

Možnosti přípravy antibakteriálního polystyrenu pomocí plniv

Bc. Pavel Kaňa

Diplomová práce
2010



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2009/2010

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Pavel KAŇA**

Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Inženýrství polymerů**

Téma práce: **Možnosti přípravy antibakteriálního polystyrenu pomocí plniv**

Zásady pro vypracování:

Vypracujte literární rešerši na dané téma založenou na zdrojích v impaktovaných zahraničních časopisech. Po dohodě s vedoucím práce připravte vzorky se složením vycházejícím z výsledků rešerše a proveďte potřebná hodnocení různých typů mechanických vlastností, antibakteriálních vlastností a popř. hodnocení struktury. Získané výsledky uveďte v diskuzi a zhodnoťte.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

[1] Appendini, P., Hotchkiss, J.H. Review of antimicrobial food packaging, *Obnov. Food Sci. Emerg. Technik.*, 2002, vol. 3, p. 113-126

[2] Mleziva, J., Šňupárek, J.: *Polymery – výroba, struktura, vlastnosti, použití*, 2.vyd., nakladatelství Sobotáles 2000, 333s., ISBN: 80-85920-72-7

Dále impaktované časopisy, popřípadě dle doporučení vedoucího práce

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Dagmar Měřínská, Ph.D.

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce:

15. února 2010

Termín odevzdání diplomové práce:

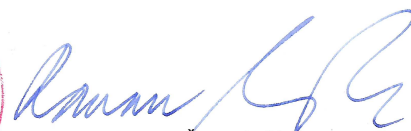
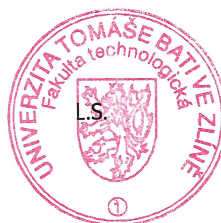
14. května 2010

Ve Zlíně dne 15. února 2010



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.

děkan



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.

ředitel ústavu

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá především antibakteriálními vlastnostmi nanokompozitů. Hlavním plnivem je v tomto směru IRGAGUARD[®] B 5000, matricí PS a HIPS. Pro srovnání především mechanických vlastností a propustnosti pro plyny byly použity nanoplňiva NANOFIL[®] 5 a CLOISITE[®] Na⁺. Vlastnosti nanokompozitu byly podrobeny analýze RTG, XFS, LM, testu bariérových vlastností a odrazové pružnosti. Testována byla také protimikrobní odolnost na Gram - pozitivních, Gram - negativních bakteriích a kvasinkách.

Klíčová slova:

IRGAGUARD[®] B 5000, PS, HIPS, antibakteriální

ABSTRACT

This Diploma thesis deals with antibacterial properties of nanocomposites. Head-filler it is IRGAGUARD[®] B 5000 and the matrix is PS and HIPS. For comparison, in mechanical properties and permeability of gases were used nanofillers NANOFIL[®] 5 and CLOISITE[®] Na⁺. Properties of nanocomposites were analyzed by XRD, XFS, LM, test barrier properties and resilience. Was also tested antibacterial properties with Gram - positive and Gram - negative bacteria and yeast.

Keywords:

IRGAGUARD[®] B 5000, PS, HIPS, antibacterial

Poděkování:

- Děkuji rodině a přátelům za podporu při studiu.
- Vedoucí diplomové práce Ing. Dagmar Měřínské, PhD., za vedení při praktické i teoretické části této práce.
- Ing. Zuzaně Dujkové za všeobecnou nápomocnost při praktické části.
- Docentu RNDr. Janu Růžičkovi, Ph.D. za zasvěcení do záležitosti antibakteriálních testů a laborantce Lence Machálkové za pomoc při jejich realizaci.
- Doktoru Ing. Vratislavu Bednaříkovi, Ph.D., za provedení analýzy XRF a osvětlení jejího principu.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně

.....

