



FAKULTA CHEMICKÁ
FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

VLIV ROZPOUŠTĚDLA NA DEFORMAČNÍ CHOVÁNÍ HYDROGELŮ
INFLUENCE OF SOLVENT ON DEFORMATION BEHAVIOR OF HYDROGELS

ZKRÁCENÁ VERZE DIZERTAČNÍ PRÁCE
SUMMARY OF DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE **Ing. EVA KULOVANÁ**
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE **Mgr. JAN ŽÍDEK, Ph.D.**
SUPERVISOR

Brno 2020

ABSTRAKT

Práce se zabývá molekulárně dynamickou simulací vlivu vody na deformaci hydrogelů. Hydrogely jsou modelové materiály vytvořené z makromolekulárních sítí solvatovaných vodou. Bylo zjištěno, že voda může tvořit můstky mezi makromolekulami, které mají formu dočasných iontových uzlů. Tyto můstky ovlivňují chování sítě během deformace.

Vodní můstky jsou molekuly vody, které mají omezený rádius pohybu v prostoru mezi dvěma makromolekulami. Koncentrace vodních můstků byla regulována pomocí parciálního náboje na makromolekulárním řetězci v organické síti. Vodní můstky jsou určitým typem interakce, která je poměrně silná, ale výrazně delokalizovaná. Vodní můstek není možné trvale disociovat, po disociaci se v krátkém čase znovu vytvoří na jiném místě. Vliv vodních můstků byl srovnán s jinými typy síťových uzlů, zejména kovalentními a fyzikálními vazbami. Kovalentní uzly jsou modelovány jako prostá vazebná interakce mezi dvěma makromolekulami. Jsou nedisociovatelné a jsou lokální po celou dobu simulace. Fyzikální vazby jsou modelovány jako micely, kde hydrofobní skupiny tvoří jádro a hydrofilní skupiny obal micely. Fyzikální vazby mají povahu disociovatelných vazeb, které jsou lokální.

Různé typy uzlů mají odlišný vliv na deformační vlastnosti. Byla simulována deformace sítí obsahujících kombinaci dvou typů uzlů: (i) fyzikálně-kovalentních, (ii) iontově-kovalentních, (iii) fyzikálně-iontových sítí a (iv) ternárních fyzikálně-kovalentní-iontových sítí.

U jednotlivých a kombinovaných sítí bylo ověřeno chování v závislosti na jednoduchých sítích. Počet vodních můstků zásadně ovlivňovala primární struktura řetězců. Pokud byl řetězec PEG nahrazen hydrofobním polyoxymethylenem (POM) nebo polyoxytrimethylenem (POTM), jejich solvatace i mechanické chování se zhoršily.

KLÍČOVÁ SLOVA

Deformační chování, hybridní sítě, molekulová dynamika, vodní můstky, hydrogely

ABSTRACT

The thesis deals with molecular dynamic simulation of the influence of water on the deformation of hydrogels. Hydrogels are model materials formed from macromolecular networks solvated with water. It was found that water can form bridges between macromolecules that take the form of temporary ionic crosslinks. These bridges affect the behavior of the network during deformation.

Water bridges are water molecules that have a limited radius of motion in the space between two macromolecules. The concentration of the water bridges was regulated by a partial charge on the macromolecular chain in the organic network. Bridges are a type of interaction that is relatively strong but significantly delocalized. It is not possible to dissociate the water bridge, after dissociation it will be re-created in another place in a short time. The influence of water bridges was compared with other types of network crosslinks, especially covalent and physical bonds. Covalent crosslinks are modeled as a simple binding interaction between two macromolecules. They are undissociable and are local throughout the simulation. Physical bonds are modeled as micelles, where hydrophobic groups form the core and hydrophilic groups form the micelle shell. Physical bonds have the nature of dissociable bonds that are local. Different types of crosslinks have different effects on deformation properties.

The deformation of a network containing a combination of two types of crosslinks was simulated: (i) physically-covalent, (ii) ionically-covalent, and (iii) physically-ionic networks and (iv) ternary physically-covalent-ion networks.

For individual and combined networks, the behavior depending on simple networks was verified. The number of water bridges was fundamentally affected by the primary structure of the chains. When the PEG chain was replaced with hydrophobic polyoxymethylene (POM) or polyoxytrimethylene (POTM), their solvation and mechanical behavior deteriorated.

KEYWORDS

Deformation behavior, hybrid networks, molecular dynamics, water bridges, hydrogels

1 OBSAH

1	OBSAH	5
2	ÚVOD	6
3	CÍLE PRÁCE.....	8
4	MODEL A METODY	9
4.1	Čtyř-řetězcový model.....	9
4.2	Síťový model.....	9
4.2.1	Jednoduchá fyzikální síť	9
4.2.2	Jednoduchá kovalentní síť.....	11
4.2.3	Jednoduchá iontová síť.....	12
4.2.4	Hybridní fyzikální a kovalentní síť	12
4.2.5	Hybridní fyzikální a iontová síť	12
4.2.6	Hybridní kovalentní a iontová síť	13
4.2.7	Radiální distribuční funkce	13
5	VÝSLEDKY A DISKUZE	15
5.1	Jednoduché sítě	16
5.2	Hybridní fyzikální a kovalentní sítě	20
5.3	Hybridní fyzikální a iontové sítě	20
5.4	Hybridní kovalentní a iontové sítě	26
5.5	Ternární sítě	32
5.6	Interakce vody a řetězce polyethylenglykolu (PEG)	37
5.6.1	Molekula vody v blízkosti dvou řetězců.....	39
5.6.2	Molekuly vody v čtyř-řetězcovém modelu	40
5.7	Vliv primární struktury	43
6	ZÁVĚR	48
7	CITACE	50
8	PUBLIKAČNÍ AKTIVITA.....	52

2 ÚVOD

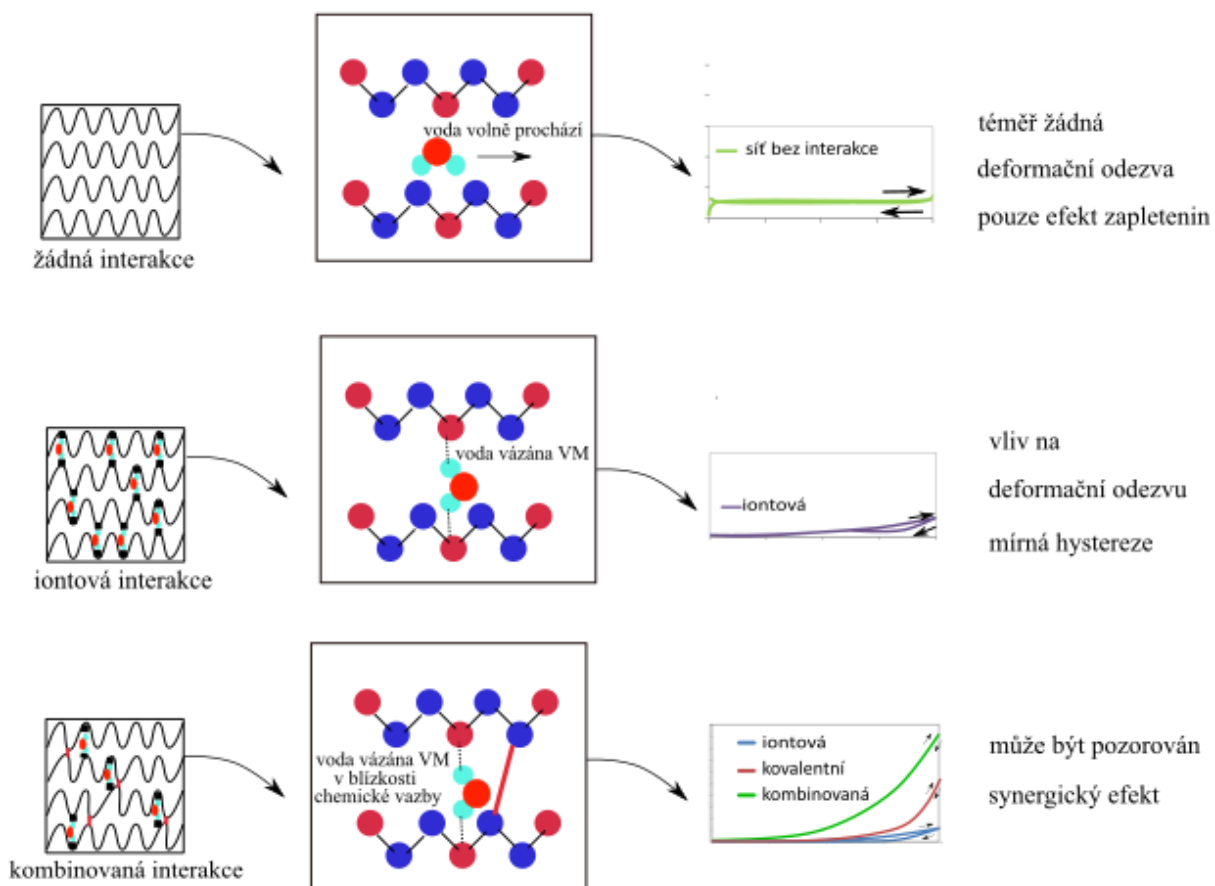
Rozpouštědla hrají zásadní vliv u vlastností materiálů. Mezi nejběžnější rozpouštědla patří voda. Hydrogely jsou makromolekulární sítě nabobtnané ve vodě, které absorbují velká množství vody. Jedním ze strukturních faktorů je solvatace řetězců, tj. schopnost makromolekulárních řetězců absorbovat vodu nebo jiná rozpouštědla. Vlastnosti hydrogelů mohou být regulovány jednoduchým způsobem: změnou pH, stupně bobtnání, koncentrací soli nebo teplotou. Vysoký obsah vody v hydrogelech také podporuje biologickou kompatibilitu s měkkými tkáněmi.

Deformační vlastnosti každého gelu závisí na přítomnosti nebo absenci interagujících skupin a jejich distribuci v rámci molekuly. Naše modely jsou zaměřeny na vliv molekul rozpouštědla na mechanické chování řetězců. Byly zkoumány tři běžné typy uzlů: fyzikální (tvorba micel – klastrů), kovalentní (chemické) a iontové. Největší pozornost byla věnována právě iontovým zesíťením, kde byl navržen model. Iontové můstky makromolekulárních řetězců slouží jako běžný model iontových zesíťení. Příkladem takového zesíťení je alginát s ionty Ca^{2+} , které mají silný vliv na viskoelastické vlastnosti. Sítě s dvojmocnými a trojmocnými ionty výrazně zvyšují pevnost a tuhost a mají vyšší hysterezi než monovalentní ionty. V našem modelu má molekula vody pouze částečný náboj na kyslíku (0,85 elementárního náboje e). Tento náboj nestačí na vytvoření silného iontového zesíťení, ale lze očekávat určitý vliv na chování. Na rozdíl od běžných ionomerů nemůže náš modelový polymer vytvořit souvislou dvojitou vrstvu, protože parciální (částečný) kladný náboj se střídá s parciálním záporným nábojem. Parciální náboj na řetězcích je kompenzován vodou, což je také formálně neutrální molekula s parciálními negativními a parciálními kladnými náboji (SPC-E model vody).

Většina experimentálních studií hydrogelů má určitá omezení, protože účinek solvatace nelze odlišit od ostatních účinků. Hlavním efektem, který znemožňuje popsat solvataci je tvorba fyzikálně zesíťených sítí a acidobazická rovnováha. Zkoumané materiály jsou většinou iontové gely, kde se současně mění elektrostatický potenciál i reakce na pH. V této práci představujeme model, kde účinek pH lze nastavit na konstantní pro všechny vzorky. Můžeme změnit pouze účinek solvatace hydrofilních makromolekul. Pak lze pozorovat změnu deformační reakce se zvyšující se rozpustností řetězců.

Hydrogely mohou být klasifikovány na chemické a/nebo fyzikální sítě (běžně se mezi fyzikální hydrogely řadí také iontové sítě) a každý typ sítě má odlišné mechanické vlastnosti. Hydrogely jsou obvykle málo pevné a křehké, proto v posledních letech vzrostl zájem o houževnaté hydrogely, které lze klasifikovat podle struktury sítě. Zaměřujeme se především na kombinované sítě. Pokud tedy pochopíme strukturu sítě a roli vody v hydrogelu, mohli bychom získat účinný nástroj pro navrhování nových houževnatých hydrogelů.

Cílem této práce je posouzení role rozpouštědla při deformačním chování hydrogelů (Obr. 1). Předmětem naší studie je objasnit, jak voda ovlivňuje viskoelastické chování hydrogelů. Práce tedy bude zahájena studiem jednoduchých makromolekulárních sítí, poté přejdeme na kombinované dvojité sítě a trojtou síť. Když je voda uzavřena mezi dva makromolekulární řetězce, může tvořit vodní můstek, podobně jako také chemické zesíťení tvoří přemostění molekul. Chemické zesíťení bude analyzováno pomocí hybridních modelů, na druhé straně vodní můstky budou analyzovány změnou parciálního náboje na řetězci polyethylenglykolu (PEG). Studium by mělo odhalit dynamické strukturální změny během přímé a zpětné deformace, takže bude studována solvatace hydrofilních řetězců, kterou lze regulovat parciálním nábojem na řetězci. Z parciálního náboje lze vypočítat Bjerrumovu délku, což je kritérium, které klasifikuje sítě podle přítomnosti vody v solvatační zóně. Na závěr bude popsán vliv primární struktury na vlastnosti hydrogelů.



Obr. 1: Ilustrační schéma cílů práce: důležitou roli hraje interakce polymerní sítě s rozpouštědlem, lze ji pozorovat pomocí mechanické odezvy. Když není přítomna žádná interakce, není pozorována téměř žádná deformační odezva, upltaňuje se pouze efekt zapletenin. Když se zapojí iontová interakce, iontová síť hraje vliv na deformační odezvu, lze pozorovat mírnou hysterezi. Když se interakce zkombinují, za určitých podmínek lze pozorovat synergický efekt.

3 CÍLE PRÁCE

Hlavním cílem této práce bylo objasnit roli rozpouštědla při deformačním chování hydrogelů. Zejména byla zkoumána distribuce rozpouštědla v blízkosti makromolekulární sítě. Nejdříve byly studovány jednoduché sítě, poté následovalo studium kombinovaných sítí. Deformační chování kombinovaných fyzikálních a kovalentní sítí bylo podrobně popsáno v literatuře, a tak v této práci byly navrženy podobné procedury pro kombinované fyzikální a iontové sítě, poté pro kombinované kovalentní a iontové sítě a nakonec pro ternární sítě. Dalším bodem studia byla interakce vody a PEG, která je klíčovým faktorem pro vznik hydrogelu. Nakonec byl studován vliv primární struktury.

Hlavní cíle této práce mohou být rozděleny do 7 částí:

1. Jednoduché sítě
2. Hybridní fyzikální a kovalentní sítě
3. Hybridní fyzikální a iontové sítě
4. Hybridní kovalentní a iontové sítě
5. Ternární sítě
6. Interakce vody a polyethylenglykolu PEG
 - Molekula vody v blízkosti dvou řetězců
 - Molekula vody v 4-řetězcovém modelu
7. Vliv primární struktury

4 MODEL A METODY

Pro analýzu role vody v blízkosti polymerního řetězce byly navrženy dva různé modely: čtyř-řetězcový model a síťový model. Oba modely navzájem doplňují, přičemž každý model nabízí jiný druh informace. Pro síťový model byla zkoumána analytická metody RDF (radiální distribuční funkce).

4.1 ČTYŘ-ŘETĚZCOVÝ MODEL

Čtyř-řetězcový model byl vytvořen pomocí Materials Studio softwaru [1] s modulem FORCITE-PLUS. Interakce byly převzaty ze silového pole COMPASS [2].

Nevýhodou síťového modelu je to, že se nemůže specificky řídit vzájemná poloha řetězců, zejména kombinace úhlů mezi napnutými řetězci, jakož i jejich vzdálenosti od sebe, i když síťový model ukazuje vývoj celé síťové struktury.

Pomocný „4-řetězcový model“ je minimalistický a skládá se pouze ze čtyř flexibilních řetězců, které pokrývají interakční skupiny. Model čtyř řetězců je strukturální prvek, který je přítomen také v síťovém modelu. Tento zjednodušený model řídí vzájemnou orientaci řetězců a jejich vzdálenosti od sebe. Složení řetězců se může lišit a lze analyzovat jeho vliv na tvorbu fibril, což není v rámci síťového modelu možné.

Svazky a fibrily byly identifikovány v síťovém modelu a v 4-řetězcovém modelu. Výsledný tvar vlákna jsme charakterizovali pomocí druhého Legendreova polynomu (P_2), který popisuje orientaci různých segmentů řetězců. Orientace segmentu je stanovena s ohledem na vláknový vektor. Ten je součtem vektorů typu „end-to-end“ všech čtyř řetězců. P_2 popisuje korelaci orientace vláken s jednotlivými segmenty řetězců, přičemž $P_2 = -0,5$, když jsou segmenty orientovány kolmo na vlákno, $P_2 = 0$, pro náhodně orientované segmenty, a $P_2 = 1$, když jsou všechny segmenty rovnoběžné s vláknem:

$$P_2 = 0,5(3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1) \quad (1)$$

ke θ je úhel segmentu s vláknovým vektorem.

4.2 SÍŤOVÝ MODEL

4.2.1 Jednoduchá fyzikální síť

Tento model je založen na existujícím minimalistickém modelu fyzikálně zesíťovaného hydrogelu, který navrhli Židek a kol. [3] Struktura hydrogelu byla vytvořena pomocí hydrofilních řetězců polyethylenglykolu (PEG) zesíťovaných micely kyseliny akrylové (AA). Struktura modelu zahrnuje klastry představující zjednodušené micely, které jsou vytvářeny interakční energií kyseliny akrylové. Micely jsou spojeny pružnými řetězci polyethylenglykolu se sekvencemi ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$). Tvorba fyzikálních zesíťení je nezávislá na solvataci řetězců. Parametry modelu jsou shrnuty v Tab. 1.

Primární sekvence modelu je opakující se jednotka 10 atomových skupin: $-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}\text{-AA-}$. Každý řetězec zahrnuje 20 opakujících se jednotek. Jsou to periodické molekuly a jsou uměle mírně zapletené. Poslední zbytek řetězce je kovalentně vázán s prvním zbytkem periodického obrazu stejného řetězce. Model zahrnuje 16 zapletenin, aby se zabránilo separaci jednotlivých řetězců ze sítě. Každý řetězec musí být zapleten se dvěma dalšími řetězci, tak aby síť byla stabilní. Řetězce nebyly spojeny kovalentními vazbami. Atomové skupiny v řetězci jsou spojeny vazebným potenciálem se silnou konstantou síly ($300\,000\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{nm}^{-2}$),

aby se zachovala tuhá vazba mezi jednotlivými monomery. Také úhly byly modelovány jako harmonický oscilátor s relativně malou silovou konstantou $480 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{deg}^{-2}$. Úhly lze deformovat, pokud je řetěz vystaven napětí. Torzní úhly nebyly aplikovány. Tento model byl navržen tak, aby napodoboval chování volně se otáčejícího řetězu. Analogicky byly navrženy molekulární modely polyoxymethyleny (POM) a polyoxytrimethyleny (POTM).

Sekundární struktura byla založena na předchozích interakcích v modelu. Základní sada interakcí je zahrnuta silovým polem GROMOS: nevazebné interakce CH_2 a O. Skupina AA kopíruje chování kyseliny akrylové a byla definována uživatelem. Její hmotnost byla nastavena na $72 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (molární hmotnost kyseliny akrylové) a interakce mezi dvěma akrylovými kyselinami byla nastavena pomocí Lennard Jonesovým potenciálem s energetickým rozdílem $25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Je to energie srovnatelná s energií vodíkových vazeb. Náboj skupiny AA byl nastaven na 0 a ostatní náboje byly variabilní. Interakce mezi AA a jinými skupinami (CH_2 a O, kyslík z vody a vodík z vody) byla numericky nastavena na stejnou úroveň jako standardní interakce mezi dvěma skupinami CH_2 v silovém poli.

Struktura sítě byla vytvořena z počáteční konfigurace zapletené sítě bez fyzikálních klastrů. Interakce skupiny AA–AA byly sníženy na úroveň ostatních interakcí. Sít' byla solvatována ve stavu náhodné sítě před vytvořením micel. Solvatace byla prováděna postupem, který je součástí softwarového balíčku GROMACS. V dalším kroku byla zvýšena interakce AA-AA skupin na hodnotu $25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ a byla vytvořena micelární struktura. Na simulační box je vytvořeno většinou 19–21 klastrů. Počet fyzikálních klastrů je během deformace konstantní, pouze jednotlivé interagující skupiny se mohou přesouvat z jednoho klastru do druhého. Během simulace bez deformace se struktura jeví jako statická. Klastry zůstávají nezměněny a segmentový přeskok AA skupin není také pozorován.

Simulace byly modelovány molekulovou dynamikou pomocí softwarového balíku [4], s termostatem pro změnu rychlosti [5]. Výstupem simulací byla sada atomových souřadnic vizualizovaných pomocí softwaru VMD [6]. Počáteční simulační box byl nastaven jako krychle s délkou hrany 5 nm. Box byl deformován při rychlosti deformace $0,1 \text{ ns}^{-1}$ ve směru osy z. Podél x (y) osy bylo komprimováno modelové pole, aby se objem udržoval konstantní. Během simulace byla zaznamenána hustota energie.

Tab. 1: Přehled nastavení pro fyzikální gel a parametry pro jeho deformaci

Parametr	Hodnota
Částice přítomné v simulačním boxu	
Počet PEG řetězců	8
Počet monomerních jednotek v každém řetězci: 1monomer = 3 atomy ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$)	60
Počet interagujících AA skupin tvořících fyzikální uzel v každém řetězci	20
Vlastnosti simulace	
pH:	kyselé
Interakční energie mezi AA skupinami při daném pH	25 kJ mol^{-1}
Interakční energie PEG-PEG	$0,34 \text{ kJ mol}^{-1}$
Interakční energie PEG-VODA	$0,67 \text{ kJ mol}^{-1}$
VODA kyslík (parciální náboj -0,85 e)	2447
Teplota	300K
Velikost boxu (v nedeformovaném stavu)	5 nm
Částice přítomné v simulačním boxu	
PEG- CH_2 atomové skupiny (parciální náboj závislý na kyslíku PEG)	960
PEG-O atomové skupiny (proměnný parciální náboj)	480
PEG-interagující AA-skupiny kyseliny akrylové (parciální náboj 0)	160
VODA vodík (parciální náboj 0,425 e-elementární nábojová jednotka)	4894
VODA kyslík (parciální náboj -0,85 e- elementární nábojová jednotka)	2447
Metody molekulové dynamiky	
Software GROMACS/ soubory „ensemble“	NVT
Standardní skokový md integrátor	md
Termostat	V-rescale
Elektrostatická interakce- Particle-Mesh Ewald electrostatics	PME
Typ deformace	Ve smyku
Rozsah deformace	100%, 200%
Rychlost deformace	$0,1 \text{ ns}^{-1}$

4.2.2 Jednoduchá kovalentní síť

V původním modelu fyzikální sítě byly sníženy interakční energie mezi akrylovými kyselinami (AA skupiny) z 25 kJ mol^{-1} to $0,25 \text{ kJ mol}^{-1}$, a proto v modelu nebyly přítomny žádné fyzikální uzly.

