

Laboratoř specializace Materiály pro elektroniku a nanomateriály

Příprava a charakterizace hydrogelů na bázi
PVA

vedoucí práce: Ing. Nikola Slepíčková Kasálková, Ph.D.

Při pracovní činnosti a pobytu v laboratoři musí být respektovány tyto pokyny a zásady bezpečné laboratorní práce. Před začátkem laboratorní práce student svým podpisem potvrdí, že byl řádně poučen (ve smyslu BOZP a PPO) v rozsahu potřebném pro absolvování úlohy a před používáním přístrojů byl seznámen s jejich obsluhou.

Pokyny pro práci v laboratoři

- 1) Do laboratoře musí student přijít včas a řádně připraven.
- 2) Student je povinen seznámit se s základními pokyny bezpečnosti práce v konkrétní laboratoři, Provozním řádem laboratoře, Laboratorním řádem a instrukcemi pro bezpečné zacházení s používanými přístroji. Tyto pokyny je povinen student dodržovat. Nedodržení pokynů či porušení zásad bezpečnosti práce může mít za následek vyloučení z laboratorního cvičení.
- 3) V laboratoři není povoleno kouřit, jíst, pít ani vnášet jakékoliv nápoje a potraviny.
- 4) Studenti jsou povinni se na každé praktické cvičení předem připravit – předem prostudovat pracovní návod dané úlohy, seznámit se s teoretickým základem dané úlohy a pracovním provedením úlohy.
- 5) Studenti se musí řídit písemnými a/nebo ústními pokyny vedoucího práce a smějí provádět pouze práce uvedené v návodu k dané úloze. Pokud jakákoliv instrukce nebo její část není dostatečně srozumitelná, je student povinen požádat vedoucího práce o vysvětlení.
- 6) Studenti nesmí samovolně měnit předepsaný postup práce, ani provádět práce, které nesouvisí se splněním dané úlohy. Taktéž je zakázáno používat přístroje v laboratoři bez předchozího svolení a instruktáže vedoucího práce.
- 7) Při práci v laboratoři musí být student vhodně oblečen a obut a musí používat ochranné pomůcky (pracovní plášť, další (jiné) pomůcky budou upřesněny vedoucím práce).
- 8) Pokud student zjistí nebo má podezření, že došlo k poškození vybavení laboratoře, oznámí to okamžitě vedoucímu práce. Dojde-li k úrazu, je nezbytné okamžitě poskytnout první pomoc. Každé poranění, poleptání, požití látky, stejně jako nevolnost, točení hlavy a podobné, je nutné neprodleně hlásit vedoucímu práce.
- 9) Před opuštěním laboratoře a ukončením laboratorní práce jsou studenti povinni uvést svá pracovní místa do původního stavu.
- 10) Pozdní příchod bez předchozí domluvy, nekázeň, neznalost prováděné úlohy nebo nedodržování bezpečnostních předpisů, stejně tak jako nepřipravenost, může vést k vykázání studentů z laboratoře a zamezení absolvování laboratorní práce. Studentům tím vzniká neomluvená absence.

Hydrogely

Hydrogely jsou trojrozměrné hydrofilní polymerní sítě se schopností vstřebávat velké množství kapalin (většinou vody nebo biologických kapalin). Hydrofilní povaha sítě je zapříčiněna výskytem hydrofilních skupin v polymerní struktuře, tj. skupiny hydroxylové (-OH), karboxylové (-COOH), amidové (-CONH), či sulfonové (-SO₃H) mimo jiné. Výskyt právě těchto funkčních skupin je zásadní pro pozdější zesíťování. Schopnost hydrogelů absorbovat vodu a fyziologické tekutiny vede ke zlepšení biokompatibility a biodegradability. Jejich elastomerní povaha poskytuje minimální mechanické poškození okolních tkání a schopnost botnat má za následek vysokou permeabilitu molekul léků s nízkou molekulovou hmotností. Vzhledem k unikátním vlastnostem nacházejí čím dál větší uplatnění v oblasti biomedicínských aplikací v podobě krytů ran, řízeného uvolňování léčiv, kontaktních čoček, inženýrství kmenových buněk či pro výrobu nositelné flexibilní elektroniky.