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

OBSAH

ÚVOD.....	11
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 POLYSTYREN A STYRENOVÉ KOPOLYMERY	13
1.1 STANDARDNÍ POLYSTYREN	13
1.1.1 Monomer	13
1.1.1.1 Syntéza ethylbenzenu	14
1.1.1.2 Konverze ethylbenzenu na styren	14
1.1.2 Polymerace	15
1.1.2.1 Blokovaná	15
1.1.2.2 Suspenzní	16
1.1.2.3 Emulsní	16
1.1.3 Struktura	17
1.1.4 Vlastnosti	18
1.2 HOUŽEVNATÝ POLYSTYREN	19
1.3 KOPOLYMER STYREN-AKRYLONITRIL	20
1.4 KOPOLYMER AKRYLONITRIL-BUTADIEN-STYREN	20
2 PLNIVO	21
2.1 STŘÍBRO	21
2.1.1 Oligodynamický efekt	21
2.1.2 Stříbro ve formě iontů	21
2.1.3 Koloidní stříbro	21
2.1.4 Působení stříbra na živé organismy	22
2.2 OXID ZINEČNATÝ	23
2.3 JÍLOVÉ MATERIÁLY	23
2.3.1 Interakce jílového nanoplniva a polymerní matrice	24
2.3.2 Příprava jílových nanokompozitů	24
2.3.3 Monmorillonit	25
3 MIKROORGANISMY	26
3.1 BAKTERIE	26
3.1.1 Gramovo barvení	26
3.1.2 <i>Staphylococcus aureus</i>	27
3.1.3 <i>Escherichia coli</i>	28
3.2 KVASINKY	28
3.2.1 <i>Candida parapsilosis</i>	28
4 CHARAKTERIZACE MATERIÁLŮ	29
4.1 MECHANICKÉ ZKOUŠKY	29
4.1.1 Odrazová pružnost	29
4.1.1.1 Metoda Schob	29

4.2	RENTGENOVÁ DIFRAKCE (XRD)	30
4.3	RENTGENOVÁ FLUORESCENČNÍ SPEKTROSKOPIE (XRF)	31
4.4	SVĚTELNÁ MIKROSKOPIE.....	31
4.5	TEST PROTIMIKROBNÍ ÚČINNOSTI	32
4.5.1	Příprava živných půd.....	32
4.5.2	Očkování živných půd.....	32
4.5.3	Inkubace (kultivace) živných půd	32
II	PRAKTICKÁ ČÁST	33
5	MATERIÁLY, METODIKA A INSTRUMENTACE	34
5.1	POUŽITÉ MATERIÁLY	34
5.1.1	KRASTEN 552 M.....	34
5.1.2	KRASTEN 154	34
5.1.3	IRGAGUARD [®] B 5000	34
5.1.4	CLOISITE [®] Na ⁺	34
5.1.5	NANOFIL [®] 5	34
5.1.6	CLOISITE [®] Na ⁺ + AgNO ₃	35
5.2	PŘÍPRAVA VZORKŮ	35
5.2.1	Míchání	35
5.2.2	Lisování.....	36
5.3	ODRAZOVÁ PRUŽNOST	37
5.4	RENTGENOVÁ DIFRAKČNÍ ANALÝZA (XRD).....	37
5.5	RENTGENOVÁ FLUORESCENČNÍ SPEKTROSKOPIE (XRF)	37
5.6	OPTICKÁ MIKROSKOPIE	38
5.7	PROPUSTNOST PRO PLYNY	39
5.8	TESTOVÁNÍ PROTIMIKROBNÍ ÚČINNOSTI	39
5.8.1	Použité organismy	39
5.8.2	Použitá agarová media	39
5.8.3	Postup testů	40
6	DISKUZE A VÝSLEDKY	42
6.1	ODRAZOVÁ PRUŽNOST	42
6.2	RENTGENOVÁ DIFRAKČNÍ ANALÝZA (XRD).....	44
6.3	RENTGENOVÁ FLUORESCENČNÍ SPEKTROSKOPIE (XRF)	50
6.4	OPTICKÁ MIKROSKOPIE	52
6.5	PROPUSTNOST PRO PLYNY	54
6.6	PROTIMIKROBNÍ TESTY	55
7	ZÁVĚR.....	59
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	60
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	64
	SEZNAM OBRÁZKŮ	65