Kovalentní uzly byly simulovány jako další vazebná interakce mezi dvěma atomovými skupinami. Mezi nejbližší segmenty dvou sousedních řetězců byly přidány zesílení (intrařetězcové CCL uvnitř řetězce nebyly brány v úvahu), takže původní struktura fyzikálně zesíťované sítě se nezměnila. Předpokládá se, že atomové páry pro tvorbu CCL splňují tři podmínky:

1. Kovalentní uzel CCL může být tvořen pouze mezi dvěma atomy uhlíku z PEG řetězce. Atomy kyslíku a skupiny AA byly tedy vyloučeny z tvorby zesílení.
2. Vzdálenosti počátečních atomových skupin, které byly schopny vytvořit CCL, musí být kratší než 0,4 nm.
3. Atomové skupiny tvořící CCL musí patřit k různým makromolekulárním řetězcům, aby se zabránilo tvorbě řetězových smyček.

V každém simulačním boxu se nacházelo průměrně 120-150 páru, které byly schopny vytvořit CCL. Počet CCL byl přidán v rozmezí 0 až 64 CCL na box (Tab. 2).

Tab. 2: Typy kovalentně zesítěných sítí

Popis sítě	$n_{\text{CCL}}/\text{box}$	Počet segmentů na uzel
Kovalentně nezesítěná síť	0	>200
Málo kovalentně zesítěná síť	16	50,0
Středně kovalentně zesítěná síť	32	25,0
Hodně kovalentně zesítěná síť	64	12,5

4.2.3 Jednoduchá iontová síť

Iontově zesítěný gel byl simulován změnou parciálního náboje na polyethylenglykolu. V původním modelu fyzikálního gelu byly sníženy interakční energie mezi akrylovými kyselinami (AA skupiny) z 25 kJ mol^{-1} na $0,25 \text{ kJ mol}^{-1}$ a záporný parciální náboj v polyethyleneglykolu byl nastaven na kyslíku δO , zatímco kladný parciální náboj δCH_2 byl nastaven na CH_2 skupině, přičemž platilo $\delta\text{O} = -2 \delta\text{CH}_2$. Celkový náboj řetězce musí být roven nule. Parciální náboj na (CH_2) skupině se měnil v rozmezí 0,0 až 0,5; zatímco náboj na kyslíku se měnil od 0,0 do $-1,0$. Model boxu byl satureován vodou. V našich modelech používáme SPC-E model vody s náboji na kyslících $\delta_{\text{OW}} = -0,85$ a vodících $\delta_{\text{HW}} = 0,425$.

Když je voda blízko dvou parciálně nabitých makromolekulárních řetězců, může molekula vody vytvořit vodní můstek „water bridge“, stejně tak jako kovalentní uzly tvoří přemostění molekul. Po každé simulaci byl detekován počet takovýchto molekul vody „water bridges“. Tyto můstky působí jako dočasné iontové uzly.

Tab. 3: Typy iontově zesítěných sítí

Popis sítě	Náboj q
Iontově nezesítěná síť	0,0
Slabě iontově zesítěná síť	$-0,7$
Silně iontově zesítěná síť	$-1,0$

4.2.4 Hybridní fyzikální a kovalentní síť

Hybridní fyzikální a kovalentní síť byla vytvořena vložením kovalentních (chemických) uzlů do původního modelu fyzikálního gelu. Počet kovalentních uzlů CCL závisel na velikosti simulačního boxu. Fyzikální uzly PCL vznikaly spontánně a jejich počet nemůže být kontrolován. Na druhou stranu chemické uzly CCL byly tvořeny náhodně, nejčastěji se objevovaly v blízkosti PCLs.

4.2.5 Hybridní fyzikální a iontová síť

Hybridní fyzikální a iontová síť byla vytvořena vylepšením původního fyzikálně zesíťovaného modelu o variaci parciálních nábojů na individuálních atomech polyethylenglykolových řetězců. Přítomnost rozpouštědla v blízkosti jednoho řetězce je dostatečným parametrem, který je formálně v kvalitativní korelaci s mechanickou odezvou. V této části je uveden podrobný mechanismus, jak solvatace závisí s viskoelasticitou. Otázkou bylo, zda voda může změnit topologii sítě. Voda by měla tvořit dočasná zesíťování mezi makromolekulárními řetězci (vodní můstky). Přítomnost

molekulárních můstků ve vodě se dlouhodobě předpokládá například v kyselině huminové v půdní organické hmotě [7]. Topologie molekulárních můstků ve vodě je popsána jako shluk molekul vody se specifickou molekulární topologií. Mechanismus působení vodního můstku je však pravděpodobně složitější.

První způsob výpočtu vodních můstků spočívá v detekci molekul vody, které zůstávají v určité vzdálenosti od makromolekuly. Mechanismus spočívá v tom, že solvatace přidává do sítě několik dočasných „uzlů“. Zdá se, že existuje kvalitativní rozdíl v nepřítomnosti nebo přítomnosti vodních můstků.

Druhý způsob výpočtu vodních můstků je založen na jiném principu. Neklasifikujeme molekuly vody podle vzdálenosti vody a makromolekuly. Pro každou molekulu vody v simulačním boxu jsme našli první a druhou nejbližší makromolekulu a zvláště nejbližší monomerní jednotku na obou řetězcích. Vybrané molekuly vody jsou považovány za můstky mezi makromolekulami, pokud splňují další podmínky:

1. Molekula vody musí oscilovat pouze mezi dvěma řetězci. Pro konkrétní molekulu vody musí být během celé simulace stejný nejbližší a druhý nejbližší řetězec. Molekuly vody mohou během simulace střídát polohu nejbližšího a druhého nejbližšího řetězce (to je častý případ).
2. Molekula vody se musí během celé simulace vyskytovat v blízkosti konkrétní monomerní jednotky nebo poblíž sousedního monomeru. Když se molekula vody připojí na jiný řetězec, musí se vrátit do blízkosti stejné nebo sousední monomerní jednotky.

V systému jsme našli řadu takových dynamických vodních můstků.

4.2.6 Hybridní kovalentní a iontová síť

Kovalentní a iontová síť byla vytvořena kombinací jednoduchého kovalentně zesítěného modelu a jednoduchého iontově zesítěného modelu. V původním modelu byla snížena interakční energie mezi akrylovými kyselinami (AA) z 25 kJ mol^{-1} na $0,25 \text{ kJ mol}^{-1}$, takže zde nebyly přítomny žádné fyzikální uzly. Kovalentní uzel (CCL) byl simulován podobně jako v jednoduchém kovalentně zesítěném modelu. Následně byla kovalentní síť modifikována změnou parciálních nábojů na řetězci polyethylenglykolu (Tab. 4).

Tab. 4: Typy kovalentně a iontově zesítěných sítí

Popis sítě	$n_{\text{CCL}}/\text{box}$	Náboj q
Vysoce kovalentní + vysoce iontová	64	-1,0
Vysoce kovalentní + málo iontová	64	-0,7
Středně kovalentní + vysoce iontová	32	-1,0
Středně kovalentní + málo iontová	32	-0,7
Málo kovalentní + vysoce iontová	16	-1,0
Málo kovalentní + málo iontová	16	-0,7

4.2.7 Radiální distribuční funkce

Radiální distribuční funkce (RDF) v systému částic určuje, jak se hustota mění v závislosti na vzdálenosti od referenční částice. RDF se obvykle popisuje spočtením vzdálenosti mezi všemi

páry částic a jejich seskupením do histogramu. RDF lze popsat jako pravděpodobnost nalezení atomů A a B ve vzdálenosti r zprůměrované přes rovnovážnou trajektorii [8]:

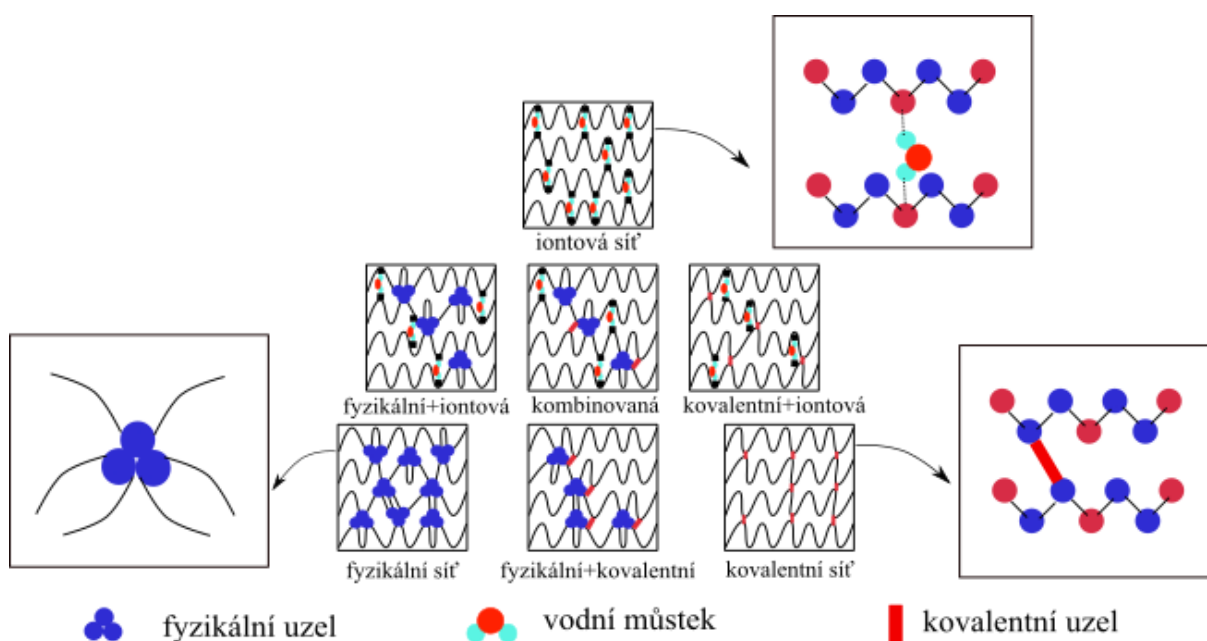
$$g_{A-B}(r) = \frac{\left(\frac{n_B}{4\pi r^2 dr}\right)}{\left(\frac{N_B}{V}\right)} \quad (2)$$

kde n_B je počet částic B umístěných ve vzdálenosti r o tloušťce vrstvy dr od částice A, N_B je počet částic B v systému a V je celkový objem systému.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

Cílem této práce je objasnit roli rozpouštědla, zejména vody, v deformačním chování hydrogelů. Předmětem této práce je výzkum vlivu vody na chování vody v blízkosti PEG řetězce. V první kapitole je objasněn příspěvek jednotlivých sítí na deformační chování. V dalších kapitolách je popsáno chování hybridní sítě se dvěma typy uzlů. Modely prezentované v této práci jsou zaměřeny na hybridní fyzikální a iontové sítě a na hybridní kovalentní a iontové sítě. V další kapitole je provedena analýza hybridní sítě se třemi typy uzlů, kde jsou přítomny fyzikální, kovalentní i iontové uzly. V samostatné kapitole je detailněji popsána interakce vody a polymeru. Tato interakce je zkoumána pomocí speciálního modelu. V šesté kapitole je popsán vliv primární struktury.

Polyethylenglykol (PEG) je rozpustný polymer ve vodě. Vodný roztok s rozpustnými polymery, jako je PEG, má vyšší viskozitu v porovnání s čistým rozpouštědlem. Nicméně není pozorován odpor materiálu proti deformaci. K tomu, aby byla tato deformační odezva pozorována, musí materiál tvořit síťovou strukturu. Existují různé typy sítí a v této práci jsou prezentovány tři typy zesíťení a jejich kombinace: kovalentní, fyzikální a iontové (Obr. 2).



Obr. 2: Schematická ilustrace typů uzlů a jejich kombinace. Fyzikální uzly jsou modré, kovalentní jsou znázorněny červeně a vodní můstky jsou zvýrazněny červeně a světle modře. V rozích jsou jednoduché sítě. Hybridní dvojité sítě jsou umístěné mezi jednoduchými sítěmi. Ve středu je kombinace všech tří typů uzlů.

Na základě rozdělení sítí je posuzována distribuce vody v sítích s různou kombinací fyzikálních, kovalentních a iontových vazeb. Hydrogel obsahuje tři typy vody: volnou, silně vázanou a slabě vázanou [7]. Volná voda, představuje vodu v nejvzdálenější vrstvě a může být snadno odstraněna za teplotních podmínek, ale hlavně se neúčastní vodíkových vazeb s molekulami polymeru. Druhým typem je silně vázaná voda, která je přímo vázána k polymernímu řetězci vodíkovými vazbami nebo hydrofilními skupinami. Posledním typem je slabě vázaná voda, která má střední vlastnosti. Mechanismus a povaha působení typů molekul vody na viskoelastickou odezvu není dosud známa. V našem modelu jsme dokázali analyticky rozlišit dva typy vody: volnou a pevně vázanou. V těchto dvou typech vody lze identifikovat molekuly vody a je vidět jejich příspěvek k

deformaci sítě. Pomocí radiální distribuční funkce RDF byl odhalen „shoulder“, který byl přisouzen slabě vázané vodě, avšak dalšími metodami nebyla přítomnosti slabě vázané vody potvrzena. V budoucnu bychom chtěli v našem modelu najít všechny tři druhy vody.

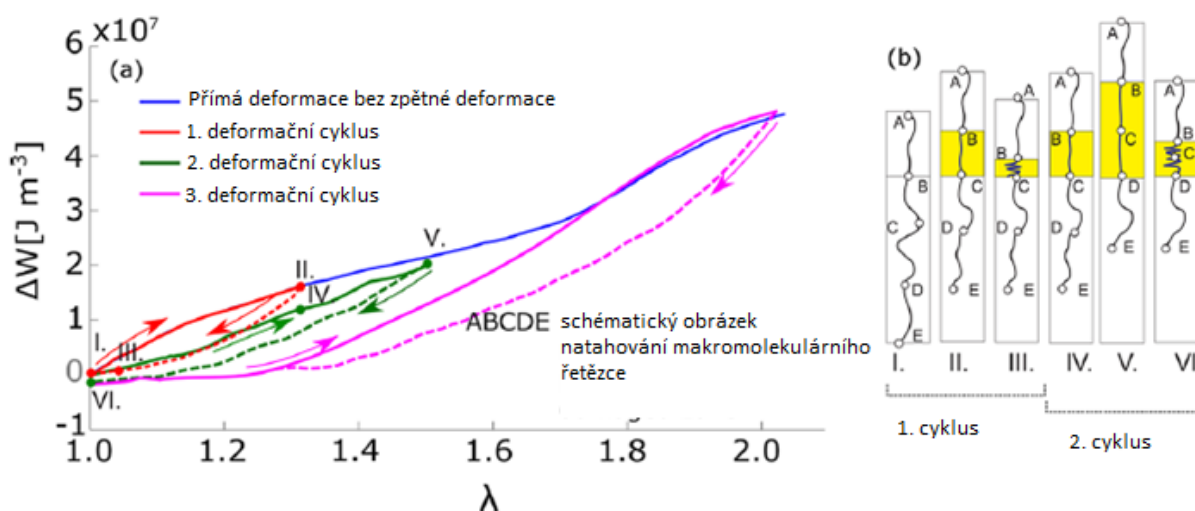
5.1 JEDNODUCHÉ SÍTĚ

Byly modelovány a ověřovány deformační vlastnosti jednoduchých sítí pro posouzení příspěvku jednotlivých sítí v kombinovaných modelech. Na základě literární rešerše se předpokládalo, že fyzikální sítě budou vykazovat viskoelastické chování, zatímco kovalentní sítě elastické chování. Iontové sítě jsou většinou zařazovány mezi fyzikální sítě, protože mají také vliv na viskoelastické chování, ovšem mechanismus deformačního chování je zcela odlišný.

V této práci byly jednoduché sítě klasifikovány jako fyzikální (micely), kovalentní (chemické) nebo iontové. Každý typ sítě se liší ve struktuře a chování jednotlivých uzlů. Molekulárně dynamické modely fyzikálních sítí byly zkoumány již dříve. V těchto modelech hrají roli dočasných uzlů klastry akrylových skupin (AA-skupin při vytváření sítí. Několik AA-skupin je koncentrováno do klastru, který představuje micelu. Z jednotlivých micel je sestavena síť. Dezintegrace klastrů z AA-skupin je spojena s viskoelastickým chováním. Při přímé deformaci se flexibilní řetězce natahují ve směru působící síly na klastry a interagující skupina je odpojena. Při zpětné deformaci je interagující skupina znovu připojena. Avšak rychlosti mezi odpojením interagující skupiny při přímé deformaci a připojením interagující skupiny při zpětné deformaci nejsou stejné, stejně tak se liší příslušné aktivační bariéry. Znovupřipojení interagující skupiny je pomalejší. Asymetrie těchto dvou rychlostí vede k hysterezi, což je projev viskoelastického chování.

Modely fyzikálních sítí jsou citlivé na pH, rychlost deformace, míru bobtnání a teplotu [3]. Dále mohou modely vykazovat Mullinsův efekt (*Obr. 3*), což znamená, že mechanická odezva materiálu závisí na předchozí historii zatížení. Mullinsův efekt je důsledkem kinetiky vratné struktury a vlastností obnovy struktury, která následuje po deformaci. Při prvním deformačním cyklu je pozorována hystereze (červená křivka na *Obr. 3a*). Při druhém deformačním cyklu přímá deformace probíhá po křivce zpětné deformace z prvního deformačního cyklu, následně je deformována do vyššího stupně protažení a při zpětné deformaci vykazuje opět hysterezi (zelená křivka na *Obr. 3a*). Při třetím deformačním cyklu přímá deformace probíhá po křivce zpětné deformace z druhého deformačního cyklu, následně je deformována do vyššího stupně protažení a při zpětné deformaci vykazuje opět hysterezi (růžová křivka na *Obr. 3*). Na *Obr. 3a* je dále zvýrazněna modře křivka, po které by probíhala přímá deformace při prvním cyklu, kdyby byl model fyzikální sítě deformován do vyššího stupně protažení.

Na *Obr. 3b* je znázorněna deformace řetězcového segmentu A-B-C-D-E. Nejdříve je znázorněn řetězec v původním stavu (I.), poté je natažen (II.) a zpětně deformován (III.). Při druhém cyklu je řetězec nejdříve natahován do stavu IV. a pak dále do stavu V. Při zpětné deformaci se řetězec vrátí do pozice VI. Žlutě je zvýrazněna část, která podléhá poškození. Jak je z obrázku patrné, po prvním cyklu poškození zcela nevymizí a po druhém cyklu se poškození zvětší.



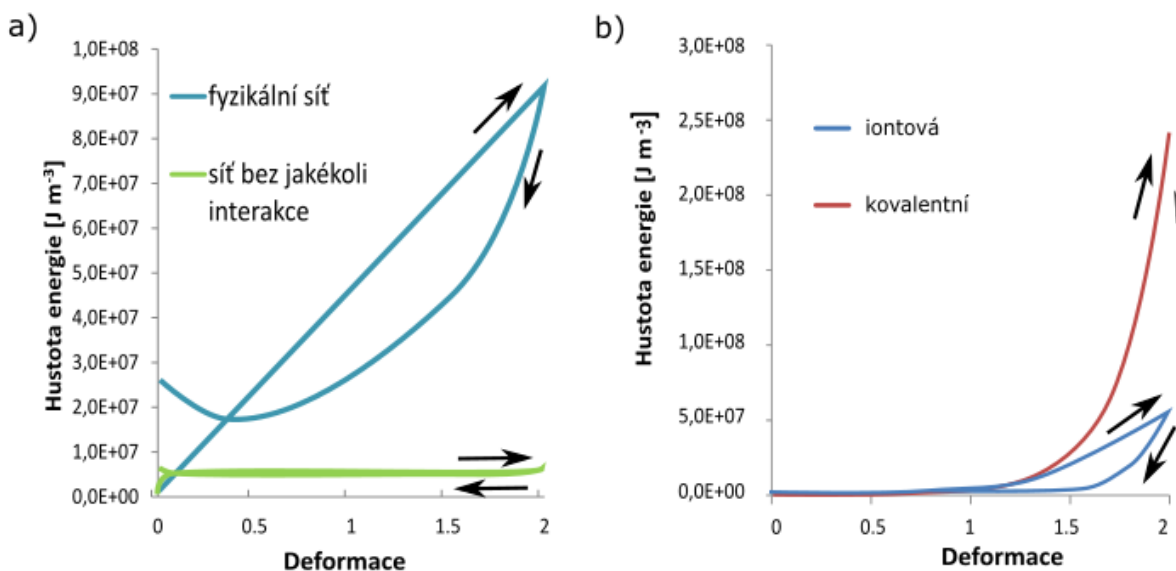
Obr. 3: a) Deformační odezva modelu fyzikálního gelu během vícenásobného deformačního namáhání (Mullinův efekt). Plné čáry značí přímou deformaci, čárkované zpětnou deformaci. b) Natahování řetězcového segmentu A-B-C-D-E, žlutě je zvýrazněna část, která podléhá poškození.

Jako referenční model byla nejprve modelována síť bez jakékoli interakce. Tato síť neobsahuje kovalentní, fyzikální, ani iontovou interakci (zelená křivka na Obr. 4). Pro síť bez jakékoli interakce není pozorována žádná deformační odezva. Hustota energie mírně roste v oblasti nízkých deformací. To je důsledek přítomnosti slabých zapletenin. Tyto slabé zapleteniny vznikají vzájemným zaklesnutím a kontaktem jednotlivých řetězců. Nicméně samotné kontakty nemají výrazný vliv na deformační chování.

Takový model nevykazuje žádnou významnou deformační odezvu, ale z literatury je známo, že zapleteniny obecně ovlivňují nejen fyzikální vlastnosti (viskozitu), ale také teplotu skelného přechodu.

U modelu fyzikální sítě při velkých deformacích byla pozorována mechanická odezva, která způsobila změkčení sítě „softening“. Pro vyhodnocení charakteru deformace byla v literatuře vyhodnocena míra neafinní/afinní deformace. Neafinní deformace vedla k přeskupení jednotlivých uzlů sítě, což bylo pozorováno jak v modelu, tak v materiálu [3].

Síť bez interakce byla následně porovnána s modelem fyzikální sítě, které jsou poměrně častým typem hydrogelů (Obr. 4). Výstupem z modelu je změna potenciální energie při deformaci vztažená na objem modelu. To odpovídá hustotě elastické energie a je to mírou deformační resistance materiálu.



Obr. 4: Průběh hustoty potenciální energie jednoduché fyzikální sítě (modrá křivka) a sítě bez jakékoli interakce (zelená křivka)

Průběh hustoty potenciální energie zapletené sítě bez jakékoli interakce byl porovnán s hustotou energie pro fyzikální síť a zobrazen při deformaci až 2,0 (200 %). Fyzikální síť vykazovala velkou silnou hysterezi do bodu okolo deformace 0,5 (50 %), což bylo v souladu se známými fakty [3]. Poté musí začít působit určitá energie, protože síť musí spotřebovat energii, aby dosáhla nedeformovaného stavu.

