM	Akrylamid
APS	Peroxodisíran amonný
CA	Kyselina citronová
DSC	Diferenční skenovací kalorimetrie
FTIR	Fourierova infračervená transformovaná spektroskopie
GL	Glycerol
IPN	Interpenetrovaná polymerní síť
MA	Kyselina jablečná
MM	Methylenová modř
PAA	Poly(kyselina akrylová)
PAH	Polyvinylalkohol–alginát vápenatý
PAHG	Plně interpenetrující hydrogel PVA–alginát
PAN	Polyanilin
PCL	Polykaprolakton
PEG	Polyethylenglykol
PEI	Polyetherimid
PVA	Polyvinylalkohol
SA	Kyselina jantarová
SEM	Rastrovací elektronová mikroskopie
Semi-IPN	Částečně intrpenetrující polymerní síť
TA	Kyselina vinná
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
UV	Ultrafialové světlo
VIS	Viditelné světlo

### 9.2 Seznam použitých symbolů

$A$	Absorbance
$c$	Koncentrace látky
$c_1$	Koncentrace difundující látky
$c_{10}$	Počáteční koncentrace
$d$	Průměr póru
$D$	Difúzní koeficient
$D_{ef}$	Efektivní difúzní koeficient
$DS$	Stupeň nabobtnání
$\varepsilon$	Molární absorpční koeficient
$J$	Hustota difuzního toku

$k_B$	Boltzmannova konstanta
$l$	Šířka kyvety
$L_e$	Délka krčku
$L_c$	Upínací délka
$m$	Množství difundující látky
$m_1$	Množství látky transportované přes rozhraní
$m_0$	Původní hmotnost filmu (navážka)
$m_n$	Hmotnost filmu po nabotnění
$m_u$	Hmotnost vrstvy po opětovném usušení
$\pi$	Ludolfovo číslo
$p$	Tlak
$R$	Hydrodynamický poloměr částice
$S$	Stupeň nabotnění
$t$	Čas
$T$	Absolutní teplota
$\theta$	Smáčecí úhel
$\gamma$	Povrchové napětí kapaliny
$\eta$	Dynamická viskozita
$x$	Prostorová souřadnice

## 10 PŘÍLOHY



Obrázek 32: AFM vizualizace MM Škrob (vlevo) a MM Kyselina citrónová (vpravo)