SEZNAM TABULEK.....	67
SEZNAM PŘÍLOH.....	68

ÚVOD

Při studiu živé hmoty se nelze neseťkat s vysokomolekulárními látkami tzv. přírodními polymery. U živočichů jsou to např.: nukleové kyseliny a proteiny, u rostlin polysacharidy. Jsou to látky vystavěné z většího počtu nízkomolekulárních složek, buď stejné, nebo různé struktury. Počátkem dvacátého století se začíná rodit nový, dnes už vědní obor makromolekulární chemie, zahrnující nejen studium struktury a vlastností přírodních polymerů ale také možnosti přípravy syntetických, které se v přírodě běžně nevyskytují. Základní stavební kameny těchto nových polymerů jsou získávány především z petrochemického průmyslu.

Obliba syntetických polymerů je obecně dána především poměrem jejich ceny k jejich příznivým mechanickým a fyzikálně-chemickým vlastnostem. V posledních letech prudce vzrůstá světová produkce komerčně užívaných, tzv. standardních polymerů (např.: PE, PS, PVC) oproti speciálním, popř. konstrukčním. Prioritní je zabezpečit dobré mechanické a vzhledové vlastnosti, včetně zdravotní nezávadnosti. Trendem už řadu let tedy není syntéza nových druhů polymerů, nýbrž upřednostňování vlivu přísad a plniv nebo výrobního a zpracovatelského procesu na konečné vlastnosti standardních polymerů.

Aktivně působící antibakteriální plniva mají schopnost usmrtit nebo inhibovat růst mikroorganismů. Potlačují buď jejich metabolismus či reprodukční cyklus, působí na mikrobiální enzymy nebo mění strukturu cytoplazmatické membrány a buněčné stěny. Takto upravený polymer může sloužit jako výchozí surovina pro výrobu zdravotnických pomůcek, obalových materiálů pro potravinářství nebo funkčních oděvů [1, 2].

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYSTYREN A STYRENOVÉ KOPOLYMERY

Polymery na bázi polystyrenu zaujímají za polyolefiny a PVC třetí místo ve světové produkci polymerů. Houževnaté typy (HIPS, SAN, ABS) nacházejí uplatnění především jako desky, které lze hluboko tvarovat (výroba ledniček) a také snadno potiskovat (výroba jogurtových kelímků). Stavební průmysl, speciálně tepelná izolace budov je zase hlavní aplikační oblastí pěnového polystyrenu (EPS) [3, 4].

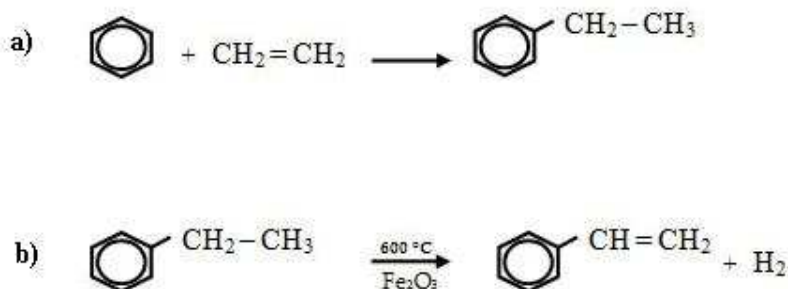
1.1 Standardní Polystyren

1.1.1 Monomer

Monomerem pro výrobu polystyrenu je charakteristicky páchnoucí kapalina o teplotě varu 145,2 °C a hustotě 0,90 g/cm³ známá jako styren nebo také vinylbenzen [5].