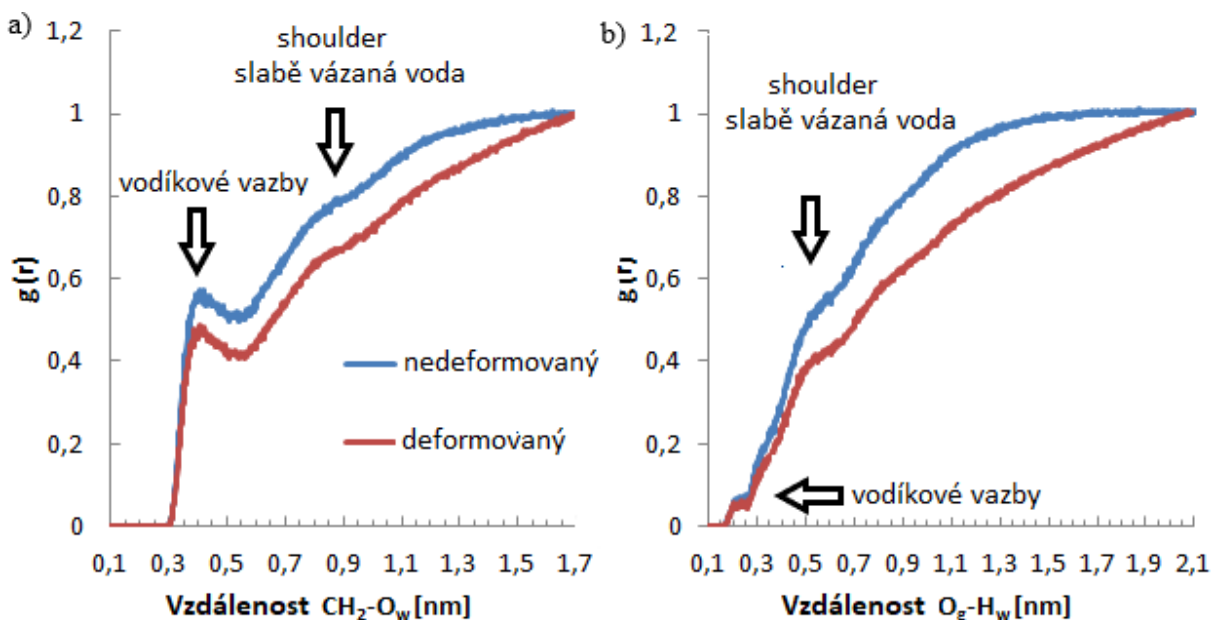
Deformační odezvu v této síti lze zkombinovat z odezvy samotné sítě a změny distribuce vody během deformace. Rekonstrukce fyzikálních uzlů byla popsána dříve [9]. V této práci bylo zkoumáno, zda má vliv také distribuce vody.

Distribuce vody může být dobře analyzována radiální distribuční funkcí (RDF), která poskytuje informace o lokální koncentraci vzdálenosti mezi atomy nebo molekulami v určité vzdálenosti od zvoleného centrálního atomu. Příklad na Obr. 11 ukazuje průběh RDF.

Příkladem je analýza kyslíkových atomů z vody v okolí methylenové skupiny z organické fáze. Při RDF analýze byly centrální skupiny CH_2 považovány za strukturu gelu a pro atomy v molekulách vody (O_w) byla zjišťována lokální koncentrace rozpouštědla. Bylo zjištěno, že vzdálenosti mezi CH_2 skupinami a O_w atomy (kyslík v molekulách vody) nejsou kratší než 0,3 nm, nárůst RDF začíná okolo 0,4 nm (Obr. 5a).

Ve vzdálenosti $< 0,3$ nm je silná repulzivní Van Der Waalsova interakce a lokální koncentrace je téměř nulová. Naopak ve vzdálenosti 0,3 nm je pík, který koresponduje s délkou vodíkové vazby. Pro dlouhé vzdálenosti se hodnota RDF blíží k jedničce a distribuce se stává homogenní. Pro popis PEG řetězce byla využita koncentrace v okolí kyslíkových atomů ze struktury PEG (O_g). Pro popis vody se sledovala koncentrace vodíkových atomů z vody H_w . Výsledky ukázaly, že vzdálenosti mezi kyslíkovými atomy O_g a vodíkovými atomy H_w nejsou kratší než 0,17 nm a nárůst RDF okolo 0,2 nm ukazuje přítomnost vodíkových vazeb (Obr. 5b). Okolo 0,5 nm se objevuje „shoulder“. Tento shoulder může být spojený se slabě vázanou vodou. Slabě vázaná voda může být experimentálně prokázána pomocí NMR relaxometrie [10] nebo DSC [11]. Podle obou obrázků je zřejmé, že je preferován vznik vodíkové vazby mezi kyslíkem z PEG a vodíkem z vody. V obou případech při vzdálenosti 1,5 nm je distribuce vody homogenní.

Změna radiální distribuční funkce byla sledována během deformace. Deformace neměla zásadní vliv na množství přímých vodíkových vazeb silných vodíkových vazeb, nicméně množství slabě vázané vody významně kleslo. Z výsledků lze usoudit, že během deformace je množství vodíkových vazeb konstantní, z čehož vyplývá, že i v modelu je voda vázána vodíkovými vazbami poměrně silně. Část molekul vody je „zafixována“ v určitých místech. Další analýzy se snažily prokázat, zda jsou tyto molekuly vody pořád stejné nebo se obměňují.



Obr. 5: a) Radiální distribuční funkce poskytující informaci o vzdálenostech mezi molekulami gelu (CH_2 skupin) a vody (O_w atomy) v nedeformovaném a deformovaném boxu. b) Radiální distribuční funkce poskytující informaci o vzdálenostech mezi kyslíkovými atomy O_g v PEG a vodíkovými atomy H_w v nedeformovaném a deformovaném boxu.

U fyzikálních sítí byla pozorována hystereze, která je částečně vysvětlitelná reorganizací fyzikální sítě a také změnou konfigurace vodních molekul. Vzájemná závislost mezi reorganizací fyzikální sítě změnou distribuce vody je prezentována níže (fyzikálně-iontové vazby).

Dalším typem jednoduché sítě je kovalentní síť. Řetězce jsou spojené kovalentními vazbami. Reálné kovalentní sítě jsou tvořeny silnými chemickými vazbami. Pokud jsou v reálném hydrogelu kovalentní vazby „poškozeny“, je jejich poškození nevratné. V našem modelu jsou kovalentní vazby nastaveny jako neporušitelné. Na rozdíl od fyzikálních sítí je deformační odezva kovalentních sítí elastická. Elastická deformační odezva je spojena s afinní deformací. Strukturální změny jsou rychlejší než posun atomových skupin v důsledku afinní deformace vzorku. Interagující skupiny jsou na klastry spíše slabě připevněny a lze je snadno oddělit [13].

Jako poslední jednoduché sítě, byly zkoumány iontové sítě. Iontové sítě jsou sítě, kde makromolekulární řetězce nesou elektrický náboj. Není možné definovat jednoduché univerzální iontové sítě. Všechny iontové sítě závisí na intenzitě elektrického náboje, který byl nastaven na řetězci. Podle náboje byly definovány silné a slabé elektrostatické sítě. Pokud je v síti přítomna pouze elektrostatická interakce, která je navíc slabá, hydrogel nevykazuje žádnou deformační odezvu, podobně jako referenční model bez interakce. Slabá elektrostatická síť je sestavena z molekul, u nichž parciální náboj je nižší než $0,6 \times$ elementární náboj.

Pokud je elektrostatická interakce silná, hydrogel vykazuje deformační odezvu. Iontové sítě budou podrobně rozebrány v kapitolách o hybridních elektro-fyzikálních sítích a elektro-kovalentních (viz kapitola 5.3 a 5.4). Iontová interakce (elektrostatická interakce) není lokalizována v uzlech. Je spíše přítomna v celé síti. To nám umožňuje oddělit účinek silné interakce v uzlech a slabé interakce v ostatních částech sítě. V jednoduché iontové síti musí být nastaven relativně vysoký náboj ($>0,8 \times$ elementární náboj), aby byla pozorována deformační odezva.

5.2 HYBRIDNÍ FYZIKÁLNÍ A KOVALENTNÍ SÍTĚ

Chování hybridních fyzikálních a kovalentních sítí již bylo široce publikováno v literatuře. Tyto sítě byly studovány experimentálně [12] i pomocí modelů [13]. Závislost deformačního chování na typu sítě byla shrnuta v Tab. 5. V této práci jsou uvedeny dříve publikované výsledky v literatuře pro poskytnutí kompletní informace.

V Tab. 5 byly rozděleny hybridní fyzikálně-kovalentní sítě podle počtu kovalentních vazeb na box. Počet fyzikálních uzlů na box pro všechny sítě byl konstantní (20 ± 1).

Tab. 5: Závislost deformačního chování na typu sítě (data byla získána z ref. [13])

Počet kovalentních interakcí na box	Typ sítě	Deformační chování
0	Chemicky nezesíťovaná	Fyzikální typ sítě se „softening“ fází
16	Velmi mírně chemicky zesíťovaná	Podobná fyzikální síti, minoritní kovalentní zesíťení
32	Mírně chemicky zesíťovaná	Mezi fyzikálním a kovalentní typem sítě, přibližně stejná intenzita kovalentních a fyzikálních uzlů
64	Silně chemicky zesíťovaná	Kovalentní typ sítě, převažuje kovalentní typ sítě

Se zvyšujícím se stupněm chemického zesíťení byla síť strukturně podobnější kovalentní síti. Předpokládalo se, že přidávání chemického zesíťování do fyzikální sítě inhibuje hysterezi při deformaci. Proto byl postupně zvyšován stupeň chemického zesíťování a pro různé sítě byla detekována hystereze během deformace. Hystereze zmizela, když koncentrace chemických zesíťení dosáhla přibližně 3 kovalentních interakcí (CCL) na jeden fyzikální uzel (PCL) v rámci celého simulačního boxu.. Ostatní sítě až do 32 kovalentních interakcí na box (CCL) vykazují deformační chování podobné fyzikální síti (žádná kovalentní interakce). Síť se 32 CCL vykazuje hysterezi, avšak síť se 64 CCL byla zcela elastická. Pokud tedy síť obsahuje dostatečné množství chemických zesíťení, lze odezvu sítě považovat za elastickou. Dále bylo potvrzeno, že kovalentní uzly se tvoří v blízkosti fyzikálních klastrů, tedy v místě, které představuje určitý druh fixace.

5.3 HYBRIDNÍ FYZIKÁLNÍ A IONTOVÉ SÍTĚ

Byly modelovány hybridní fyzikálně-iontové sítě. Pomocí parametru náboje na PEG řetězci byla nastavena intenzita elektrostatické interakce. Molekulární řetězce prezentované v této práci mají proměnlivý parciální náboj na kyslíku od 0 do -1 elementárního náboje. Tento rozsah je větší než

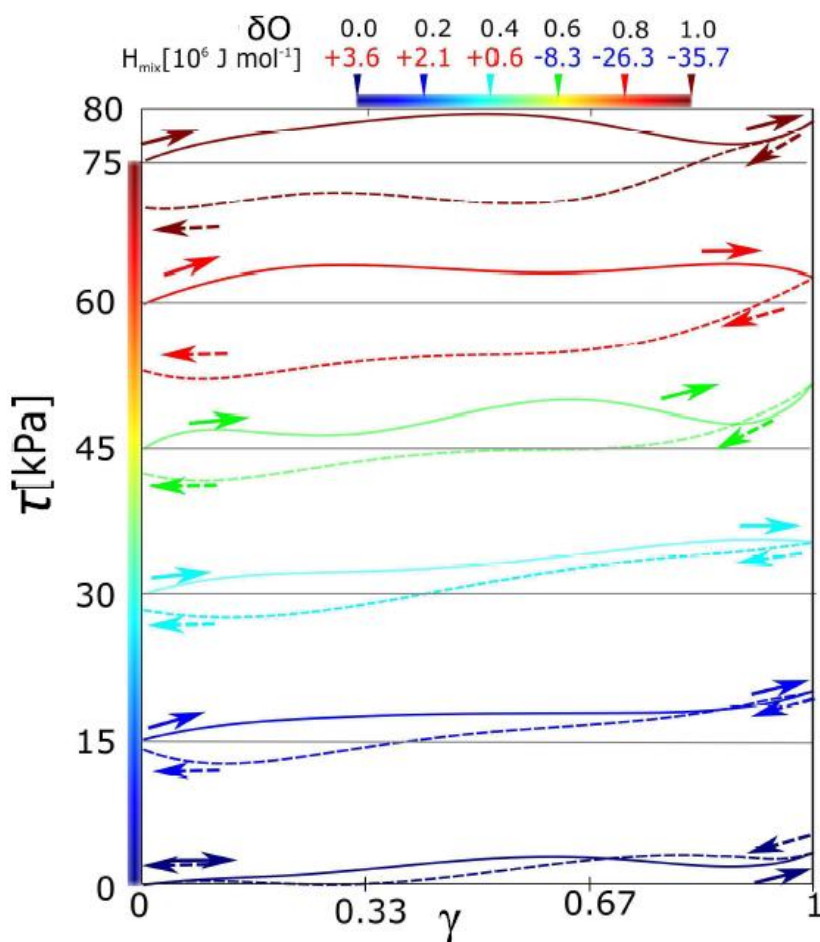
běžný náboj v reálných materiálech. Parciální náboje v PEG řetězci byly spočteny pomocí rozšířené Hückelovy analýzy. Kladný náboj na CH₂ skupině byl (+0,175e) a na kyslíku byl (−0,35e). Rozšířená Hückelova analýza pravděpodobně podhodnocuje absolutní hodnotu nábojů na řetězcích. Reálné náboje na PEG jsou pravděpodobně ($\delta_{CH_2} > 0,175e$) a ($\delta_O < -0,35e$). Mnohem vyšších nábojů (< -1) lze u reálných hydrogelů dosáhnout disociací iontové vazby, ale v tomto případě elektrostatická rovnováha ovlivňuje také acidobazickou rovnováhu.

Funkce napětí na deformaci pro celou škálu parciálních nábojů od 0e až po −1e jsou prezentovány na Obr. 14. Smykové napětí τ bylo spočítáno podle vztahu:

$$\tau = \frac{\partial W}{\partial \gamma} \quad (3)$$

kde W je hustota potenciální energie a γ je smyková deformace. Deformace je doprovázena zvýšením potenciální energie. Hustota energie má vztah ke smykovému napětí (rovnice (19)). Pokud je vzorek zpětně deformován, napětí na vzorku se většinou uvolní. Funkce napětí pro zpětnou deformaci není zcela stejná jako napětí při přímé deformaci. Je to způsobeno dynamickými strukturními změnami, které jsou přítomny v síti. Plocha mezi křivkou napětí a deformace (přímé a zpětné) je hustota energie, která se během deformačního cyklu pohltí v materiálu.

Deformační funkce začínají při smykovém napětí = 0, avšak pro křivky s náboji $\delta_O = -0,2$ až $\delta_O = -1,0$ byly ekvidistantně posunuty s intervalem 15 kPa, aby se rozlišily jednotlivé křivky. Bylo zjištěno, že hystereze roste s rostoucím nábojem na síti hydrogelu. Zdá se, že hystereze se prudce zvyšuje po dosažení určitého náboje. Až do náboje $\delta_O = -0,4$ je viskoelasticita nízká. Síť s parciálním nábojem $\delta_O = -0,6$ má o něco větší hysterezi než předchozí síť, ale stále je spíše podobná sítím s nízkým nábojem (od $\delta_O = 0,0$ do $-0,4$). Počínaje nábojem $\delta_O = -0,8$ jsou sítě výrazně viskoelastické. Přítomnost vysoce nabitých skupin hraje roli v hysterezi deformace a mezi nábojem $\delta_O = -0,4$ a $-0,8$ existuje prudká změna vlastností. I malá změna na kyslíku vede k vysokým změnám v deformačním chování. Nebyla pozorována kvalitativní změna chování.



Obr. 6: Deformační křivky přímé a zpětné deformace pro síť s různými parciálním náboji. Náboje na kyslíku v PEGu byly od $\delta_O = 0,0$ do $-1,0$. Plné čáry jsou pro přímou deformaci, čárkované jsou pro zpětnou deformaci. Všechny křivky vykazují hysterezi. Křivky pro $\delta_O = 0,2 - 1,0$ byly posunuty ekvidistantně podél osy y pro lepší vizualizaci. V horní legendě je uvedena směšovací entalpie, její znaménko udává zda rozpouštědlo stabilizuje nebo destabilizuje.

Za účelem nalezení konkrétnější klasifikace sítí mohou být síť klasifikovány pomocí směšovací energie odvozené z celkové směšovací entalpie prezentované v horní legendě na (Obr. 14). Znaménko směšovací entalpie dává informaci o termodynamické stabilizaci nebo destabilizaci rozpouštědlem. Kladné znaménko znamená, že rozpouštědlo destabilizuje a záporné znaménko znamená stabilizaci.

Směšovací entalpie H_{mix} z legendy Obr. 6 znamená absolutní hodnotu směšovací energie. ΔW vypočtenou pomocí rovnice 20.

$$\Delta W_{mix} = \Delta W_{gel} - (\Delta W_{sít} + \Delta W_{rozp}) \quad (4)$$

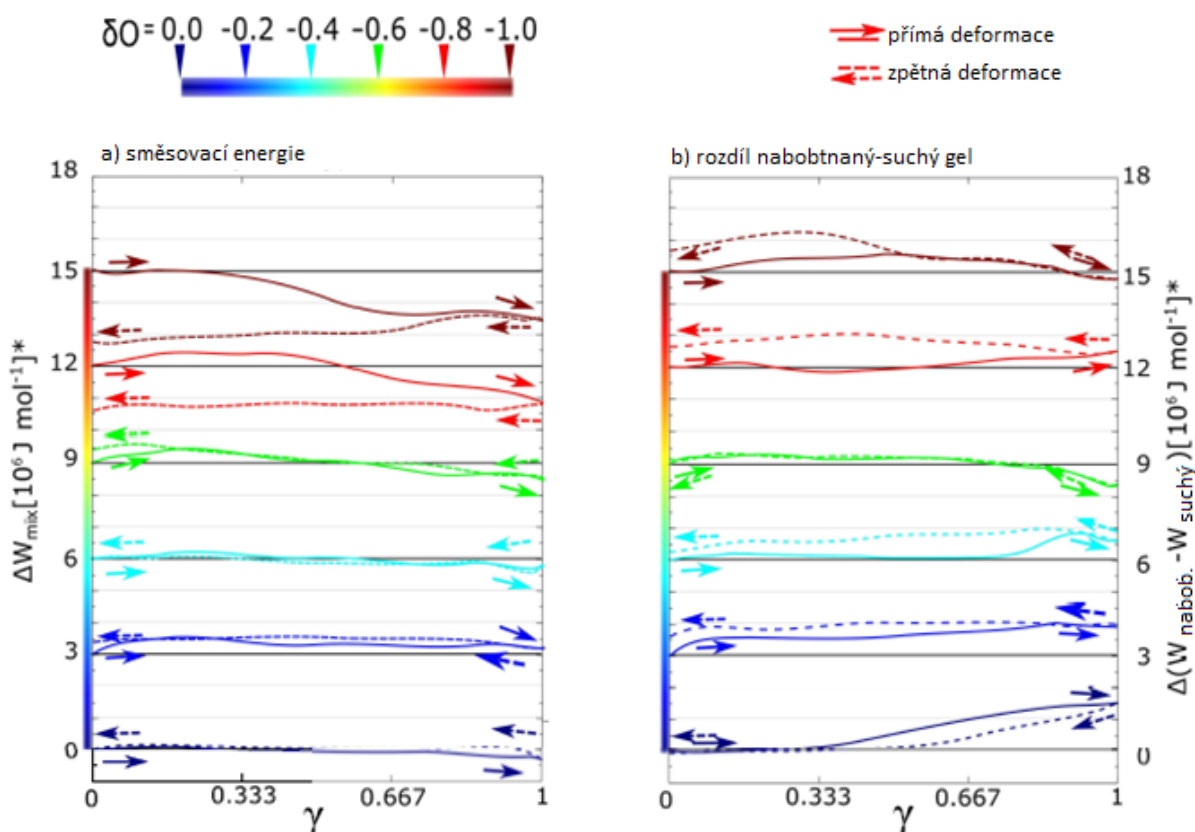
Hodnoty ΔW jsou částečné energie. Významný je přechod mezi vzorky $q = -0,4$ a $-0,6$, kde se entalpie mění ze záporné na kladnou. To znamená, že od $q = -0,6$ do $-1,0$ solvatace spíše stabilizuje strukturu a pozoruje se tedy zvýšená míra solvatace.

Na Obr. 7 je zaznamenáno zvýšení nebo snížení hustoty směšovací entalpie během deformace. Příspěvek lze hodnotit ze dvou hledisek (série a a b). Oba aspekty jsou popsány stejnou rovnicí.

Tato směšovací entalpie má dvě varianty. V případě Obr. 7a byly hustoty energie vypočteny se z celkové deformační odezvy nabobtnaného simulačního boxu (ΔW_{gel}). Parciální energie jsou energie suché sítě ($\Delta W_{sít}$) a rozpouštědla (ΔW_{rozp}). Všechny tři komponenty byly získány ze stejné simulace. Tato varianta ukazuje, zda je micelární struktura během simulace stabilizovaná nebo spíše destabilizovaná. Hybridní sítě s intenzitou náboje $>0,8e$ jsou během deformace stabilizovány i s pomocí rozpouštědla. Při zpětné deformaci je směšovací energie konstantní.

V případě Obr. 7b se vypočítaly parciální hustoty energie pro každou komponentu zvlášť. Jednotlivé energie byly vzaty z individuálních simulací. Hodnota hustoty energie $\Delta W_{sít}$ byla vypočítána z deformace suché sítě bez rozpouštědla. Stejným způsobem byla vypočítána deformace čisté vody (ΔW_{rozp}), která je v tomto případě nulová ($\Delta W_{rozp} = 0$). Varianta Obr. 7b ukazuje, jaký je vliv vody na vývoj struktury gelu během deformace. Je to informace o tom, jak by deformaci hydrogelu mohla změnit absence rozpouštědla.

Až do parciálního náboje $\delta_O = -0,6$ jsou směšovací příspěvky z Obr. 7a, b víceméně stejné. V takovém případě lze říci, že rozpouštědlo účinkuje jako termodynamický prvek stabilizace nebo destabilizace sítě. V případě parciálního náboje od $-0,8$ do $-1,0$ existuje ještě další účinek rozpouštědla.



Obr. 7: Příspěvek rozpouštědla během přímé a zpětné smykové deformace; a) komponenty směšovací energie: energie suché sítě a rozpouštědla byla odseparována z celkové potenciální energie nabobtnaného gelu. Fyzikální význam je termodynamický příspěvek směšovací energie během deformace. (b) směšování jako rozdíl dvou simulací: nabobtnané a suché sítě. Fyzikální význam je vliv vody na vývoj sítě.

Předchozí výsledky ukázaly vliv náboje na deformační odezvu. Bylo zjištěno, že hystereze je pozorována, pokud jsou přítomny atomové skupiny s vysokým nábojem. Dále bylo zkoumáno, zda deformace má původ ve směšovací energii (směšovací energie v nedeformované modelové síti).

Znaménko směšovací energie ukazuje, zda rozpouštědlo stabilizuje nebo destabilizuje současnou konfiguraci sítě. Parciální náboj atomu $\delta_O = -0,4e$ je limitní hodnota, kdy se změní znaménko směšovací entalpie z kladného na záporné (Obr. 8a). Tento strukturní parametr není v přímé korelaci s deformačními vlastnostmi, deformační vlastnosti se mění až při náboji $-0,7$ až $-1,0$. Termodynamické interakce jako směšovací entalpie^[14], mají vliv na interakce přítomné v systému. Dosud však nebyla závislost směšovací entalpie na deformačním chování experimentálně studována.

