

VLIV PARAMETRŮ LYOFILIZACE NA VLASTNOSTI RESORCINOL-FORMALDEHYDOVÝCH KRYOGELŮ

Bandevská Veronika

Ostravská univerzita v Ostravě, Přírodovědecká fakulta, Katedra chemie,

R11382@student.osu.cz

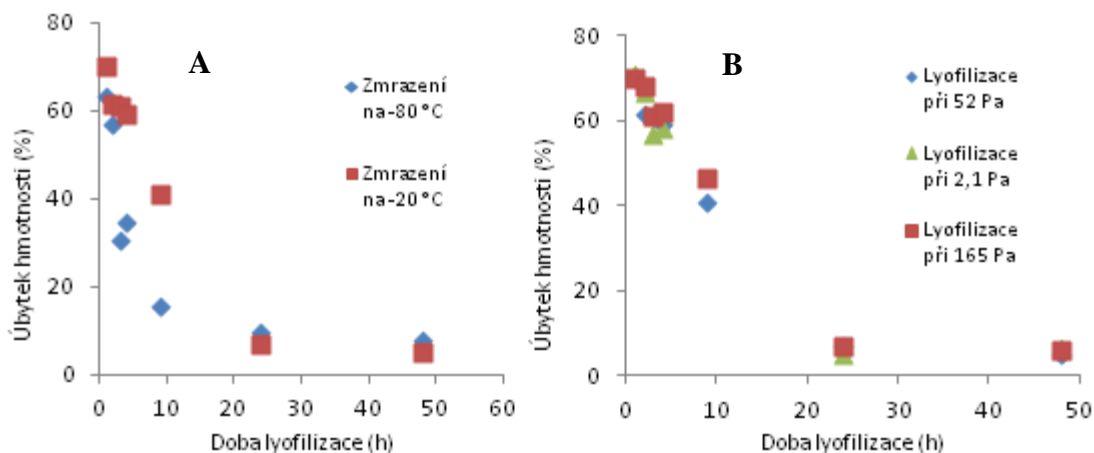
Abstrakt

Resorcinol-formaldehydové kryogely jsou porézní materiály s velkým povrchem [1]. Důležitým krokem při jejich přípravě je sušení organických gelů, které se provádí pomocí lyofilizace. Lyofilizace je proces založený na sublimaci zmrzlého rozpouštědla ze vzorku za nízké teploty a tlaku. Tato metoda je vhodná pro zachování struktury materiálu [2]. Cílem této práce bylo sledovat obsah rozpouštědla v kryogelu v závislosti na typu zmrazení, a zda se vlhkost v kryogelu mění při použití různých parametrů lyofilizace jako je tlak a doba lyofilizace.

Organické gely byly připraveny syntézou resorcinolu a formaldehydu katalyzovanou 3,6 % kyselinou chlorovodíkovou. Po zgelovatění byly gely zmrazeny a následně podrobeny lyofilizaci. Zbytková vlhkost v kryogelech byla stanovena termogravimetricky v proudu dusíku (100 ml/min), přičemž chyba měření se pohybovala okolo 0,43%.

Prvním sledovaným faktorem byl způsob zmrazení vzorků před lyofilizací. Použity byly 2 druhy mrazicích regálů s teplotami $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Třetím druhem předúpravy bylo zmrazení kapalným dusíkem na teplotu blízkou $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Vzorky byly následně lyofilizovány při 52 Pa po dobu 24 hodin. Zbytková vlhkost ve všech 3 typech kryogelu se pohybovala mezi 6 a 7 %.

Sledována byla také kinetika lyofilizace. Pro přiblížení průběhu sublimace rozpouštědla z materiálu byly vytvořeny časové řady v rozmezí 1, 2, 3, 4, 9, 24 a 48 h.



Obrázek 1. Vliv způsobu zmrazení (A) a vliv tlaku (B) na kinetiku lyofilizace

Z grafu lze vidět, že obsah vody ve vzorcích s časem klesá. Rychlost sublimace závisí na velikosti povrchu. Z kryogelů zmrazených na $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ sublimuje rozpouštědlo rychleji, protože čím je použita nižší teplota při zmrazení, tím vznikají v materiálu menší krystaly vody a povrch je tudíž větší, než u vzorků zmrazených na $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Obrázek 1. A). Po 24 hodinách lyofilizace je obsah rozpouštědla při obou typech zmrazení pod 10 % a již se dále výrazně nemění.

V rámci časových řad byl také porovnán vliv změny tlaku při lyofilizaci na zbytkovou vlhkost (Obrázek 1. B). Zvoleny byly 3 hodnoty tlaku, 2,1 Pa, 52 Pa a 165 Pa. Při těchto podmínkách byly vzorky opět lyofilizovány po dobu 1, 2, 3, 4, 9, 24 a 48 h.

Při porovnání těchto tří křivek lze usoudit, že změna tlaku nemá na obsah rozpouštědla v kryogelu velký vliv. Z rovnice $\frac{dm}{dt} = \frac{P_0 - P_C}{R_P + R_S}$ [3] vyplývá, že čím nižší je tlak při lyofilizaci, tím je rychlost sublimace větší. Tato úvaha byla potvrzena na základě porovnání směrnic přímek sestavených z prvních pěti bodů každého typu kryogelu. Absolutní hodnota směrnice přímky náležící kryogelům lyofilizovaným při 2,1 Pa byla nejvyšší, tudíž sublimace za tohoto tlaku probíhala nejrychleji. Po 24 hodinách lyofilizace za libovolného tlaku je ovšem zbytková vlhkost v rozmezí 5 – 7 % a je dále téměř konstantní.

Na základě provedených experimentů lze usoudit, že různě zvolená předúprava nemá výrazný vliv na zbytkovou vlhkost v kryogelech a po 24 hodinách při různém tlaku lyofilizace obsahují kryogely přibližně stejný obsah rozpouštědla. Proto delší doba lyofilizace není potřebná. V prvních devíti hodinách může být ale rychlost sublimace pozitivně ovlivněna buď zmrazením vzorku na -80 °C, nebo použitím tlaku při lyofilizaci 2,1 Pa.

Klíčová slova: kryogel; lyofilizace

Poděkování

Děkuji doc. RNDr. Václavu Slovákovi, Ph.D. za cenné rady, připomínky a čas, který mi věnoval při vedení mé bakalářské práce.

Literatura

- [1.] REUB, M.; RATKE, L. *Subcritically dried RF-aerogels catalysed by hydrochloric acid*. J. Sol-Gel Sci. Technol., 2008, roč. 47, s. 74–80.
- [2.] REY, L.; et al. *Freezing and Freeze-drying*. Proc. R. Soc. London, Ser. B, 1975, roč. 191, č. 1102, s. 9–19.
- [3.] KASPER, J. Ch.; FRIESS, W. *The freezing step in lyophilization: Physico-chemical fundamentals, freezing methods and consequences on process performance and quality attributes of biopharmaceuticals*. Eur. J. Pharm. Biopharm., 2011, roč. 78, s. 248–263.