Jako u většiny aromatických uhlovodíků se může stát manipulace s monomerním styrenem nebezpečná. Je zřejmé, že se při ní musíme pohybovat mimo mez výbušnosti, která ve vzduchu činí 1,1 až 6,1 % (bod vzplanutí 31 °C). Pro pracovníky pohybující se v atmosféře obsahující 0,04 % styrenu není tato hodnota zdraví ohrožující a při této koncentraci má styren velmi znatelný zápach a není problém jeho přítomnost rozpoznat. Přestože styren není natolik toxický jako benzen, je nutné zachovávat základní bezpečnostní opatření [6].

Výchozí surovinou pro syntézu styrenu je ethylbenzen, jehož převážná část světové produkce je konvertována právě na styren. Princip vzniku ethylbenzenu a následná dehydrogenace na styren probíhá podle rovnic (viz Obr. č. 1) [7].



Obr. č. 1: a) alkylace ethylenu na benzen, b) dehydrogenace ethylbenzenu na styren. [7]

1.1.1.1 Syntéza ethylbenzenu

Při výrobě ethylbenzenu - alkylací ethylenem na benzen, můžeme postupovat dvěma způsoby. Moderní způsob, který používá jako katalyzátorů reakce „kyselých“ zeolitů, který byl spuštěn mimo jiné také v ČR, pomalu vytlačuje způsob výroby používající Friedel-Craftsových katalyzátorů [7].

1.1.1.1.1 Syntéza etylbenzenu za použití „kyselých“ zeolitů

Katalyzátor reakce, v tomto případě zeolit, je instalován do reaktoru v několika vrstvách, pracovní teplota je 190 až 240 °C, tlak do 3 MPa. Reaktor obsahující benzen je probubláván plynným ethylenem, jehož konverze je vzhledem k jeho přebytku v reaktoru téměř 100 %. Zde nastává problém vzniku di-, tri- až polyethylbenzenu zapříčiněný vyšší reaktivitou ethylbenzenu pro alkylaci než benzenu. Samotný ethylbenzen se proto odděluje destilací a ostatní frakce podléhají v dalším kroku reakci s benzenem. Výsledkem je další podíl ethylbenzenu [7].

1.1.1.1.2 Syntéza etylbenzenu za použití Friedel-Craftsových katalyzátorů

Tak jako u většiny reakcí tohoto typu tvoří chlorid hlinitý komplexní sloučeninu s benzenem a ethylenem, která zřejmě umožňuje, že reakce probíhá téměř kvantitativně. V praxi se přivádí etylen do spodní části reaktoru, obsahujícího směs benzenu a chloridu hlinitého.

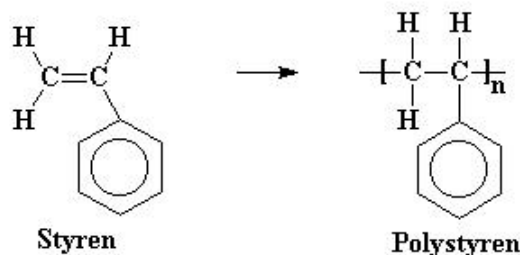
Reakce probíhá asi při 95 °C a je exotermická. Po skončení absorpce ethylenem se reakční produkty převedou do dekantčního zařízení, kde se oddělí kapalný komplex chloridu hlinitého a vrací se zpět do reaktoru. Surový ethylbenzen se nejprve promývá vodou a potom koncentrovaným roztokem hydroxidu sodného. Destilací se potom oddělí benzen, ethylen a polyethylbenzen od ethylbenzenu [6, 8].

1.1.1.2 Konverze ethylbenzenu na styren

Druhým krokem výroby styrenu je vysokoteplotní katalytická dehydrogenace ethylbenzenu. Směs vodní páry a ethylbenzenu o teplotě kolem 580 °C se vede do systému sériově zapojených reaktorů plněných katalyzátorem na bázi oxidu železitého. Výsledný, značně reaktivní styren se stabilizuje inhibitory polymerace a destilací se zbavuje lehkých produktů i vysokovroucích kondenzačních zplodin [7].