Dalším strukturním parametrem, který byl prověřován, je samodifúze vody. Samodifúze vody byla vypočtena z průměrné vzdálenosti, do které se molekula přesune během simulace. Tento parametr se vypočte ze simulace molekulární dynamiky. Byla vypočtena funkce průměrné kvadratické vzdálenosti pohybu atomů (MSQD, mean squared displacement) molekul vody. MSQD je standardní výstup simulace molekulární dynamiky. Vztah mezi MSQD a koeficientem samodifúze je dán následující rovnicí:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle \|r_i(t) - r_i(0)\|^2 \rangle_{i \in A} = 6D_A t \quad (5)$$

kde $\lim_{t \rightarrow \infty} \langle \|r_i(t) - r_i(0)\|^2 \rangle_{i \in A}$ popisuje MSQD a D_A je koeficient samodifúze částice A.

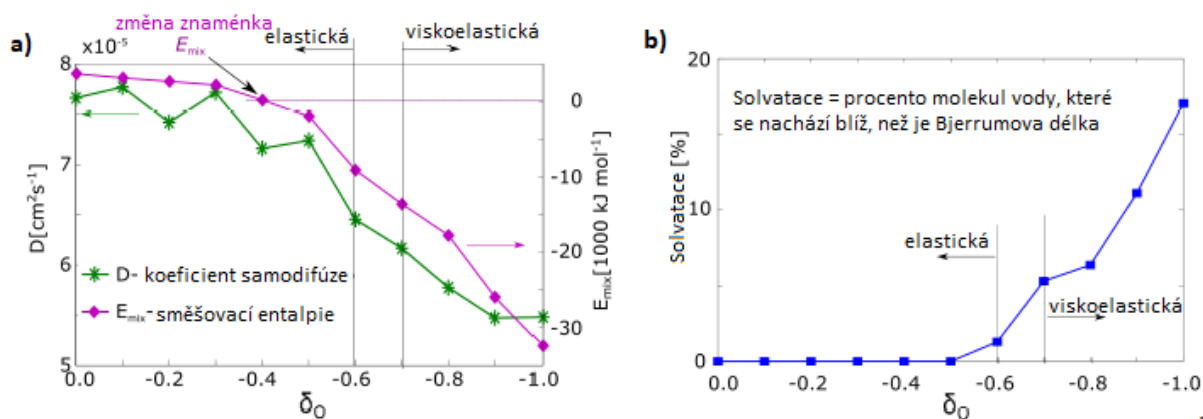
Koeficient samodifúze klesá s klesající hodnotou parciálního náboje. To znamená, že molekula vody je imobilizována působením zvýšeného náboje. Není však pozorována významná změna mezi $\delta_O = -0,6$ a $\delta_O = -0,8$. Samodifúze vody byla experimentálně měřena v poly(N-isopropylakrylamidu) PNIPAM gelu [15]. Záviselo na stupni nabobtnání. Pokud byl gel zcela nabobtnalý, koeficient samodifúze nevykazoval žádnou diskontinuální změnu. Pokud byl gel pouze částečně nabobtnalý, koeficient samodifúze vykazoval diskontinuální změnu lišící se řádově, která byla připisována existenci dvou druhů vod.

Další klíčovou vlastností je hydratace řetězců. Ve všech solvatovaných sítích byla zjištěna četnost molekul, které jsou v solvatační zóně řetězců. Bjerrumova délka může být vypočtena podle následující rovnice:

$$l_b = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{\delta_1\delta_2e^2}{kT} \quad (6)$$

kde l_b je Bjerrumova délka, δ_1e a δ_2e jsou parciální náboje sítě a rozpouštědla, e je elementární náboj, ϵ_0 a ϵ_r jsou permitivita vakua a relativní permitivita rozpouštědla (vody), k je Boltzmannova konstanta, T je teplota (kT je tepelná energie). Bjerrumova délka je považována za kritérium přítomnosti v solvatační zóně. Až do náboje $\delta_O = -0,5$ je počet molekul vody v solvatační zóně téměř nulový. Je také velice malý pro $\delta_O = -0,6$. Počínaje nábojem $\delta_O = -0,7$ počet molekul vody významně roste (Obr. 8b). Parametr solvatace řetězců se zvyšuje u těch sítí, ve kterých je pozorována viskoelastická deformační odezva.

Deformační odpověď může být studována z hlediska perzistenční délky [16] [16], [17] nebo meziřetězcovém objemu (mesh size) [16]. Větší délka perzistence způsobuje vyšší tuhost (menší pružnost), zatímco když se velikost ok zmenšuje, zvyšuje se tuhost hydrogelu [18].



Obr. 8: Strukturní parametry modelu hydrogelu. a) E_{mix} : směšovací energie spočítána ze simulace; D : samodifúzní koeficient vody „self-diffusion coefficient of water“; b) stupeň solvatace – frakce molekul, která je ve vzdálenosti od makromolekulárních řetězců menší než Bjerrumova délka

Přítomnost rozpouštědla v blízkosti jednoho řetězce je parametr, který je v kvalitativní korelaci s mechanickou odezvou sítě. V této části je zkoumán podrobný mechanismus, jak může solvatace záviset s viskoelastickým chováním hydrogelu. Hlavní otázkou bylo, zda voda může změnit topologii sítě. Pak by voda mohla tvořit dočasné uzly mezi makromolekulárními řetězci. Tyto uzly jsme předpokládali a nazvali je vodní můstky. Přítomnost molekulárních můstků ve vodě se dlouhodobě předpokládá například v kyselině huminové v půdní organické hmotě^[7]. Z hlediska topologie jsou molekulární můstky ve vodě popsány jako komplexy molekul vody s makromolekulami, které mají specifickou molekulární topologii. Tyto nebyly zaznamenány a mechanismus působení vodního můstku je pravděpodobně komplexnější.

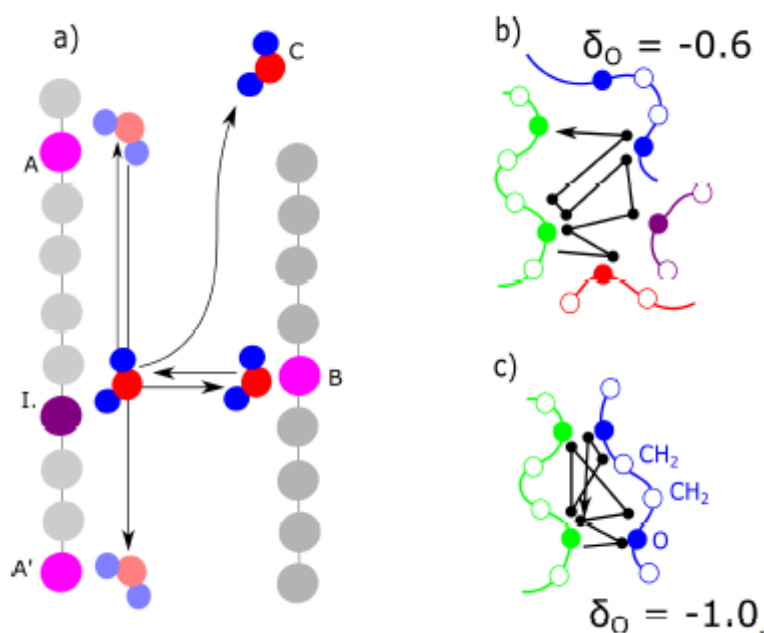
Tento model výpočtu vodních můstků je založen na detekci molekul vody, které jsou v určité vzdálenosti od makromolekuly a přetrvávají v blízkosti po celou dobu simulace. Tyto molekuly vody pak reprezentují uzly, které jsou přítomny v makromolekule.

Druhý způsob výpočtu vodních můstků je založen na odlišném principu. Pro každou molekulu vody v simulačním boxu byla nalezena první a druhá nejbližší makromolekula a také na obou řetězcích byla nalezena nejbližší monomerní jednotka. Molekuly vody jsou považovány za můstky mezi makromolekulami, pokud splňují další podmínky:

1. Molekula vody musí oscilovat pouze mezi dvěma řetězci. Pro konkrétní molekulu vody musí být během celé simulace stejný nejbližší a druhý nejbližší řetězec. Molekuly vody mohou během simulace střídat polohu nejbližšího a druhého nejbližšího řetězce. Tento případ je relativně častý.
2. Molekula vody se musí během celé simulace vyskytovat v blízkosti konkrétní monomerní jednotky nebo poblíž sousedního monomeru. Když se molekula vody připojí na jiný řetězec, musí se vrátit do blízkosti stejné nebo sousední monomerní jednotky (Obr. 9).

Tyto uzly již jsou pozorovány v určitých sítích. Síť s parciálním nábojem $-1,0$ obsahuje až 141 molekul vody na simulační box, síť s parciálním nábojem $-0,8$ má 79 molekul na simulační box a síť s $-0,6$ nábojem 5 molekul na simulační box. Síť s náboji $-0,4$ až $0,0$ nemají žádnou takovou molekulu. Také u tohoto strukturního faktoru se pozoruje změna chování mezi $-0,6$ a $-0,8$, stejně jako při deformační odezvě. Nedávno byl zkoumán vliv kovalentních zesílení^[13].

Obecně přidání kovalentních zesílení posune deformační chování na pružnější chování, zatímco vodní můstky způsobují zvýšenou viskoelasticitu.



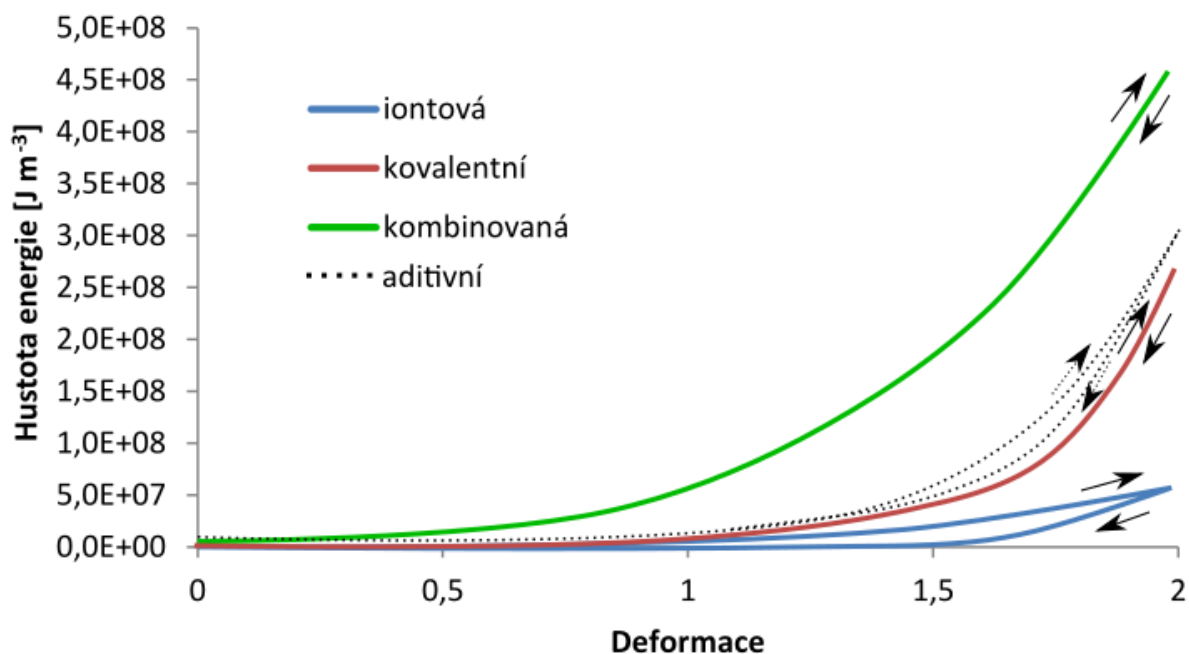
Obr. 9: Mechanismus zdržení vody v blízkosti makromolekulárního řetězce. a) schematický obrázek; I - Zdržení v blízkosti jednoho atomu makromolekulárního řetězce; AA' - Zdržení v blízkosti jednoho makromolekulárního řetězce, ale pohyb pouze podél jednoho řetězce; B – oscilace mezi dvěma řetězci; C - disociace z řetězce pryč; b) cesta molekuly vody v síti s mírným parciálním nábojem; c) cesta molekuly vody v síti s vysokým parciálním nábojem

5.4 HYBRIDNÍ KOVALENTNÍ A IONTOVÉ SÍTĚ

Následně byly studovány hybridní kovalentní a iontové sítě (Obr. 2). Stejně jako fyzikálně-kovalentní materiály, také u modelů těchto binárních sítí se pozoruje synergie působení iontových a kovalentních vazeb. V případě průběhu hustoty energie pro kovalentní a iontové sítě byla vypočtena aditivní funkce, což je sečtená hustota energie pro jednoduchou iontovou a jednoduchou kovalentní síť (Obr 17, tečkovaná). Odezva kombinované sítě je mnohem silnější než součet obou jednotlivých energií.

Podobná synergie byla pozorována u fyzikálně-kovalentních vazeb. Kovalentní síť v tomto případě zajišťuje stabilní topologii sítě, zatímco fyzikální síť zajišťuje mechanismus disipace mechanické energie [12]. Podle Zhanga a kol. [19] synergický efekt vodíkových vazeb a hydrofobních interakcí snižuje segmentální pohyb a výsledkem byl kompaktní gel.

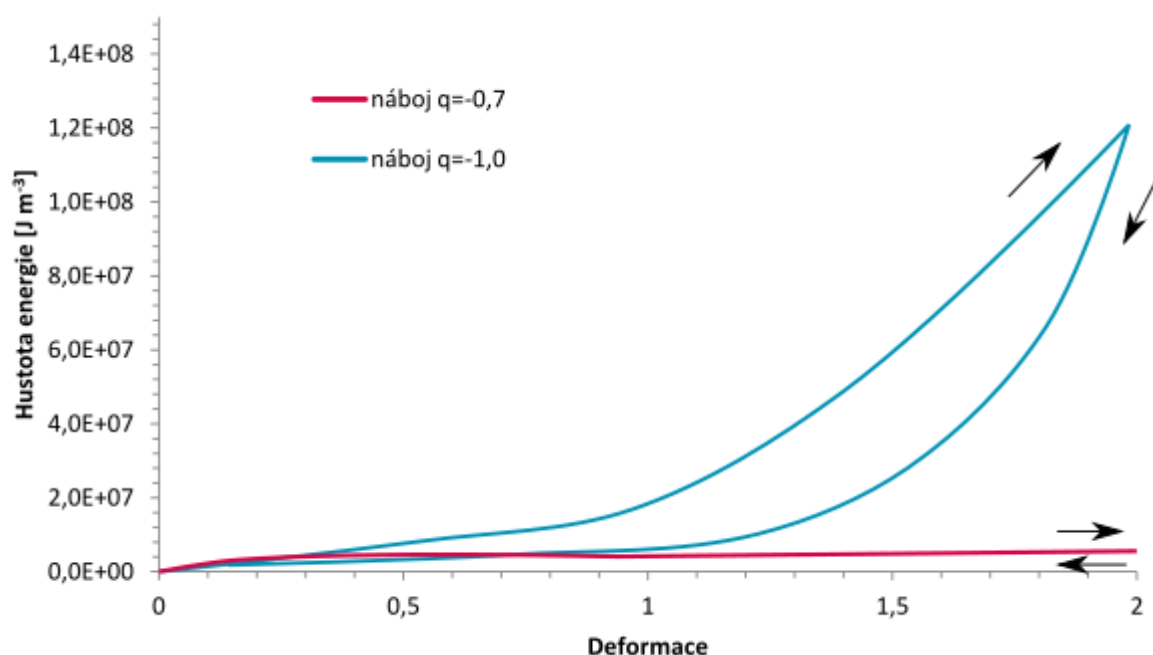
Příklad z Obr. 10 je silně kovalentně zesíťovaná síť, iontově zesíťovaná síť s vysokým parciálním nábojem na řetězci (náboj na kyslíku v PEG $q = -1,0$) a jejich kombinace (64 CCL na box, $q = -1,0$). Deformační odezva je čistě elastická. Při zpětné deformaci byla odhalena mírná hystereze. Iontové zesíťování zvyšují viskoelastické chování, ale jejich síla závisí na valenci iontů [20][20]. V našem případě bylo jednotlivé iontové zesíťování modelováno jako slabé „vodní můstky“, které tvoří dočasnou síť, která existuje krátkou dobu a pak dojde k přeuspořádání. V kombinaci s jinými typy zesíťování mohou „vodní můstky“ výrazně změnit vlastnosti. V literatuře je dobře známo, že kombinace fyzikálních a kovalentních zesíťování [13] a fyzikálních a elektrostatických zesíťování (iontové zesíťování) ovlivňují mechanické chování [21].



Obr. 10: Průběh hustoty potenciální energie jednoduché silně kovalentní sítě (červená křivka), jednoduchá silná iontová síť (parciální náboj na kyslíku v PEG se rovná $q = -1,0$) (modrá křivka), jejich kombinace (iontová $q = -1,0$ + silně kovalentní) (zelená křivka) a aditivní křivka sečtené iontové a kovalentní sítě (tečkovaná křivka). Deformační chování kovalentní a kombinované sítě je elastické, zatímco deformační chování iontové sítě a aditivní křivky je viskoelastické. V kombinované síti je pozorován synergický efekt.

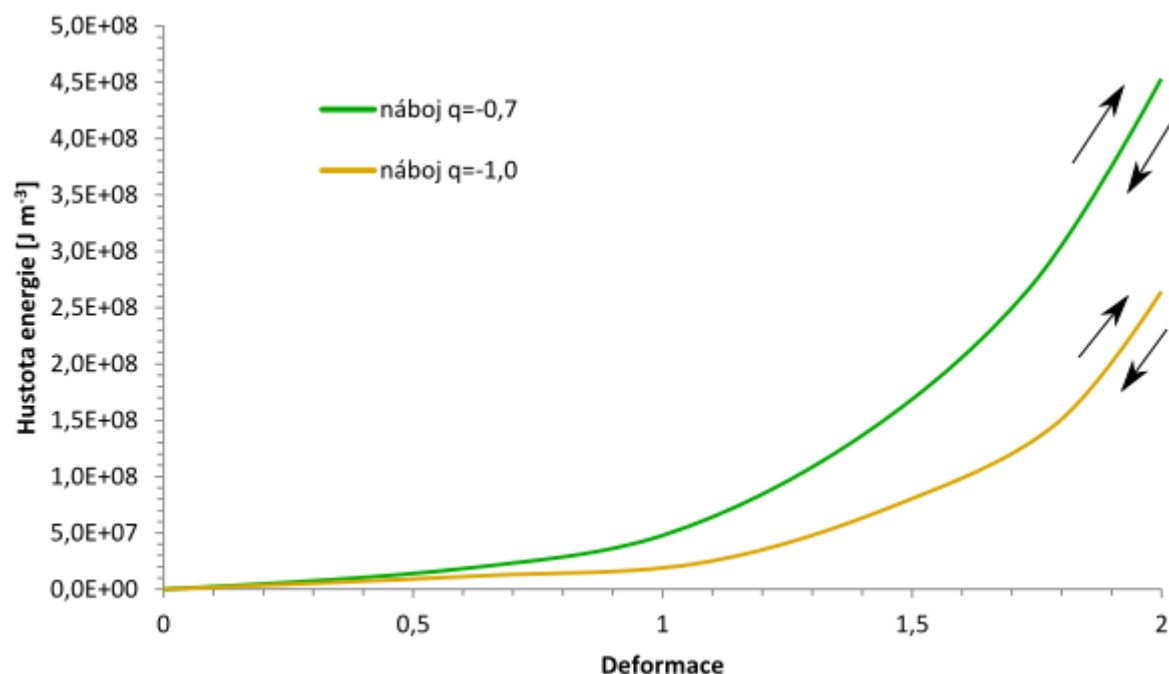
Byly studovány kovalentní sítě s 16 CCL na box s různým stupněm iontové síly v rozmezí od $q = 0$ až po $-1,0$. Z nich byly vybrány dvě s vysoce iontovou sítí $q = -1,0$ a středně iontovou sítí $q = -0,7$. Náboj $q = -0,7$ je nejvyšší náboj, kde iontová síla má ještě marginální vliv na deformační odezvu. U náboje $q = -1,0$ je již pozorován silný vliv náboje na deformaci hydrogelu. Hustota potenciální energie kovalentní sítě s 16 CCL na box s nízkým nábojem (červená křivka v Obr. 11) byla téměř stejná pro přímou a zpětnou deformaci. Pokud byl náboj zvýšen ($q = -1,0$) vzrostla hustota potenciální energie při deformaci 1,0 a při zpětné deformaci byla pozorována hystereze (modrá křivka v Obr. 11).

Během deformace nejsou v modelu přítomny fyzikální interakce. Na druhou stranu jsou stále přítomny vodní můstky. Domnívám se, že „vodní můstky“ vznikají přednostně v blízkosti kovalentních vazeb, podobně jako se kovalentní vazby tvořily primárně v blízkosti fyzikálních klastrů [13].



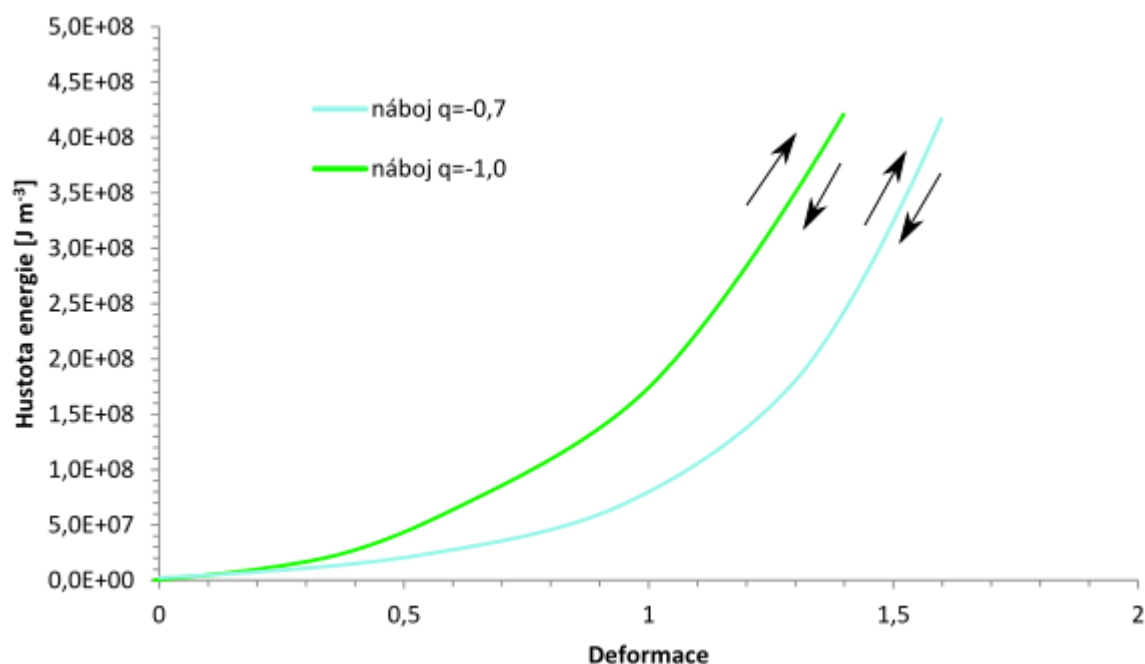
Obr. 11: Hybridní kovalentní (16 CCL na box) a iontové síť. Kovalentní síť s nízkým nábojem (náboj $q = -0,7$ červená křivka) nevykazovala takřka žádnou mechanickou odezvu. Kovalentní síť s vysokým nábojem (náboj $q = -1,0$ modrá křivka) odhalila při zpětné deformaci hysterezi.