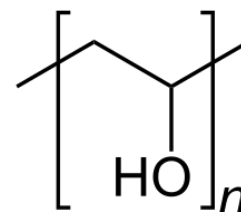
V dnešním světě nabírá pokrok nositelných nástrojů stále větší dynamiku. Zejména poptávka po roztažitelných snímačích napětí značně vzrostla v důsledku různých potenciálních a nově vznikajících aplikací, jako je monitorování lidského pohybu, měkká robotika, protetika a elektronická kůže. Hydrogely mají vynikající biokompatibilitu, flexibilitu a roztažnost, což z nich činí ideální kandidáty pro flexibilní/nositelné substráty. Mezi nimi bylo enormní úsilí zaměřeno na vývoj a optimalizaci polyvinylalkoholových (PVA) hydrogelů k realizaci multifunkčního nositelného snímání pomocí aditiv/nanoplňiv/funkčních skupin k modifikaci hydrogelové sítě

Ačkoli jsou mechanické vlastnosti hydrogelů zčásti ovlivněny obsahem vody, závisí především na stupni zesíťování polymerních řetězců. Je-li zesíťování nízké, převládá elastické chování. Je-li však zesíťování řetězců vysoké, pružnost je snížena a materiál nepodléhá téměř žádné deformaci.

Polyvinylalkohol

Na rozdíl od většiny vinylových polymerů se polyvinylalkohol (PVA) nepřipravuje polymerací odpovídajícího monomeru. PVA získáme radikálovou polymerací vinylacetátu za vzniku polyvinylacetátu (PVAc) a následnou hydrolýzou acetátových skupin PVAc.

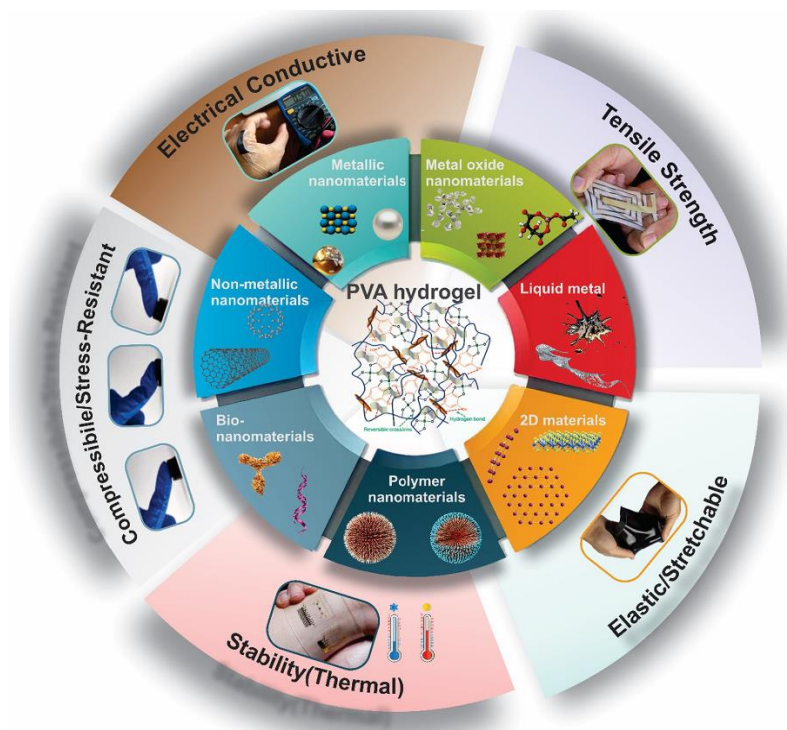
PVA má relativně jednoduchou chemickou strukturu s boční skupinou hydroxyly (obr. 1).



Obr. 1 Struktura PVA

PVA je ve vodě rozpustný, syntetický, termoplastický polymer, který nachází uplatnění v průmyslovém, potravinářském i lékařském odvětví. V chemickém průmyslu se užívá jako zahušťovadlo pro nátěrové hmoty, při výrobě lepidel a impregnačních hmot odolných olejům. Částečně hydrolyzovaný PVA nachází uplatnění v potravinářském průmyslu, kde se uplatňuje jako bariéra proti vlhkosti u doplňků stravy, či obecně u potravin, které je třeba chránit před vlhkostí.

Hydrogel ve formě nanokompozitu vzbudil velký vědecký zájem díky svým zlepšeným strukturálním vlastnostem a rozšířil použitelnost těchto heterogenních materiálů sloučením vlastností nano velikostí plniv s hydrogely. Hydrogelová matrice může poskytnout nejen hostitelskou síť pro nanočástice jako hostující nanomateriály; ale také působí jako nanoreaktory. Kromě toho mohou nanomateriály přispět ke stabilizaci a tvorbě hydrogelů, pravděpodobně fungujících jako síťovadla polymerních řetězců k posílení hydrogelů. Proto začlenění nanomateriálů do hydrogelových matic vede ke vzniku PVA nanokompozitních hydrogelů se zvýšenou prakticky důležitou mechanickou, katalytickou aktivitou, elektrickou vodivostí (propustností buď elektronů nebo iontů), optickými, tepelnými a magnetickými vlastnostmi. Příklady dotovaných PVA hydrogelů a jejich použití je uvedeno na obr. 2.