1.1.2 Polymerace

Při polymeraci styrenu (viz Obr. č. 2) se v praxi uplatňuje výhradně radikálový mechanismus, přestože je možný i iontový a koordinační způsob polymerace. Rychlost polymerace je značně ovlivněna teplem, světlem a přítomností iniciátorů [9].



Obr. č. 2: Polymerace styrenu na polystyren. [7]

Styren polymeruje velmi snadno již za normálního tlaku a teploty, proto je nutné ho při skladování stabilizovat. Využívá třech klasických metod polymerace: bloková, suspenzní, emulzní [6].

Je nutno poznamenat, že dvě poslední jmenované jsou nevhodnější pro přípravu také kopolymerů styrenu. Příprava kopolymerů se podstatně neliší od přípravy normálního polymeru, je však nutné učinit taková opatření, aby se získal skutečný kopolymer, nikoliv směs dvou polymerů. To je důležité především u styrenu a akrylonitrilu, jejichž polymerační rychlosti jsou velmi různé [6].

1.1.2.1 Bloková

Při polymeraci v bloku se do tzv. předpolymerizátoru, tj. průmyslové zařízení s dvojitým dnem a míchadlem připraví směs předpolymeru. Tato směs je 25 až 30% roztok polymeru v monomeru, značně viskózní za obyčejné teploty, ovšem tekutý za teploty blízké 100 °C. Polymeraci však nelze dokončit v tomto průmyslovém zařízení velkého obsahu, vzhledem k nemožnosti míchání (a tím i odvodu reakčního tepla) při zvyšování viskozity směsi. Řešením je copolymerování viskózní kapaliny mimo toto zařízení za mírně zvýšené teploty anebo použití věžových reaktorů kde teplota polymerace roste až k 200 °C. Tavenina vzniklého polystyrenu se protlačuje hrubými tryskami do vody, kde ztuhne. Následuje mletí a granulace [6].

Při blokové polymeraci se může objevit závada ve formě bělavých stop způsobenými velmi jemnými bublinkami. Příčina je v přítomnosti zbytků monomeru v polymeru, proto je nutné taveninu odplyňovat nebo granulát promývat např.: methanolem (rozpuštědlo styrenu, nikoliv polystyrenu). Na druhou stranu výhodou polymerace v bloku je absence pomocných látek jako jsou stabilizátory suspenze, ochranné koloidy, emulgátory [6].

1.1.2.2 Suspenzní

Polymerace v suspenzi probíhá převážně v duplikátorových reaktorech. V prvním kroku se disperguje styren v médiu ve kterém není rozpustný (voda), následuje přidavek nerozpustných iniciátorů (benzoylperoxid, acetylbenzoylperoxid) a stabilizátorů suspenze (polyvinylalkohol, fosforečnan vápenatý) [6].

Při teplotě asi kolem 80°C vznikají drobné perličky polymeru o velikosti od 0,1 do 2mm.

Velmi důležitým faktorem jsou hydrodynamické podmínky v reaktoru, ovlivňující jak velikost perliček, tak jejich případnou agregaci (nežádoucí) [6].

Náklady na pomocné chemikálie a čištění odpadních vod při suspenzní polymeraci vyvažuje jednoduchý technologický postup, efektivita a flexibilita [10].