Pokud bylo zvýšeno kovalentní zesílení (32 CCL na box) u středně iontové síti ($q = -0,7$) hustota potenciální energie při deformaci (oranžová křivka v Obr. 12) zůstala elastická stejně jako v předchozím případě 16 CCL. Také u vysoce iontové síti ($q = -1,0$) (zelená křivka v Obr. 12) je celková mechanická odezva také v tomto případě čistě elastická.



Obr. 12: Hybridní kovalentní (32 CCL na box) a iontové síť. Kovalentní síť s nízkým nábojem (náboj $q = -0,7$ oranžová křivka) a kovalentní síť s vysokým nábojem (náboj $q = -1,0$ zelená křivka) vykazovaly již elastickou odezvu.

Pokud bylo kovalentní zesíťení dále zvýšeno (64 CCL na box) v obou případech rostla strměji než v případě 32 CCL (tyrkysová křivka v Obr. 13). Celková mechanická odezva byla v obou případech čistě elastická.



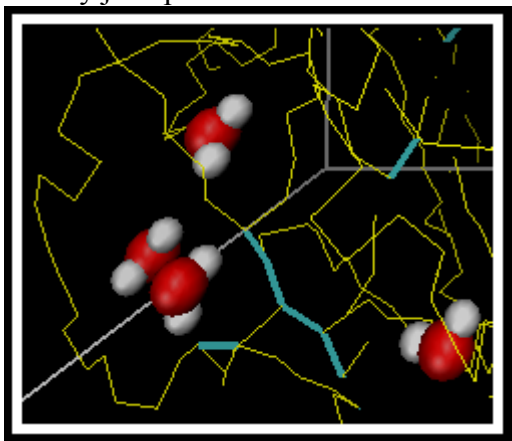
Obr. 13: Hybridní kovalentní (64 CCL na box) a iontové síť. Kovalentní síť s nízkým nábojem (náboj $q = -0,7$ tyrkysová křivka) a kovalentní síť s vysokým nábojem (náboj $q = -1,0$ světle zelená křivka) vykazovaly zcela elastickou odezvu.

Výzkumná skupina Li a kol. [22] experimentálně pozorovala v hydrogelech síťování pomocí vodních můstků. Tento hydrogel se však choval na rozdíl od našeho modelu odlišně. Síťování pomocí vodních můstků bylo dosaženo za specifických podmínek. Hydrogel byl cyklicky zmrazován a rozmrazován, aby se zesílil vliv vodních můstků. Takto upravený hydrogel byl podroben mechanickým testům. Když byly obě sítě zkombinované (síťování pomocí vodních můstků a pomocí iontových sil) vykazoval hydrogel při mechanickém testování významnou hysterezi, stejně jako náš model. Příspěvek jednotlivých sítí byl však odlišný. Vodní můstky v tomto případě souvisely s rozmrazovacím cyklem a tvorbou krystalinitů, takže ve výsledném chování tato síť přispívala elasticky, zatímco v našem modelu vodní můstky „způsobovaly“ viskoelasticitu. Na druhou stranu iontová síť tvořená pomocí zipování alginátu přispívala viskoelasticky. Regulace vodních můstků v reálném hydrogelu byla stochastická (náhodná), v našem modelu mohla být částečně regulována velikostí náboje. K tomu, aby byla pozorována synergie, musel být nastaven optimální poměr mezi polyvinylalkoholem (síťování pomocí vodních můstků) a alginátem sodným (síťování pomocí iontových sil).

V našem modelu byl popis vlastností hydrogelu zjednodušen na kombinaci kovalentní sítě a molekulárních vodních můstků. Navrhujeme model, který dokáže nastavit různé intenzity vodních můstků v organických síťových materiálech. Model se používá ke kvalitativní interpretaci chování organických sítí a vody. Tento model nám umožní kvantifikovat interakci vodních můstků. V reálných materiálech jsou elektrostatické interakce distribuovány v celé molekule. Naše

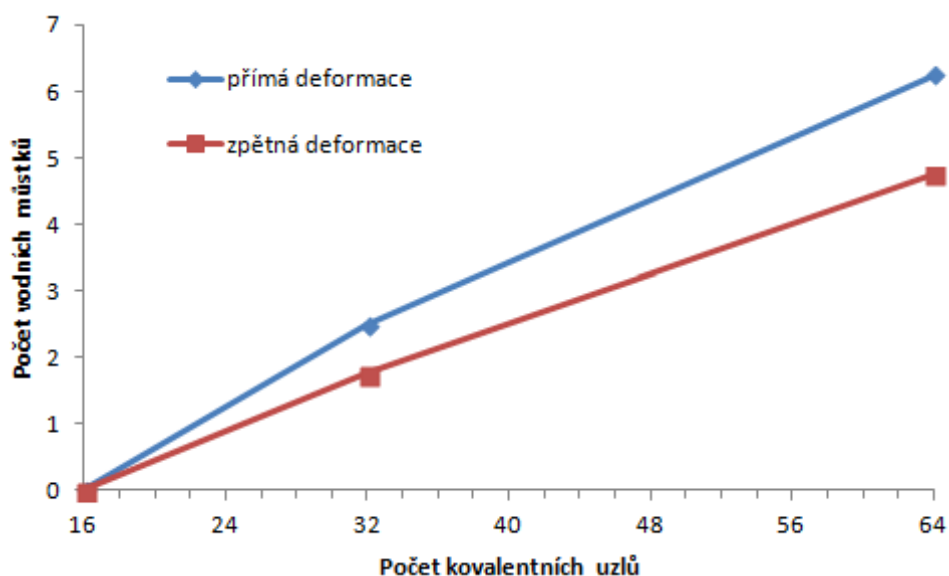
sítě jsou primárně zesíťovány kovalentní interakcí a elektrostatická interakce není lokalizována v zesíťování. Je spíše přítomna v celé síti. To nám umožňuje oddělit účinek silné interakce v uzlech a slabé interakce v ostatních částech sítě. Věříme, že při deformaci hraje roli i elektrostatická interakce na řetězcích mimo uzly.

Slabé vodní můstky, které jsou v našem případě modelovány pomocí jednoduché elektrostaticky síťované sítě, netvoří síť samy o sobě, a proto je nutné tyto uzly kombinovat s jinými typy uzlů. Důraz je kladen na kovalentní zesíťení, protože kovalentní síť vykazuje předvídatelné chování. V kovalentních sítích nejsou pozorovány žádné relaxace, ani žádné disociace vazeb). V materiálech, ve kterých jsou kombinovány různé typy zesíťení, se mohou použít vzájemné interakce a mohou být pozorovány synergické účinky. Na Obr. 14 je detailní zobrazení části sítě s vodními můstky. PEG řetězce jsou zobrazeny žlutými čarami, kovalentní uzly jsou zvýrazněny jako světle modré čáry a vodní můstky jsou vykresleny pomocí červených a bílých kuliček. Vodní můstky jsou přítomné v blízkosti kovalentních uzlů.



Obr. 14: Schematická ilustrace spojení vodních můstků a kovalentních uzlů vedoucí k synergickému efektu. PEG řetězce jsou zvýrazněny žlutými čarami, kovalentní uzly jsou vidět jako světle modré čáry a vodní můstky jsou vykresleny pomocí červených a bílých kuliček. Vodní můstky jsou přítomné v blízkosti kovalentních uzlů.

Během každé přímé a zpětné deformace byl detekován počet vodních můstků. Na Obr. 15 je zobrazena závislost počtu vodních můstků na počtu kovalentních uzlů pro malý náboj na řetězci ($q = -0,7$). Vodní můstky v kombinaci ze silnou interakcí obecně způsobují viskoelasticitu. Při malém náboji vzniká v hybridním kovalentní a iontovém modelu malý počet těchto můstků. Pro 16 kovalentních uzlů nebyly detekovány žádné vodní můstky, kovalentní zesíťení je poměrně slabé, a tak nebyla patrná téměř žádná deformační odezva. I pro 64 kovalentních uzlů je počet vodních můstků poměrně malý (6 vodních můstků pro přímou a 4 pro zpětnou deformaci). Proto v konečném důsledku vodní můstky nemají vliv na průběh deformace, a tak výsledné deformační chování ovlivňuje především kovalentní interakce (elastické chování). Pro přímou deformaci bylo detekováno mírně vyšší počet vodních můstků než pro zpětnou deformaci.

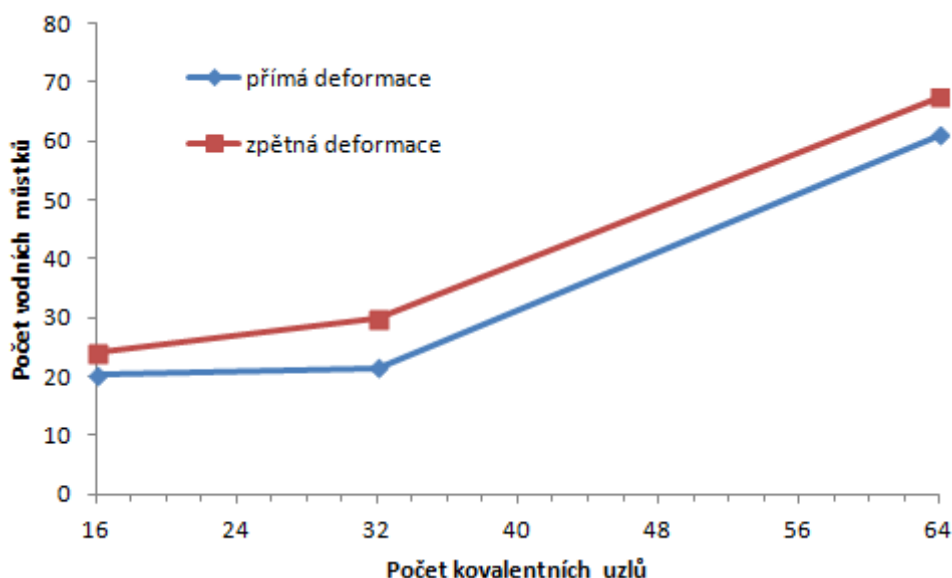


Obr. 15: Závislost počtu vodních můstků na počtu kovalentních uzlů pro malý náboj na řetězci ($q = -0,7$). Křivka pro přímou deformaci je znázorněna modře, zatímco pro zpětnou deformaci červeně.

Na Obr. 16 je zobrazena závislost počtu vodních můstků na počtu kovalentních uzlů pro vysoký náboj na řetězci ($q = -1,0$). Pro 16 kovalentních uzlů byl zaznamenán výrazný nárůst vodních můstků (z 0 na 20 pro přímou deformaci a z 0 na 24 pro zpětnou deformaci). Vodní můstky jsou zde převažují a je jich více než kovalentních vazeb. Proto má tato síť pravděpodobně viskoelastické deformační chování. Pro 32 kovalentních uzlů byl výrazně vyšší počet vodních můstků než v případě nízké elektrostatické interakce. U přímé deformace se jednalo o v případě nízkého náboje 2,5 vodních můstků na box a 21,5 v případě vysokého náboje. (1,8 vodních můstků na boxa 30,0 vodních můstků na box pro zpětnou deformaci). Nicméně, relativní počet vodních můstků vztažených na kovalentní vazby byl nízký a tím na každý kovalentní uzel nepřipadal ani 1 vodní můstek. Výsledné deformační chování bylo elastické. I pro 64 kovalentních uzlů byl zaznamenán nárůst počtu vodních můstků, na každý kovalentní uzel připadal zhruba 1 vodní můstek. Výsledné deformační chování bylo elastické, protože 1 kovalentní uzel vykazoval silnější vliv než 1 vodní můstek. Pro zpětnou deformaci bylo detekován mírně vyšší počet vodních můstků než pro přímou deformaci.

Výsledný efekt společného působení elektrostatické a kovalentní interakce lze shrnout, v tom, že kovalentní vazby mají synergický vliv na vytvoření uzlů. Nárůst koncentrace kovalentních vazeb má za důsledek zvýšení koncentrace i u vodních můstků.

Deformační odezva kombinované sítě je výsledkem kompetitivního chování vodního můstku a kovalentní vazby. Kovalentní vazba podporuje elastickou deformaci, zatímco iontový vodní můstek způsobuje viskoelastické chování.

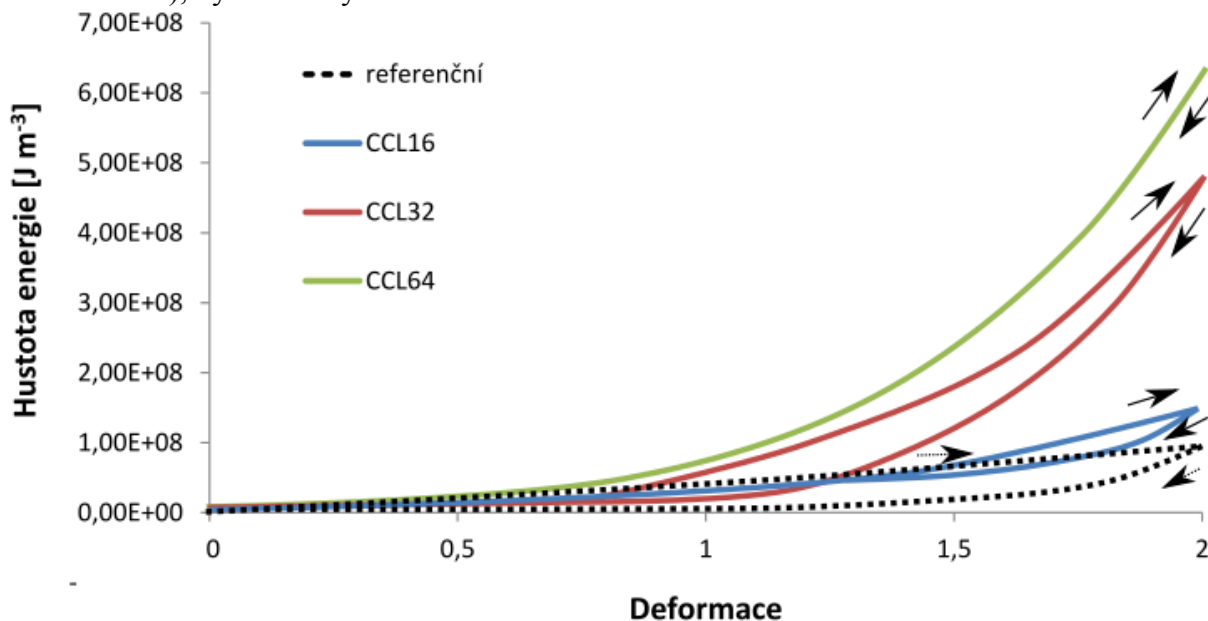


Obr. 16: Závislost počtu vodních můstků na počtu kovalentních uzlů pro vysoký náboj na řetězci ($q = -1, 0$). Křivka pro přímou deformaci je znázorněna modře, zatímco pro zpětnou deformaci červeně.

5.5 TERNÁRNÍ SÍŤ

V této kapitole jsou popsány sítě, které mají všechny tři typy interakcí fyzikální, kovalentní i iontovou. Ternární síť byla porovnána s fyzikálně iontovými binárními sítěmi, které jsou zvoleny jako referenční materiál.

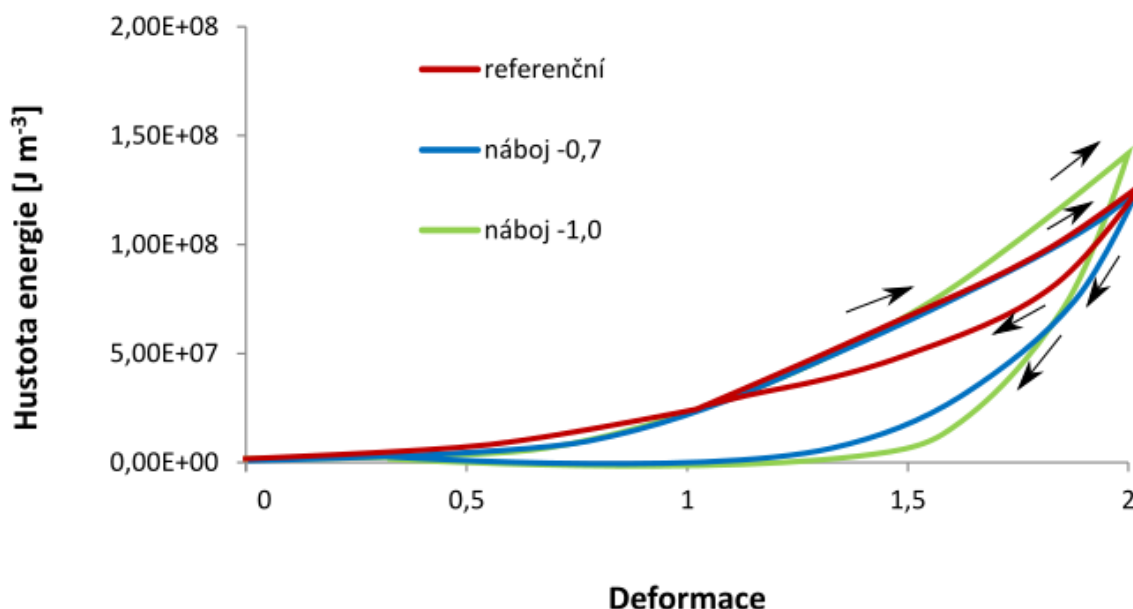
Na Obr. 24 zobrazeny deformační křivky pro ternární síť s nábojem $q = -1, 0$. Jako referenční síť byla zvolena kombinovaná binární fyzikálně-iontová síť (černá čárkovaná křivka). K referenční síti byla postupně přidávána kovalentní interakce. Když se přidalo malé kovalentní zesílení (16 CCL - modrá křivka), došlo k mírnému zvýšení tuhosti a zmírnění hystereze. Pokud se kovalentní zesílení dále zvýšilo (32 CCL - červená křivka), došlo k již výraznému zvýšení tuhosti, ovšem bylo možné stále pozorovat hysterezi. S dalším zvýšením kovalentního zesílení (64 CCL - zelená křivka), hystereze vymizela.



Obr. 17: Deformační křivky pro síť s nábojem $q = -1,0$ a různým stupněm kovalentního zesíťení. Jako referenční síť byla zvolena binární fyzikálně-iontová síť (černá čárkovaná křivka). Postupně se přidávalo kovalentní zesíťení: 16 CCL (modrá křivka), 32 CCL (červená křivka) a 64 CCL (zelená křivka). S rostoucím kovalentním zesíťením rostla tuhost, zatímco hystereze postupně vymizela.

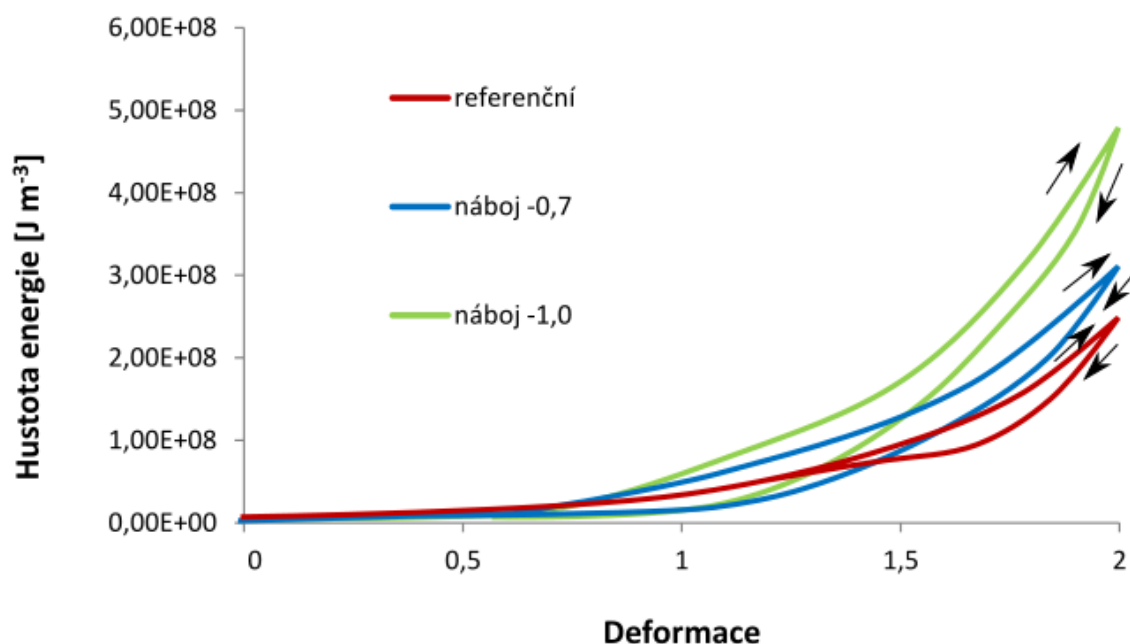
Je tedy pozorovatelný přechod mezi viskoelastickým a elastickým chováním. U binárních iontově kovalentních sítí je přechod od elastického chování mezi 16 CCL (viskoelastické) a 32 CCL (elastické). U ternárních fyzikálně-iontově-kovalentních sítí je tento přechod posunut a ještě síť se 32 CCL je viskoelastická, zatímco síť se 64 CCL je již elastická.

V další fázi byla naopak jako referenční síť zvolena síť s fyzikálními uzly a kovalentním zesíťením 16 CCL (Obr 25, červená křivka). Ternární síť byla s různým parciálním nábojem na řetězci. Tato síť vykazovala pouze malou hysterezi. Pokud se náboj zvýšil na $q = -0,7$ (modrá křivka), tak se výrazně zvýšilo viskoelastické chování. Další zvýšení náboje $q = -1,0$ (zelená křivka) ještě mírně zvýšilo hysterezi. Ternární síť s 16 kovalentními vazbami bude mít vždy viskoelastickou odezvu. Jen je rozdíl v míře hystereze, kterou lze kontrolovat pomocí parciálního náboje na řetězci.



Obr. 18: Deformační křivky pro síť s kovalentním zesíťením 16 CCL na box. Jako referenční křivka byla zvolena binární fyzikálně-kovalentní síť (červená křivka). Postupně se zvyšoval náboj: $q = -0,7$ (modrá křivka), $q = -1,0$ (zelená křivka). S rostoucím nábojem se především zvyšovala hystereze.