Obr. 2 Možnosti využití dotovaných PVA hydrogelů

Cíl práce:

Cílem práce je příprava a charakterizace PVA hydrogelu a PVA hydrogelu dotovaného poly(ethylen)glykolem (PEG) popř. zlatými nanočásticemi. Stanovte rozdíly mezi hydrogely sítěvanými fyzikálně a chemicky.

Úkol:

Připravte hydrogely a studujte vizuálně a gravimetricky jejich chování v destilované vodě, především bobtnání, rozpouštění (posouzení změny velikosti, tvaru, barvy vzorku) a uvolňování vybraných látek. Uvolňování látek studujte pomocí stanovení změny pH v různých časových intervalech.

Porovnáním naměřených údajů (získaných z 1. i 2. laboratorního dne) stanovte a vysvětlíte, zda a proč po ponoření hydrogelů do vody dochází k bobtnání popř. ke změně pH.

Před samotnou prací se seznámte s používanými chemikáliemi (bezpečnostní listy jsou volně dostupné v laboratoři), používejte doporučené ochranné pomůcky.

Postup přípravy hydrogelů

- 1) Hydrogel PVA o M_r 89 000- 98 000
- 2) Poly(ethylen)glykol o M_r 20 000
- 3) Zlaté nanočástice deponované do PEG
- 3) Destilovaná voda
- 4) Kyselina sírová (96%)
- 5) Kyselina citronová (monohydrát)
- 6) Magnetická míchačka s ohřevem
- 7) Míchadla
- 8) Skleněné kádinky a skleněné petriho misky (na přípravu roztoku)
- 9) Váhy s citlivostí na 0,01 g
- 10) Lžička, pipeta,
- 11) Plastové Petriho misky

Chemicky síťovaný hydrogel

Předem stanovené (vypočtené) množství PVA smíchejte s destilovanou vodou tak, aby vznikl 4 hm.% vodný roztok. Směs při teplotě 75 °C zahřívejte (míchačka nastavená na teplotu 135 °C) a míchejte po dobu jedné hodiny, dokud nebude všečen polymer rozpuštěn. Následně k roztoku přidejte síťovadla (0,4 g kyseliny citronové a 0,5 ml kyseliny sírové na 100 ml rozpouštědla). Jednu polovinu roztoku přelijte do kádinky a přidejte k ní PEG (4 ml na 100 ml vody) nebo zlaté nanočástice (deponované do PEG). Poté obě kádinky za stálého ohřevu míchejte po dobu 1 hodiny. Následně roztoky vylijte do polystyrenových Petriho misek (50 ml hydrogelu na misku o průměru 14,5 cm). Po celou dobu přípravy roztoku mějte kádinky zakryty skleněnou Petriho miskou, aby nedocházelo k odpaření vody.

Fyzikálně síťovaný hydrogel – metoda opakovaného zmrazování/rozmrazování

Předem stanovené množství PVA smíchejte s destilovanou vodou tak, aby vznikl 4 hm.% vodný roztok. Směs zahřívejte při teplotě 75 °C a míchejte po dobu jedné hodiny, dokud nebude všečen polymer rozpuštěn. Polovinu roztoku odlejte do další kádinky, kam následně přidáte i PEG (4 ml na 100 ml vody) nebo zlaté nanočástice (deponované v PEG). Následně roztoky po dobu alespoň několika minut míchejte. Poté nalijte roztoky do plastových Petriho misek, misky uzavřete a vložte do mrazáku. Mrazení bude probíhat při teplotě -20 °C po dobu 8 hodin, rozmrazování při teplotě 20 °C po dobu 16 hodin. Zmrazování/rozmrazování bylo opakováno 5x.

Příprava vzorků

Z připravených hydrogelů vysekejte pomocí výsečníku vzorky o průměru 30 mm (4 ks od každého druhu). Vzorky umístěte a uchovávejte v plastových petriho miskách.