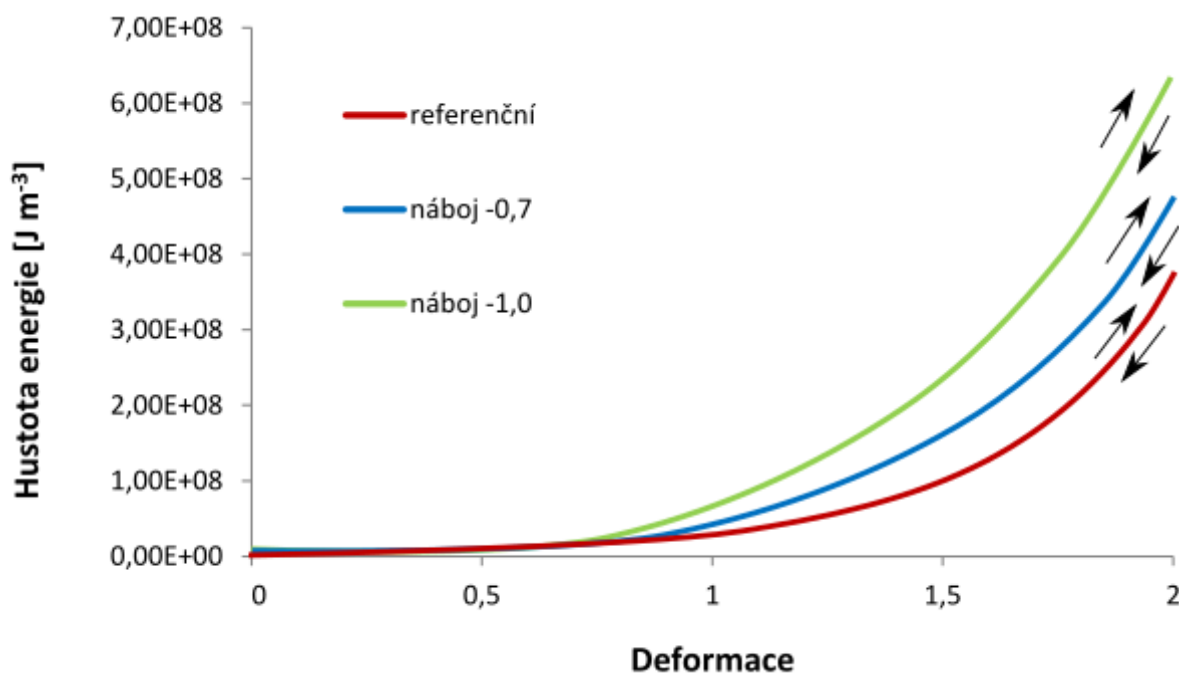
Podobně byla jako referenční zvolena fyzikální síť se 32 CCL na box (Obr 24, červená křivka), která vykazovala pouze malou hysterezi. Když se náboj zvýšil na $q = -0,7$ (modrá křivka), tak se zvýšila především tuhost sítě, a mírně se zvýšila hystereze. Další zvýšení náboje $q = -1,0$ (zelená křivka) ještě zvýšilo tuhost i hysterezi. Také v tomto případě bude odezva viskoelastická a kontrolovat hysterezi lze zvolením vhodného náboje na řetězci.



Obr. 19: Deformační křivky pro síť s kovalentním zesítěním 32 CCL na box. Jako referenční křivka byla zvolena binární fyzikálně-kovalentní síť (červená křivka). Postupně se zvyšoval náboj: $q = -0,7$ (modrá křivka), $q = -1,0$ (zelená křivka). S rostoucím nábojem se zvyšovala tuhost i částečně hystereze.

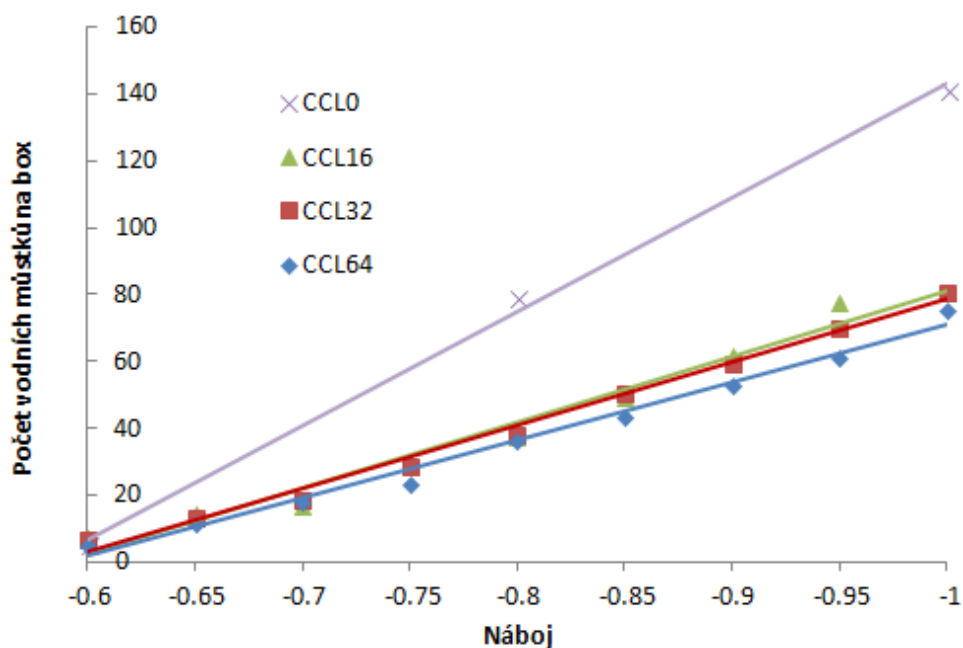
V poslední fázi byla referenční síť opět zvolena binární fyzikálně-kovalentní síť (Obr 27 červená křivka), která vykazovala elastický charakter. Zvýšení náboje na $q = -0,7$ (modrá křivka), a $q = -1,0$ (zelená křivka) má za následek zvýšení tuhosti materiálu, ale nelze očekávat hysterezi. Zvyšování náboje v sítích s kovalentní interakcí 16 CCL na box vedlo k významnému zvyšování viskoelastického charakteru sítě. Další zvyšování náboje (32 CCL na box) vedlo obecně k významnému zvyšování tuhosti sítě a k mírnému zvýšení viskoelastického charakteru sítě, naopak zvyšování náboje v sítích s kovalentní interakcí 64 CCL na box vedlo k významnému zvyšování tuhosti sítě.

Z modelu je zřejmé, jaký posun vlastností lze očekávat, pokud přidáme určitý strukturní element. Lze takto vytvořit síť, která bude mít požadované viskoelastické vlastnosti a tuhost.



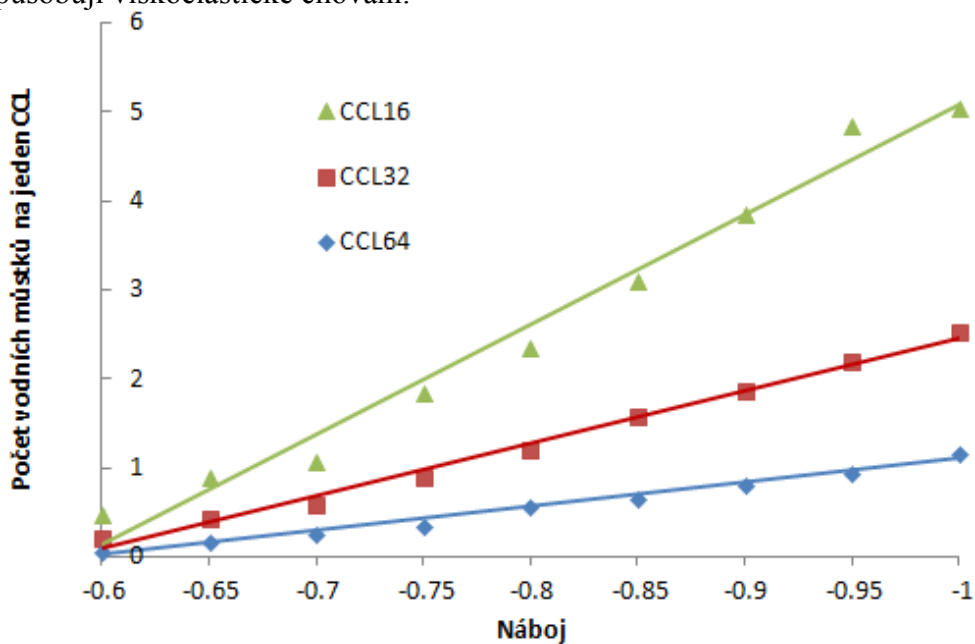
Obr. 20: Deformační křivky pro síť s kovalentním zesítěním 64 CCL na box. Jako referenční křivka byla zvolena binární fyzikálně-kovalentní síť (červená křivka). Postupně se zvyšoval náboj: $q = -0,7$ (modrá křivka), $q = -1,0$ (zelená křivka). S rostoucím nábojem se zvyšovala tuhost sítě.

Analýza vodních můstků v ternárních systémech byla provedena za účelem vyhodnocení jejich tvorby a stability během deformace (Obr. 21). Jako referenční křivka byla vzata křivka pro kombinovanou binární fyzikálně-iontovou síť. Obecně se počet vodních můstků zvyšoval s rostoucím nábojem. Když se přidala malá kovalentní interakce (16 CCL na box) došlo k významnému poklesu tvorby vodních můstků a počet vodních můstků se zvyšoval s rostoucím nábojem pozvolna. Dalším zvýšením kovalentní interakce (32 CCL na box) nedošlo téměř k žádné změně počtu vodních můstků. Když se zvýšila kovalentní interakce až na 64 CCL na box, tak byl pozorován další pokles. Shrnutí, kovalentní síťování mělo za následek snižování počtu vodních můstků, což je v souladu s faktem, že kovalentní síťování obecně zvyšuje elastické chování a naopak potlačuje efekt vodních můstků (viskoelastické chování).



Obr. 21: Vliv počtu vodních můstků na náboji pro síť s různým stupněm kovalentního zesílení

Pokud se přepočítají počty vodních můstků na jeden CCL (Obr. 22), situace nám umožní poodhalit a vysvětlit deformační chování ternárních sítí. Pro ternární síť s kovalentním zesílením 16 CCL na box je obecně poměr mezi vodní můstky na jeden CCL nejvyšší a lze pozorovat, že s rostoucím nábojem roste nejvýrazněji. Navíc od náboje $q = -0,7$ připadá zhruba jeden vodní můstek na jeden CCL. Když vezmeme v úvahu deformační chování ternární sítě s 16 CCL a nábojem $q = -0,7$ s referenční sítí (fyzikálně-kovalentní síť s 16 CCL na box, která neobsahuje žádný vodní můstek), lze pozorovat výrazné zvýšení viskoelastického chování. Pokud tedy při nižších nábojích je poměr vodních můstků na jeden CCL blízký 1, tak vodní můstky silně ovlivňují deformační chování sítě, tj. způsobují viskoelastické chování.



Obr. 22: Počet vodních můstků na jeden CCL v závislosti na náboji a kovalentním zesílení

Zhao a kol. [23] experimentálně studovali hydrogely s hybridní sítí, kde pozorovali synergický efekt čtyř druhů síťování: hydrofobní, krystalizační (tvorba krystalinitů), elektrostatické síťování a síťování pomocí vodních můstků.

Hydrofobní síťování souvisí s tvorbou micel a může být připodobněno fyzikální interakci v našem modelu. Krystalizaci je myšlena tvorba krystalinitů, která vede k určité fixaci řetězce a mohla by být v našem modelu přirovnána ke kovalentní interakci. Elektrostatické síťování a síťování pomocí vodních můstků lze v našem modelu spojit a nastavit pomocí variace náboje na řetězci.

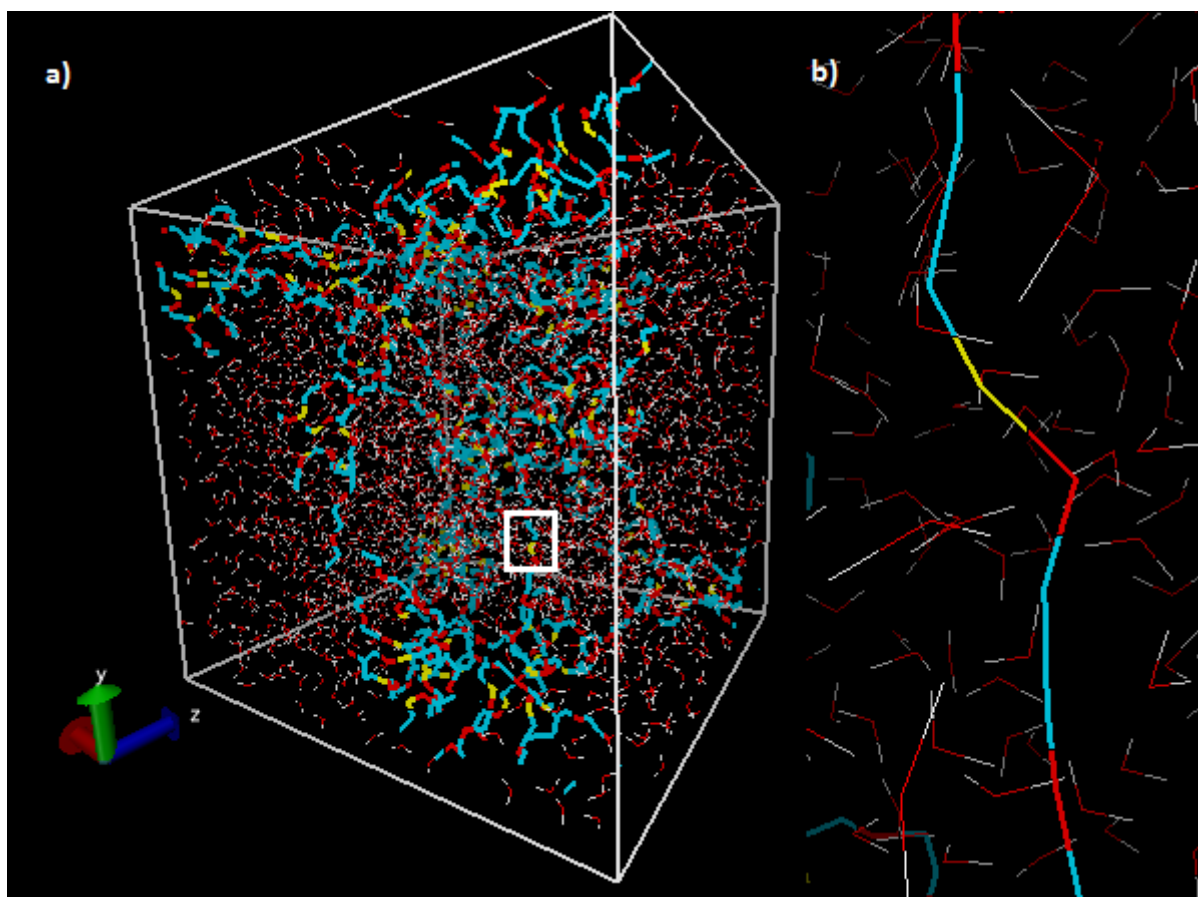
Na těchto hydrogelech byly studovány mechanické vlastnosti. Pokud nebyl v hydrogelu přítomný akrylamid, který zejména způsobuje kovalentní zesítnění, tak takovýto hydrogel vykazoval až šestkrát nižší pevnost oproti hydrogelu s akrylamidem. Dále vedla přítomnost akrylamidu k tvorbě vodních můstků. S vyšším množstvím akrylamidu rostly mechanické pevnosti, ale jen do určitého limitu. Při překročení tohoto limitu se mechanické vlastnosti drasticky zhoršily. Limit souvisel s tvorbou vodních můstků. Pokud byly v rovnováze akrylamid s polymetakrylátem, docházelo ke smrštění řetězců, a tak byly mechanické vlastnosti nejlepší. Pokud se zvýšilo množství akrylamidu, nadbytečné skupiny způsobovaly bobtnání a tím i zhoršení mechanických vlastností. Podobnost bychom mohli najít v našich modelech pro ternární síť s kovalentním zesítněním 64 CCL (Obr. 20). Pokud nejsou přítomny žádné vodní můstky (binární fyzikálně-kovalentní síť), tak je hustota potenciální energie při deformaci 200% až 1,7krát nižší oproti ternární síti s nábojem $q = -1,0$, kde lze pozorovat již 75 vodních můstků. Tudíž, když se zvyšuje počet vodních můstků (zvyšuje se v modelu náboj na řetězci), tak roste hustota energie při maximální deformaci (200%).

5.6 INTERAKCE VODY A ŘETĚZCE POLYETHYLENGLYKOLU (PEG)

V této kapitole byl zkoumán vliv primární struktury na chování hydrogelů. Komplexní struktura je klíčový faktor pro funkci hydrogelů [24], [25]. Primární struktura makromolekul hydrogelu se skládá z molekul, které tvoří uzly. Vliv těchto uzlů jsou detailně popsány v literatuře. Jejich vliv na interakci s vodou je popsán v předchozích kapitolách.

Jednotlivé uzly jsou spojené pomocí makromolekulárního řetězce PEG. Zdá se, že PEG je specifický polymer, který je důležitý pro funkci hydrogelů.

Reprezentační vzorek hydrogelu je znázorněn na Obr. 23a. Molekuly organické sítě jsou zvýrazněny tučnými liniemi. Síťová struktura obsahuje CH_2 skupiny (modré čáry), kyslíkové atomy (tučné červené čáry) a AA skupiny (žluté čáry). Tenké krátké linie představují molekuly vody (bílé linie patří vodíkovým atomům, červené kyslíkovým atomům). Bylo zjištěno, že molekuly vody jsou náhodně distribuovány okolo gelu a v pórech gelu. Distribuce vody může mít klíčový vliv na mechanické vlastnosti. Detailní distribuce a orientace vody je znázorněna na Obr. 23b. Voda není zabudována do řetězce gelu a je orientována vodíkovými atomy k PEG řetězci.

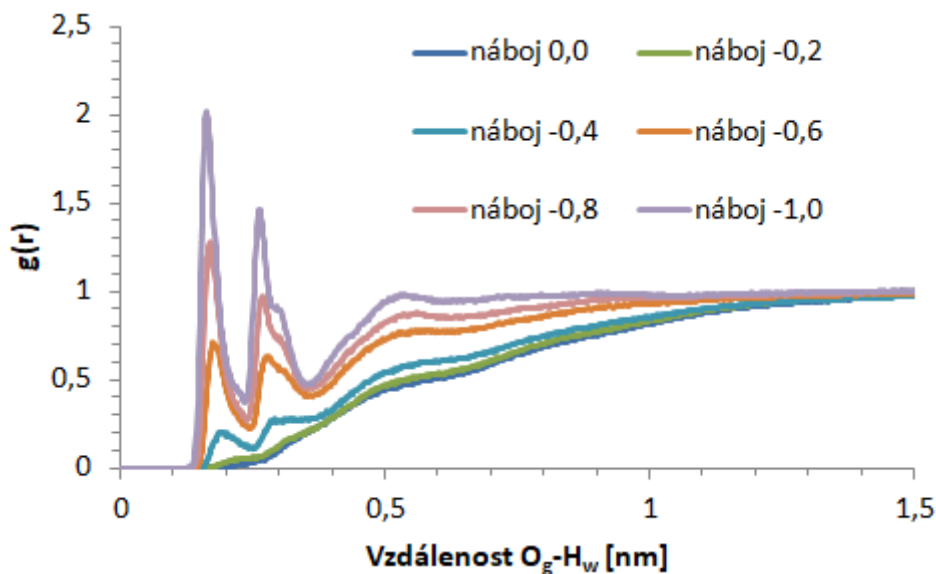


Obr. 23: a) Skutečná reprezentace hydrogelu znázorněná v kubickém simulačním boxu pomocí VMD softwaru^[6]. Molekuly gelu jsou zvýrazněny tučnými plnými čarami. Gel zahrnuje CH_2 skupiny (modré čáry), kyslíky (červené tučné čáry) a AA skupiny (žluté čáry). Tenké krátké linie reprezentují molekuly vody (bílé čáry reprezentují vodíky a červené čáry kyslíky). b) Přibližný detail jednoho řetězce, který ukazuje detailní distribuci a orientaci vody v jeho okolí.

Obr. 23 je pouze ilustrativní. Nelze z něj získat informaci o distribuci vodních molekul kolem makromolekul. To lze poznat pomocí RDF, která umožňuje zjistit lokální koncentraci vzdálenosti mezi atomy nebo molekulami v určité vzdálenosti od zvoleného centrálního atomu. Atom kyslíku v PEG (O_g) byl zvolen jako centrální atom a byl považován za strukturu gelu a pro atomy v molekulách vody (H_w) byla zjišťována lokální koncentrace rozpouštědla

Na Obr. 24 je znázorněna distribuce molekul vod v okolí makromolekul v závislosti na náboji. Pokud je náboj 0,0, není patrný žádný pík. Od vzdálenost 0,2 nm mezi atomy kyslíku v PEG (O_g) a atomy vodíku v molekulách vody (H_w) začíná RDF růst. To odpovídá vzniku relativně pevných vodíkových vazeb, okolo 0,5 nm se objevuje shoulder. Pro náboj $-0,2$ lze pozorovat stejný trend. U náboje $-0,4$ se už objevuje okolo 0,2 nm pík a začíná se rýsovat druhý pík okolo 0,3 nm, navíc zůstává shoulder okolo 0,5 nm. Od náboje $-0,6$ jsou již patrné 2 ostré píky při vzdálenostech 0,2 a 0,3 nm. Z předchozích analýz bylo zjištěno, že od náboje $-0,6$ začínají vznikat „vodní můstky“, proto se domnívám, že první pík souvisí se vznikem relativně pevných vodíkových vazeb, zatímco druhý pík se vznikem „vodních můstků“.

Náboj na řetězci souvisí s vodními můstky. Čím je náboj na řetězci vyšší, tím snáze je molekula vody přitahována k řetězci. Pokud je elektrostatická interakce dostatečně silná, tato molekula vody zůstane „připoutána“ v určité oblasti a dojde k vytvoření „vodního můstku“.



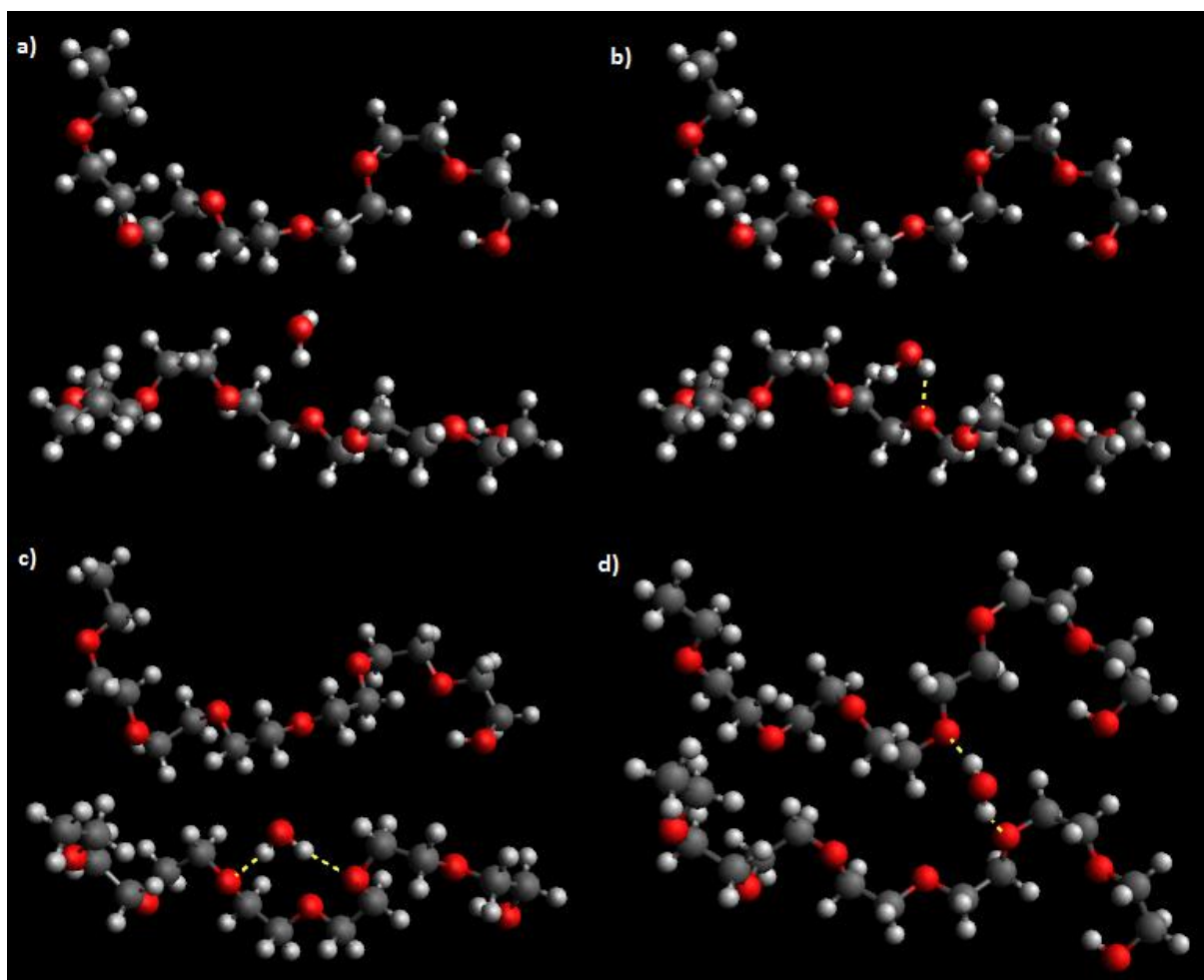
Obr. 24: Analýza distribuce vody v okolí makromolekul v závislosti na náboji

5.6.1 Molekula vody v blízkosti dvou řetězců

Předchozí odstavce vždy popisovaly situaci, kdy molekuly vody byly umístěny přímo v síťové struktuře. Nicméně pro detailnější obraz skutečností je nutné popsat detailní model přímo v segmentu makromolekul.

První simulace se zaměřila na skutečnost, zda je možné pozorovat permanentní vodní můstek mezi molekulami PEG.

V softwaru Avogadro byly provedeny molekulární dynamické simulace molekuly vody v blízkosti dvou řetězců, aby se potvrdila tvorba vodíkových vazeb mezi polymerními řetězci a vodou a tvorba „vodních můstků“. Nejprve byly vytvořeny dvě molekuly polyethylenglykolu a tyto molekuly byly optimalizovány pomocí MMFF94 (Merk Molecular Force Field). Následně byla mezi dva řetězce polyethylenglykolu přidána jedna molekula vody (Obr. 25a). Poté byla zahájena simulace a molekula vody byla přitahována k atomu kyslíku v jedné molekule polyethylenglykolu. Když vodík dosáhl vzdálenosti 2 Å, vytvořila se vodíková vazba (Obr. 25b). Když simulace pokračovala, druhý vodík ve vodě začal přitahovat druhý kyslík v polyethylenglykolu a následně se vytvořila druhá vodíková vazba (Obr. 25c). V tomto rovnovážném stavu byla vzdálenost mezi kyslíky v polyethylenglykolu a vodíky ve vodě přibližně 2 Å. Když byla molekula vody umístěna v blízkosti obou řetězců polyethylenglykolu, byla detekována tvorba vodíkové vazby mezi dvěma řetězci polyethylenglykolu, takže molekula vody může kmitat mezi řetězci polyethylenglykolu a tvorba „vodních můstků“ (Obr. 25d) může být předpokládána. Dále bylo studováno, jak daleko lze lokalizovat molekulu vody, aby přitahovala kyslík v glykolu. Mezní vzdálenost byla nalezena asi 9 Å.



Obr. 25: Molekulární dynamická simulace interakcí vodíkové vazby. a) Nastavení molekuly vody mezi dva PEG řetězce. b) Přitahování vody k PEG řetězci a vznik vodíkové vazby (žlutá čárkovaná linka). c) Přitahování druhého vodíku vody k kyslíku PEGu a vznik druhé vodíkové vazby (žlutá čárkovaná linka). d) Vznik „vodního můstku“ (vodíková vazba mezi dvěma PEG řetězci).

Voda může tvořit „můstky“, které mění strukturu a chování sítě. Molekuly vody fungují jako můstek dvou makromolekul (působí jako dočasné iontové zesíťení), stejně jako chemické zesíťení tvoří přemostění molekul. „Vodní můstek“ lze analyzovat změnou parciálního náboje na řetězci polyethylenglykolu, na druhé straně chemické zesíťení lze analyzovat pomocí hybridních modelů. V obou případech bylo studováno deformační chování. Deformace je doprovázena zvýšením hustoty potenciální energie, která určuje odolnost vzorku vůči vnějšímu zatížení. Pokud se potenciální energie zvyšuje, vzorek se zvětšující se deformací vykazuje napětí a je odolný proti deformaci. Pokud je vzorek obráceně deformován (zpětná deformace), napětí na vzorku se většinou uvolní. Skenování zpětné energie není úplně stejné jako skenování přímé energie. Je to způsobeno dynamickými strukturálními změnami, které jsou přítomny v síti^[13]. Rozdíl mezi přímou a zpětnou deformací je energie, která se během deformačního cyklu ztratí. Hystereze závisí na amplitudě deformačního poměru a náboji na řetězcích.

5.6.2 Molekuly vody v čtyř-řetězcovém modelu

Intramolekulární a intermolekulární vodní můstky z Obr. 25 c, d byly vytvořeny tím, že se záměrně molekuly vody umístily do prostoru mezi makromolekuly. Nicméně pokud se umístily dva řetězce

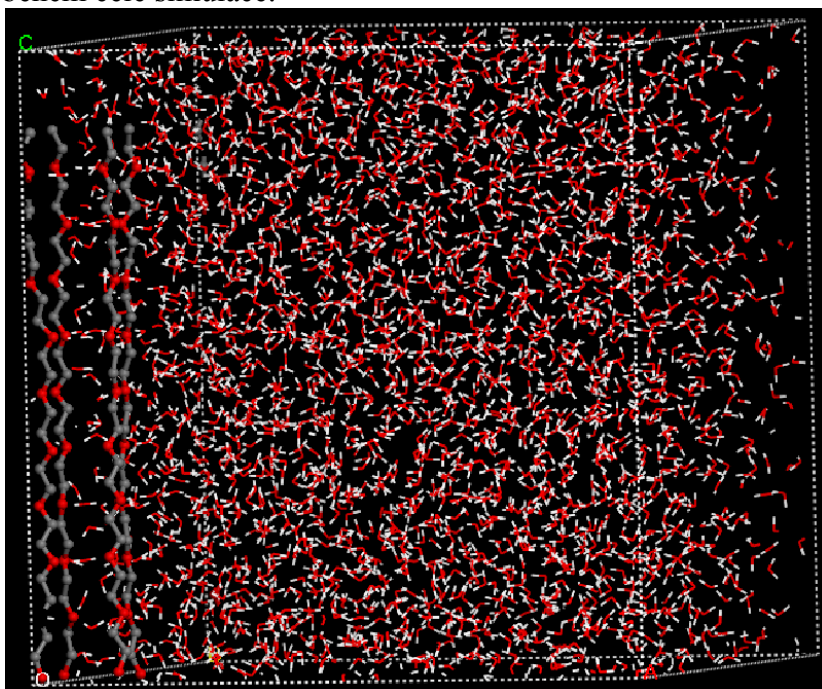
do boxu vody, tyto můstky se samovolně nevytvořily. Vazba molekuly vody a PEG pravděpodobně není tak silná, aby spontánně vznikaly přímé permanentní vodní můstky.

Jak je uvedeno v předchozích kapitolách, můstky mají spíše povahu volných vazeb v prostoru, kde je vyšší pravděpodobnost výskytu vody.

Pokud provedeme simulaci boxu vody, je voda rozmístěna rovnoměrně v celém boxu. Pokud je určitá vymezená část boxu ohraničená řetězcí PEG, lze pozorovat, zda v této ohraničené části bude vyšší koncentrace vody než ve zbytku boxu.

Byly provedeny simulace molekulové dynamiky, aby se posoudil vliv zadržování vody v ohraničeném prostoru, který byl definován jako prostor mezi čtyřmi plně nataženými PEG řetězci. V takové oblasti zůstávají některé molekuly vody zachyceny, zatímco ostatní prochází. Zachycené molekuly vody mohou být považovány za vodní můstky.

Čtyř-řetězcový model byl navržen v Material Studio (Obr. 26). Hydrogel byl zjednodušený na čtyři plně natažené PEG řetězce, které byly umístěny do různě definovaných vzdáleností (3,5 Å, 4,5 Å a 5,5 Å). Náboj kyslíku PEG byl nastaven na 0,0, -0,5 a -1,0, zatímco náboj uhlíku PEG byl poloviční (0; 0,25 a 0,5). Konce PEG řetězců byly zafixovány ve všech případech (aby řetězce zůstaly nataženy během celé simulace). V některých případech byly také zafixovány všechny atomy PEG (model byl nazývaný jako fixovaný). Čili v podstatě byly testovány tři parametry: vzdálenost PEG řetězců, náboj a fixace. Molekuly vody byly distribuovány náhodně po celém boxu. Bylo detekováno množství zadržených vod uvnitř prostoru vymezeném čtyřmi řetězci PEG během celé simulace.

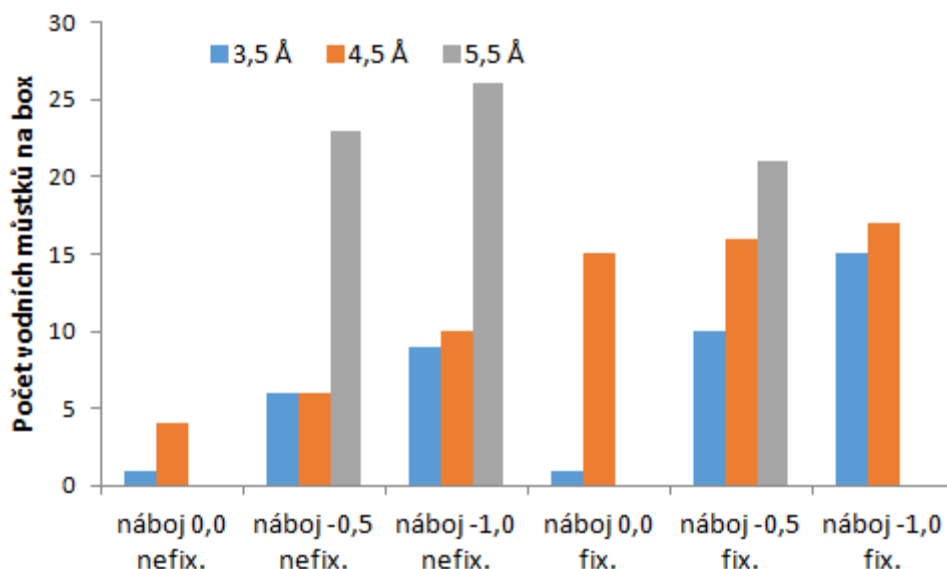


Obr. 26: Čtyř-řetězcový model: čtyři plně natažené PEG řetězce byly umístěny do definovaných vzdáleností mezi sebou (3,5 Å, 4,5 Å a 5,5 Å). Náboj na kyslíku PEG byl nastaven na 0, -0,5 a -1,0, zatímco náboj na uhlíku PEG byl nastaven na 0, 0,25 a 0,5 (vždy polovina náboje kyslíku). PEG konce byly zafixovány ve všech případech. V některých případech byly také zafixovány PEG atomy. Molekuly vody byly distribuovány náhodně v celém simulačním boxu.

Přítomnost vody v ohraničeném prostoru PEG řetězci v simulačním boxu je znázorněn na Obr. 27. Počet molekul vody detekovaných v ohraničené prostoru obecně rostl s rostoucím nábojem na

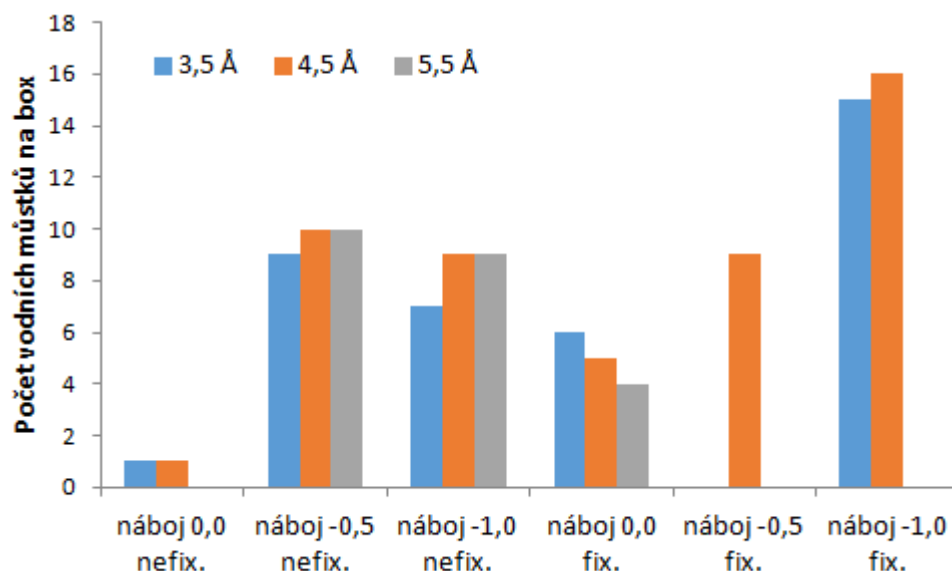
PEG řetězcích (záporný náboj na kyslíku v PEG). Při náboji 0,0 počet detekovaných molekul vod významně rostl při vzdálenosti 4,5 Å a fixovaných řetězcích. Na druhou stranu při náboji -0,5 počet detekovaných molekul vody významně rostl při vzdálenosti PEG řetězců 4,5 Å a fixovaných PEGřetězcích a při vzdálenosti 5,5 Å jak fixovaných, tak nefixovaných PEGřetězcích. Při náboji -1,0 počet detekovaných molekul vody pozoruhodně rostla díky fixaci. Pro vzdálenost 5,5 Å byl při náboji -1,0 a fixaci PEG řetězců vyhodnocen počet molekul vody, ale předpokládá se, že byl dosáhl hodnoty okolo 26 molekul vod. Největší nárůst počtu detekovaných molekul vody byl patrný při vzdálenosti 3,5 Å a fixovaných PEG řetězcích. Fixace hrála také klíčovou roli při nábojích 0,0 a -0,5 pro vzdálenosti řetězců 4,5 Å. Když byly PEG řetězce fixovány, počet detekovaných molekul vod obvykle rostla.

Při náboji 0,0 byl pozorován vysoký počet detekovaných molekul vod při vzdálenosti 4,5 Å a fixovaných PEG řetězcích. Při náboji -0,5 byl pozorován relativně nižší počet detekovaných molekul vod při vzdálenosti 4,5 Å a nefixovaných PEG řetězcích. Při náboji -1,0 byl pozorován vysoký počet detekovaných molekul vod při vzdálenosti 4,5 Å a fixovaných PEG řetězcích. Při vzdálenostech 3,5 Å a 4,5 Å fixace hrála nejvýznamnější roli.



Obr. 27: Vliv náboje řetězců na koncentraci detekovaných molekul vody

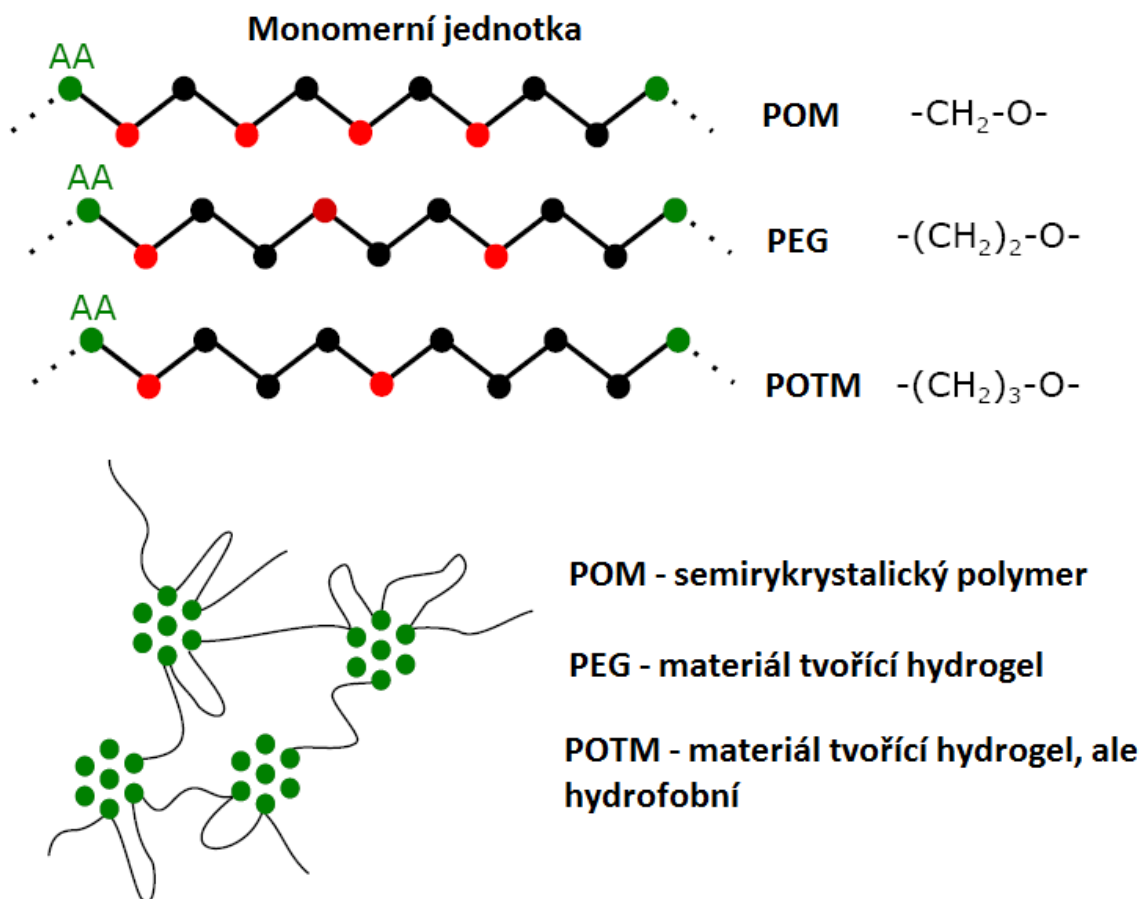
Na Obr. 28 je znázorněn počet zadržených vod v ohraničeném prostoru v závislosti na náboji PEG řetězce. Z počtu přítomných molekul vod byly vybrány pouze ty molekuly vody, které zůstaly celou dobu v ohraničeném prostoru. Počet molekul zadržené vody v ohraničeném prostoru obecně rostl s rostoucím nábojem na PEG řetězcích (záporný náboj na kyslíku v PEG). V ohraničeném prostoru 3,5 Å byla koncentrace takovýchto molekul vody vyšší než ve větších ohraničených prostorech. U náboje -1,0 byl pozorován nejvýznamnější nárůst koncentrace díky fixaci.



Obr. 28: Počet zadržených molekul vod v ohraničeném prostoru v závislosti na náboji PEG řetězce

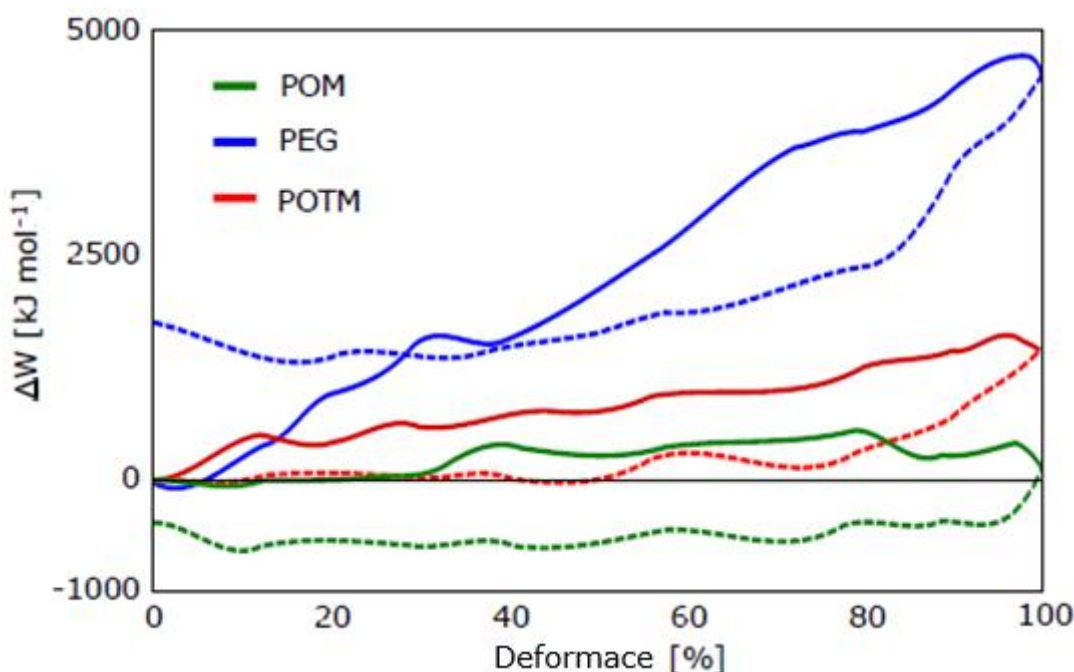
5.7 VLIV PRIMÁRNÍ STRUKTURY

Další kapitola se týká toho, zda je možné zaměnit polyethylenglykol za jiný polymer. Z toho důvodu byly vytvořeny hydrogely, kdy bylo složení primární struktury zaměněno za jiný polymer. Jedinečné chování PEG ve skupině podobných polymerů může být klíčem k pochopení vztahu mezi primární strukturou polymerů a vlastnostmi hydrogelů. Byly použity molekulární modely tří polymerů: polyoxymethylen (POM), polyethylenglykol (PEG) a polyoxytrimethylen (POTM). POM vytváří semikrystalický polymer, na druhé straně PEG a POTM jsou materiály vytvářející hydrogely. PEG je však hydrofilní, zatímco POTM je hydrofobní. Rozdíl v primární struktuře je relativně malý. Běžné polyoxidy obsahují poměr jedné oxyskupiny k methylenovým skupinám od 1: 1 POM, 1: 2 PEG do 1: 3 POTM. Na Obr. 29) je znázorněna jejich struktura.