Charakterizace připravených filmů

Pomůcky:

- 1) Lékovky o objemu 30 ml
- 2) Destilovaná voda
- 3) Skleněné petriho misky
- 4) pH metr
- 5) Kalibrační roztoky
- 6) Krystalizační miska

7) Papírové utěrky, filtrační papír

8) Mikrováhy Mettler Toledo UMX2 Automated S s přesností vážení 0,1 µg

Vizuální hodnocení - stanovení botnání, rozpouštění a degradace vzorků:

- 1) Vzorek umístěte do lékovky naplněné 20 ml destilované vody.
- 2) Lékovku uzavřete a nechejte volně stát na laboratorním stole.
- 3) Po 4-5 hodinách vzorek opatrně vytáhněte, položte na skleněnou petriho misku a vizuálně zhodnoťte, zda došlo ke změně parametrů vzorku (např. velikosti, tvaru, barva apod.).
- 4) Po posouzení vzorek vložte zpět do lékovky, lékovku uzavřete.
- 5) Lékovky se vzorky uschovejte a stejné zhodnocení vzorku proveďte o 1 týden později.

Gravimetrické hodnocení - stanovení botnání, rozpouštění a degradace vzorků

- 1) Vzorek umístěte do lékovky naplněné 20 ml destilované vody.
- 2) Lékovku uzavřete a nechejte volně stát na laboratorním stole.
- 3) Po 1 hodině vzorek opatrně vytáhněte, jemně usušte papírovou utěrkou – filtračním papírem a zvažte. Zvážený vzorek umístěte zpět do lékovky.
- 4) Postup vážení opakujte po 2, 3 a 4 a více hodinách hodinách.
- 5) Lékovky se vzorky uschovejte a stejné zhodnocení vzorku proveďte 1x o 1 týden později.

Uvolňování látek - stanovení změny pH – beze změny kapaliny:

- 1) Zkalibrujte pH metr (návod na kalibraci je k dispozici a volně dostupný v laboratoři).
- 2) Vzorek umístěte do lékovky naplněné 20 ml destilované vody.
- 3) Lékovku uzavřete a nechejte volně stát na laboratorním stole.
- 4) Po 15 minutách vzorek opatrně vytáhněte, uložte na skleněnou petriho misku a změřte pH vody v níž byl vzorek uložen.
- 5) Po změření vzorek vložte zpět do lékovky, lékovku uzavřete a opět ponechejte stát na stole.
- 6) Stanovení pH opakujte znovu po 1, 2, 3, 4 popř. i více hodinách.
- 7) Po ukončení práce (1. laboratorní den) lékovky se vzorky uschovejte.
- 8) Stanovení pH proveďte opět o týden později.

Uvolňování látek - stanovení změny pH – se změnou kapaliny:

- 1) Vzorek umístěte do lékovky naplněné 20 ml destilované vody.
- 2) Lékovku uzavřete a nechejte volně stát na laboratorním stole.
- 3) Po 15 minutách opatrně vytáhněte, uložte na skleněnou petriho misku a změřte pH vody v níž byl vzorek uložen.
- 5) Po změření vzorek vložte do lékovky s „čistou“ vodou, lékovku uzavřete a ponechejte stát na stole.
- 6) Stanovení pH opakujte znovu po 1, 2, 3, 4 popř. i více hodinách.
- 7) Po ukončení práce (1. laboratorní den) lékovky se vzorky uschovejte.
- 8) Stanovení pH proveďte opět o týden později.

Po ukončení práce uklid'te pomůcky i prostor, kde jste pracovali.

Laboratorní protokol:

Získané výsledky zpracujte (uved'te naměřené hodnoty, průměrné hodnoty, odchylky, údaje zjištěné sledováním a pod.) a komentujte v laboratorním protokolu.

Uved'te zda a proč dochází k botnání hydrogelů, změně hmotnosti a pH, jaký vliv mají na tyto parametry použité dopanty. Porovnejte údaje pro chemicky a fyzikálně síťovaný hydrogel. Pokuste se vysvětlit, proč je mezi těmito údaji rozdíl.

Protokol bude obsahovat: jméno studenta (studentů), datum, název práce, úvod (co a proč se měří), experimentální část (stručně), výsledky, diskuzi a závěr. Text uvedený v protokolu nesmí být pouhým přepisem návodu k laboratorní práci. Pokud je použita odborná literatura, musí být v textu správně citována. Protokol může odevzdat každý student zvlášť sám za sebe nebo může být odevzdán za celou skupinu.

V rámci celkového hodnocení laboratorní práce bude hodnocen nejen protokol, ale bude přihlédnuto také k samostatné přípravě na laboratorní práci, k zapojení jednotlivých členů týmu do řešení a provádění laboratorní práce.

Protokol doneste osobně vedoucímu práce nebo zašlete na email nikola.kasalkova@vscht.cz.