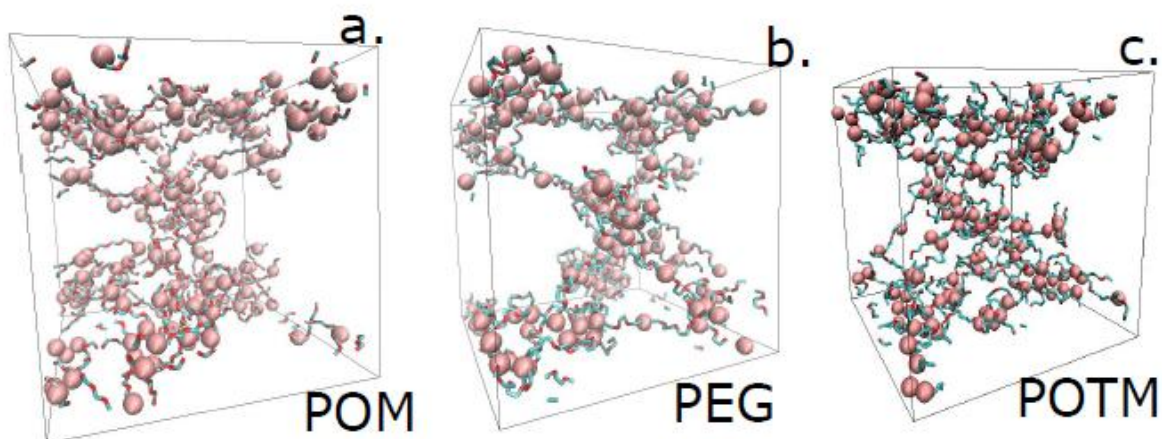
Obr. 29: Struktura zkoumaných polymerů: polyoxymethylen (POM), polyethylenglykol (PEG) a polytrioxymethylen (POTM).

Modelové hydrogely ve všech případech obsahují téměř stejné typy interakcí. Nejsilnější interakcí v hydrogelu je vodíková vazba fyzikálních AA skupin. Takový nejsilnější typ interakce je stejný ve všech modelových polymerech a řídí tvorbu fyzikálních klastrů a micel. Odráží vodíkové vazby interagujících skupin v reálných hydrogelech a určuje hlavní strukturální chování hydrogelů, tj. micelární síť. Podobně všechny vazebné interakce a základní Van der Waalsovy interakce jsou ve všech hydrogelech identické. Všechny materiály jsou stejně solvatovány vodou. Modely se mírně liší v elektrostatických potenciálech kvůli rozdílnému rozdělení parciálního náboje. V takovém případě je intenzita elektrického náboje na kyslíku pro každý model stejná. Aby bylo možné navrhnout elektricky neutrální síť, musí být rozděleny parciální náboje skupiny CH_2 . Rozdíl ve strukturálním chování je v uspořádání atomových skupin a parciálních nábojů podél molekul. Odlišné deformační chování modelů PEG, POM a POTM bylo znázorněno na Obr. 30. Ze všech zkoumaných polymerů ukázal nejvyšší mechanickou odolnost PEG. POM a POTM vykazovaly výrazně nižší tuhost. Deformační odezva byla vypočtena z cyklu přímé a zpětné deformace, aby se pozorovala reverzibilita a hystereze deformace. Všechny materiály vykazovaly hysterezi deformace.



Obr. 30: Deformační chování hydrogelů z různých polymerů: hustota potenciální energie polyethylenglykolu (PEG), polyoxymethyleny (POM) a polyoxytrimethyleny (POTM)

Cílem je najít strukturní faktor, který působí jedinečně v PEG, zatímco ne v POM a POTM. Bylo zjištěno, že makromolekulární řetězec Strukturní rozdíly jsou viditelně již při vizuálním hodnocení konfigurace sítě (Obr. 31). Fyzikální klastry byly na obrázku zvýrazněny jako klastry z fialových koulí. Mohou být viditelné drobné rozdíly. Obecně POM obsahoval menší fyzikální klastry než PEG a POTM. Fyzikální interakce byla spíše homogenní, zatímco v PEG a POTM byla energie klastrů lokalizována ve velkých klastrech. Distribuce klastrů v POTM byla podobná distribuci klastrů v PEG. Nicméně zdá se, že volné řetězce v PEG síti byly uspořádány více než v POTM, kde byly řetězce více orientovány náhodně.



Obr. 31: Snímky struktury hydrogelu v celém boxu. Jednotlivé modely se liší v posloupnosti methylenových a oxyskupin v řetězcích: a) POM, b) PEG, c) POTM (velikost boxu 5 nm)

V jedné z předchozích kapitol (kapitola 5.3) bylo zjištěno, že deformační chování je funkcí hydratace sítě. Je to hlavně díky vodním můstkům, které zvyšují viskoelastickou odezvu materiálu. Vodní můstky jsou molekuly vody sdílené dvěma makromolekulami. Každá molekula vody, která

se účastní můstku, je přítomna alternativně v blízkosti dvou makromolekul. Molekuly vody mezi nimi oscilují (Obr. 32b).

Strukturální faktor byl vyjádřen poměrem číselných hodnot vodních můstků vzhledem k fyzikálním zesíťením (*wpc*). *Wpc* ukazuje počet vodních můstků k počtu fyzikálních klastrů (nebo micel), kde klastr je jádrem micely. V simulačním boxu je přibližně 20 ± 1 klastr. Hodnota *wpc* byla vypočtena pro POM, PEG a POTM (Obr. 32). Počet vodních můstků byl opět nejvyšší v případě PEG. Tedy i v tomto případě primární struktura ovlivňuje hydrataci řetězců. Nicméně se nejedná o hlavní důvod pro tak rozdílnou mechanickou odezvu z Obr. 30.



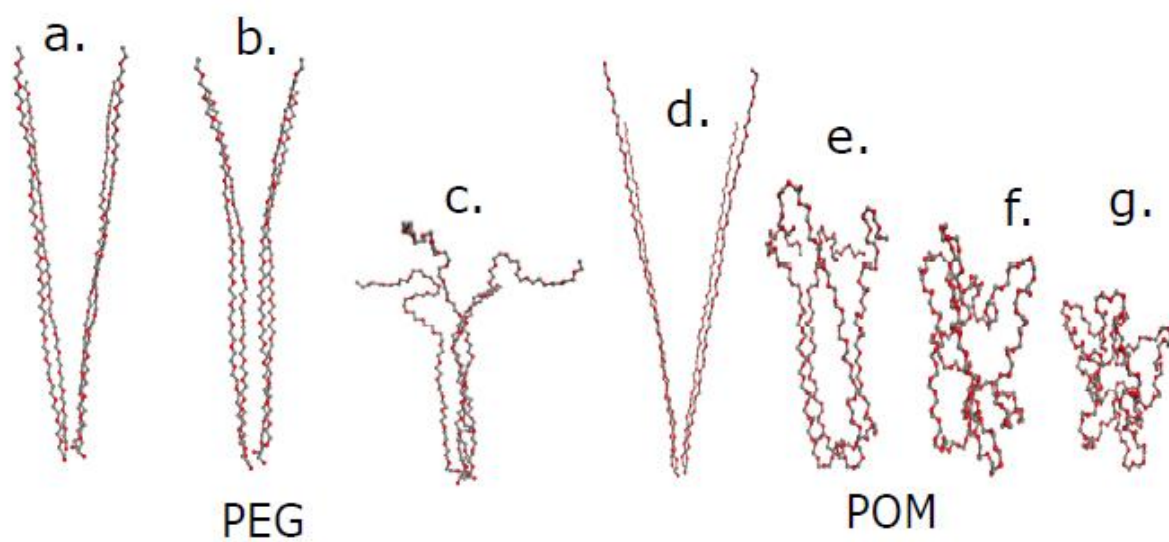
Obr. 32: Solvatace hydrogelů: a) Koncentrace vodních můstků v makromolekulární síti pro POM, PEG a POTM. b) Schématický popis vodního můstku

Tou další je vytváření uspořádaných struktur, které pak mohou mít výraznější odezvu než náhodný shluk řetězců.

Vytváření uspořádaných struktur bylo zkoumáno opět čtyř-řetězcovým modelem (na Obr. 33). Na rozdíl od předchozího případu model neobsahoval vodu a řetězce nebyly orientovány paralelně, ale v určitém úhlu.

Obrázek popisuje narovnání jednoho svazku čtyř řetězců. Potom uvolnění narovnaného svazku tvoří vlákno. Je pozorováno vždy v případě svazku PEG řetězců Obr. 33a.

Tento model je variabilní a můžeme zkoumat vliv primární struktury. Čtyři řetězce PEG byly nahrazeny poly-oxymethylenem Obr. 33d. Řetěz tvoří fibrilární strukturu. Transformuje se z roztaženého řetězce přímo do složené struktury. Stejně tak polyoxytrimethylen a polytetrahydrofuran nejsou schopny tvořit fibrily.



Obr. 33: Čtyř-řetězcový model

6 ZÁVĚR

Tato práce zkoumá roli rozpouštědla při deformačním chování hydrogelů pomocí molekulárně dynamických simulací. Vlastnosti hydrogelů mohou být kontrolovány jednoduchým způsobem: změnou pH, stupně bobtnání, koncentrace soli nebo teplotou. Jedním ze strukturních faktorů je solvatace řetězců, tj. schopnost makromolekulárních řetězců absorbovat vodu nebo jiná rozpouštědla. Deformační vlastnosti každého gelu závisí na přítomnosti nebo absenci interagujících skupin, které fungují jako síťové uzly a jejich distribuci v rámci makromolekulární sítě.

Pokud se vztah mezi strukturou a deformačními vlastnostmi zkoumá pomocí experimentálních studií, nelze snadno odlišit vliv solvatace od ostatních účinků. Se solvatací se často mění i acidobazická rovnováha, která má vliv na fyzikální zesílení.

Naše modely byly zaměřeny na vliv molekul rozpouštědla na mechanické chování řetězců. Byly zkoumány tři běžné typy uzlů: fyzikální (tvorba micel – klastrů), kovalentní (chemické) a iontové. Výhodou tohoto modelu je, že můžeme nezávisle regulovat koncentraci každého typu jednotlivě. Největší pozornost byla věnována právě iontovým zesílením. Práce byla zahájena studiem jednoduchých makromolekulárních sítí, poté se přikročilo ke kombinovaným sítím se dvěma typy uzlů a ternárním sítím obsahující všechny typy uzlů.

U jednotlivých jednoduchých sítí a kombinovaných fyzikálně-kovalentních sítí bylo ověřeno chování. U všech binárních sítí byla pozorována určitá synergie. Hybridní síť má vyšší tuhost než součet příspěvků jednotlivých sítí. V iontově-fyzikálním modelu záleželo na poměru mezi vodními můstky a fyzikálními uzly (micelami). V iontově-kovalentních sítích se může projevit vliv „vodních můstků“, pokud je síť málo kovalentně zesíťovaná. V ternárních sítích s kovalentní interakcí 16 CCL na box vedl růst náboje k významnému zvyšování viskoelastického charakteru sítě. Zvyšování náboje v sítích s kovalentní interakcí 32CCL na box obecně vede k významnému zvyšování tuhosti sítě a k mírnému zvýšení viskoelastického charakteru sítě. Naopak zvyšování náboje v sítích s kovalentní interakcí 64 CCL na box vedlo k významnému zvyšování tuhosti sítě. Počet „vodních můstků“ zásadně ovlivňovala fixace řetězců. Když je řetězec PEG nahrazen hydrofobním polyoxymethylenem (POM) nebo polyoxytrimethylenem (POTM), jejich mechanické chování se liší, jak v modelu, tak ve skutečných materiálech.

Pokud fyzikálně-kovalentní síť obsahuje dostatečné množství chemických zesílení (64 CCL na box), lze odezvu sítě považovat za elastickou. Analogicky pokud je přítomno dostatečné množství vodních můstků (79 vodních můstků na box), dojde k ovlivnění deformačního chování, které pak vykazuje viskoelastický charakter. Deformační odezva kombinované iontově-kovalentní sítě je výsledkem kompetitivního chování vodního můstku a kovalentní vazby. Kovalentní vazba podporuje elastickou deformaci, zatímco iontový vodní můstek způsobuje viskoelastické chování. Vliv „vodních můstků“ se může naplno projevit, pokud je síť málo kovalentně zesíťovaná. Z ternárního modelu je zřejmé, jaký posun vlastností lze očekávat, pokud přidáme určitý strukturní element. Lze takto vytvořit síť, která bude mít požadované viskoelastické vlastnosti a tuhost. Kovalentní síťování v ternárním modelu mělo za následek snižování počtu vodních můstků, což je v souladu s faktem, že kovalentní síťování obecně zvyšuje elastické chování a naopak potlačuje efekt vodních můstků (viskoelastické chování). Pokud tedy při nižších nábojích je poměr vodních

můstků na jeden CCL blízky 1, tak vodní můstky silně ovlivňují deformační chování sítě, tj. způsobují viskoelastické chování. Podobnost primární struktury a rozdíl v chování nám umožňují objevovat hlavní faktor, který hraje roli v deformační reakci, solvataci a strukturním uspořádání. Uspořádání, tuhost a solvatace mají vzájemné vztahy a všechny vlastnosti se vztahují k primární struktuře.

Zkoumání chování vody v hydrogelech nabývá v posledních letech na významu. V současné době je aktuálním problémem sucho a hydrogely jsou jednou z možností, jak zvýšit retenci vody v půdě. Jsou levné a v synergii s půdní organickou hmotou mohou vytvořit účinný prostředek k tomu, že voda v půdě zůstane po delší dobu. K tomu je nutné poznat chování vodních můstků. Tyto strukturní klastry molekul vody byly pozorovány pouze nepřímo pomocí různých experimentálních studií. Tato práce nabízí detailní strukturní analýzu, jak vznikají a jak je možné je v materiálu udržet. Pochopení role vody v hydrogelu nabízí účinný nástroj pro navrhování nových houževnatých hydrogelů.

7 CITACE

- [1] Dassault Systèmes BIOVIA, [BIOVIA Materials Studio], [Version 5.1], San Diego: Dassault Systèmes, [2007].
- [2] Dassault Systèmes BIOVIA, [BIOVIA Materials Studio Compass], [Version], San Diego: Dassault Systèmes, [2007].
- [3] Zidek, J., Milchev, A., Vilgis, T. A.: Dynamic behavior of acrylic acid clusters as quasi-mobile nodes in a model of hydrogel network. *Journal of Chemical Physics*. 2012, roč. 137, str. 244908-.
- [4] Hess, B., Kutzner, C., Spoel, D. van der, Lindahl, E.: GROMACS 4: Algorithms for Highly Efficient, Load-Balanced, and Scalable Molecular Simulation. *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2008, roč. 4, str. 435-447.
- [5] Bussi, G., Donadio D., Parrinello, M.: Canonical sampling through velocity rescaling. *Journal of Chemical Physics*. 2007, roč. 126, str. 014101-.
- [6] Humphrey, W., Dalke, A., Schulten, K.: VMD: Visual Molecular Dynamics. *Journal of Molecular Graphics*. 1996, roč. 14, str. 33-38.
- [7] Prusova, A., Conte, P., Kucerik, J., Alonzo, G.: Dynamics of hyaluronan aqueous solutions as assessed by fast field cycling NMR relaxometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2010, roč. 397, str. 3023-3028.
- [8] Jang, S. S., Goddard W. A. III, Kalani, M. Y. S.: Mechanical and Transport Properties of the Poly(ethylene oxide)-Poly(acrylic acid) Double Network Hydrogel from Molecular Dynamic Simulations. *Journal of Physical Chemistry B*. 2007, roč. 111, str. 1729-1737.
- [9] Zidek, J., Milchev, A., Jancar, J., Vilgis, T. A.: Deformation-induced damage and recovery in model hydrogels – A molecular dynamics simulation. *Journal of Mechanics and Physics of Solids*. 2016, roč. 94, str. 372-387.
- [10] Ondruch, P., Kucerik, J., Steinmetz, Z., Schaumann, G. E.: Influence of Organic Chemicals on Water Molecule Bridges in Soil Organic Matter of a Sapric Histosol. *Journal of Physical Chemistry A*. 2017, roč. 121, str. 2367-2376.
- [11] Gunko, V. M., Savina, I. N., Mikhlovsky, S. V.: Properties of Water Bound in Hydrogels. *Gels*. 2017, roč. 3, str. 3040037.
- [12] Hao, J., Weiss, R. A.: Mechanical Behavior of Hybrid Hydrogels Composed of a Physical and Chemical Network. *Polymer*. 2013, roč. 54, str. 2174-2182.
- [13] Zidek, J., Jancar, J., Milchev, A., Vilgis, T. A.: Mechanical Response of Hybrid Cross-Linked Networks to Uniaxial Deformation: A Molecular Dynamics Model. *Macromolecules*. 2014, roč. 47, str. 8795-8807.
- [14] Gökçeören, A. T., Şenkal, B. F., Erbil C.: Effect of crosslinker structure and crosslinker/monomer ratio on network parameters and thermodynamic properties of Poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels. *Journal of Polymer Research*. 2014, roč. 21, str. 1.
- [15] Ray, S. S., Rajamohanan, P. R., Badiger, M. V., Devotta, I., Ganapathy, S., Mashelkar, R. A.: Self-diffusion of water in thermoreversible gels near volume transition: Model development and PFG NMR investigation. *Chemical Engineering Science*. 1998, roč. 53, str. 869-877.
- [16] Rammensee, S., Huemmerich, D., Hermanson, K. D., Scheibel, T., Bausch, A. R.: Rheological characterization of hydrogels formed by recombinantly produced spider silk. *Applied Physics A*. 2006, roč. 82, str. 261-264.

- [17] Wen, Q., Basu, A., Winer, J. P., Yodh, A., Janmey, P. A.: Local and global deformations in a strain-stiffening fibrin gel. *New Journal of Physics*. 2007, roč. 9, str. 428.
- [18] Van Hove, A. H., Wilson, B. D., Benoit, D. S. W.: Microwave-assisted Functionalization of Poly(ethylene glycol) and On-resin Peptides for Use in Chain Polymerizations and Hydrogel Formation. *Journal of Visualized Experiments*. 2013, roč. 80, e50890.
- [19] Zhang, X. N., Wang, Y. J., Sun, S., Hou, L., Wu, P., Wu, Z. L., Zheng, Q.: A tough and Stiff Hydrogel with Tunable Water Content and Mechanical Properties Based on the Synergistic Effect of Hydrogen Bonding and Hydrophobic Interaction. *Macromolecules*. 2018, roč. 51, str. 8136-8146.
- [20] Yang, C. H., Wang, M., X., Haider, H., Yang, J. H., Sun, J.-Y., Chen, Y. M., Zhou J., Suo, Z.: Strengthening Alginate/Polyacrylamide Hydrogels Using Various Multivalent Cations. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2013, roč. 5, str. 10418-10422.
- [21] Zidek, J., Kulovana, E., Jancar, J.: The Effect of Network Solvation on the Viscoelastic Response of Polymer Hydrogels. *Polymers*. 2017, roč. 9, str. 379.
- [22] Li, X., Shu, M., Li, H., Gao, X., Long, S., Hu, T., Wu, C.: Strong, tough and mechanically self-recoverable poly(vinyl alcohol)/alginate dual-physical double-network hydrogels with large cross-link density contrast. *RSC Adv*. 2018, roč. 8, str. 16674-16689.
- [23] Zhao, Y., Xia B. H., Wang L., Meng, D. N., Liu, Y., Zhou, J. W., Lian, H. Q., Zu, L., Cui, X. G., Liang, Y. R., Zhu, M. F.: Tough and Tear-Resistant Double-Network Hydrogels Based on a Facile Strategy: Micellar Polymerization Followed by Solution Polymerization. *Macromol. Mater. Eng*. 2018, roč. 303, str. 1700527
- [24] Pal, V. K., Jain, R., Roy, S.: Tuning the Supramolecular Structure and Function of Collagen Mimetic Ionic Complementary Peptides via Electrostatic Interactions. *Langmuir*. 2020, roč. 36, str. 1003-1013.
- [25] Wu, B., Jian, Y., Le, X., Lin, H., Wei, S., Lu, W., Zhang, J., Zhang, A., Huang, C.-F., Chen, T.: Supramolecular Fabrication of Complex 3D Hollow Polymeric Hydrogels with Shape and Function Diversity. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019, roč. 11, str. 48564-48573.

8 PUBLIKAČNÍ AKTIVITA

KULOVANÁ, E., ČERNÝ, M., ONDRAČKA, T., KOIŠ, J., KRESA, J., JOHN, J., JANČÁŘ, J.: The utilization of plastic residues from separation for polymer concrete preparation. [Využití výmětu při výrobě polymerbetonu] *WASTE FORUM*, 2019, roč. 2019, str. 116-122. ISSN: 1804-0195.

KULOVANÁ, E., ČERNÝ, M., KOIŠ, J., KRESA, J., JOHN, J., JANČÁŘ, J.: The influence of PET pollution on thermal boundary conditions in polymer concrete production. [Vliv znečištění PET na teplotní okrajové podmínky při výrobě polymerbetonu] *WASTE FORUM*, 2018, roč. 2018, str. 525-532. ISSN: 1804-0195.

KULOVANÁ, E., ČERNÝ, M., ČERMÁK, J., JOHN, J., JANČÁŘ, J.: *Recycling potential of sorted polymer waste for the production of polymer concrete*. QUAERE 2018: Proceedings of the International Scientific Conference for Ph.D. students and assistants. Hradec Králové: Magnanimitas, 2018, roč. 8, str. 536-542. ISBN 978-80-87952-26-9.

ŽÍDEK, J., KULOVANÁ, E., JANČÁŘ, J.: The effect of network solvation on the viscoelastic response of polymer hydrogels, *Polymers*, 2017, roč. 9, pp. 1-22. ISSN: 2073-4360..

ŽÍDEK, J., KULOVANÁ, E., JANČÁŘ, J.: *Role of solvation in viscoelastic properties of hydrogel networks*. Book of abstracts: Creating Life In 3d "Frontiers In Material And Life Sciences, Brno, 2015, pp. 182.

KULOVANÁ, E.; ŽÍDEK, J. *Effect of Solvent in the Deformation Behavior of Hydrogels*. Studentská odborná konference Chemie je život 2017, Sborník abstraktů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. s. 85-85. ISBN: 978-80-214-5488- 0.

ŽÍDEK, J., KULOVANÁ, E., JANČÁŘ, J.: *Role of solvation in viscoelastic properties of hydrogel networks*. Book of abstracts: Creating Life In 3d "Frontiers In Material And Life Sciences, Brno, 2015, str. 182.

KULOVANÁ, E.; RICHTERA, L.; GRŮZA, J.; JANČÁŘ, J. Prediction of the Structure and Properties of (Un)saturated N- heterocyclic Carbenes. In *Studentská konference Chemie je život*. Brno: VUT v Brně, Fakulta chemická, 2012. s. 72-77. ISBN: 978-80-214-4644- 1.

KULOVANÁ, E.; RICHTERA, L.; HERMANOVÁ, S.; JANČÁŘ, J. *Hydrolysis of (un)saturated N- heterocyclic carbenes*. Chemické listy. Praha: Česká společnost chemická, 2011. s. s948 (s949 s.)ISSN: 0009- 2770

RICHTERA, L.; KULOVANÁ, E.; TOUŽÍN, J. *Donor- Acceptor Complexes of Tetrahydrofuran with Sulfur Trioxide and Selenium Trioxide*. Chemické listy. Praha: Česká společnost chemická, 2011. s. s941 (s942 s.)ISSN: 0009- 2770.

KULOVANÁ, E.; RICHTERA, L.; HERMANOVÁ, S.; JANČÁŘ, J. *Molecular modelling - structure and properties of (un)saturated N- heterocyclic carbenes*. Chemické listy. Praha: Česká společnost chemická, 2011. s. s919 (s920 s.)ISSN: 0009- 2770.