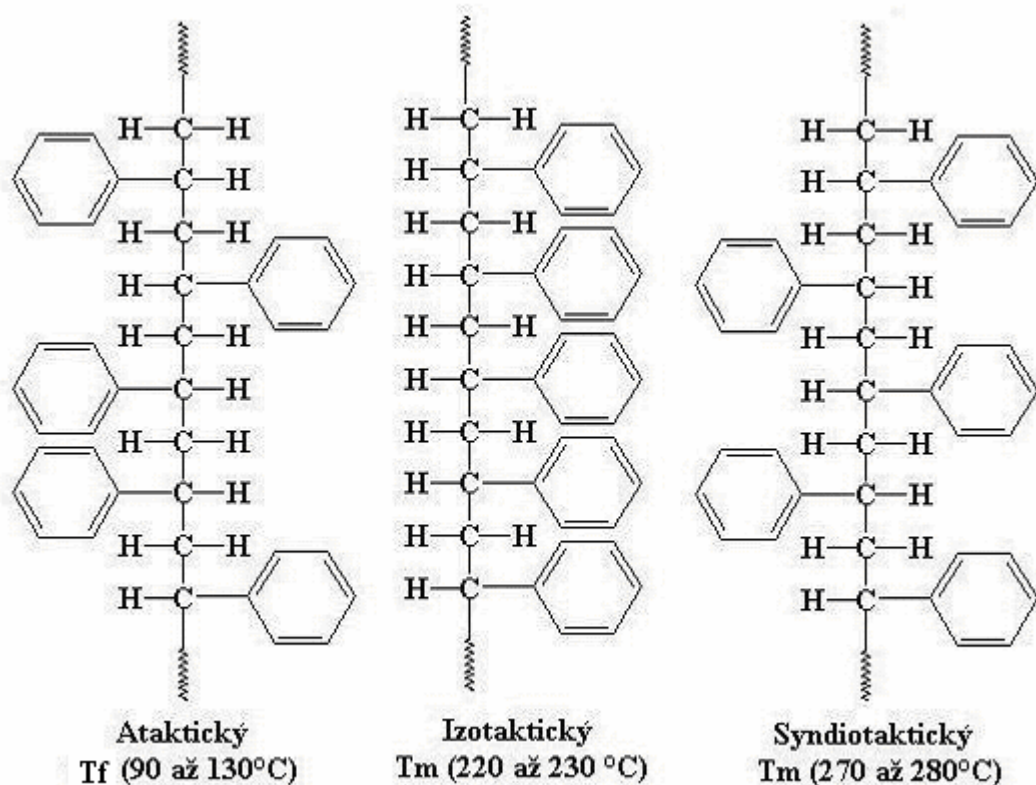
1.1.2.3 Emulsní

Při emulsní polymeraci je monomer rozptýlen ve vodné fázi za pomoci emulgátorů (kterých je velmi mnoho) a popř. ochranných koloidů. Ochranné koloidy jsou vesměs zahušťovadla jako: polymerní soli kyseliny akrylové, polyvinylalkohol nebo klovatina. Na začátku polymerace je emulgátor částečně rozpuštěn ve vodě, částečně se adsorbuje na povrchu kapek monomeru a vytváří rovněž molekulární asociáty, tzv. micely. Micely mohou solubilizovat hydrofobní monomer, jakým je styren a zvyšovat tak jeho rozpustnost ve vodném prostředí. Polymerace vede při teplotách kolem 100 °C. Po určité reakční době, kterou lze zkrátit použitím redox systémů, se emulze monomeru mění v disperzi polymeru [6].

Vzniklou disperzi lze zahustit odstředěním nebo odpařením vody, stabilizovat methanolem nebo glycerinem, a přímo použít k výrobě nátěrových hmot. Pokud bychom chtěli získat tuhý polymer, je potřeba provést koagulaci přidavkem elektrolytu (např. síranem hlinitým), promýt jej a vysušit například v rozprašovací sušárně [6, 10].

1.1.3 Struktura

Vzniklý polymer je možné připravit jako ataktický, syndiotaktický nebo izotaktický (viz Obr. č. 3). Ataktický, nerozvětvený polystyren vykazuje vzhledem k amorfnímu charakteru propustnost světla až 90 %. Na druhé straně u syndiotaktického polystyrenu vzniklá struktura umožňující pravidelné ukládání řetězců vedle sebe, tj. růst krystalické fáze, které způsobuje, že T_m neklesne pod 270 °C. Syndiotaktický polystyren se připravuje v přítomnosti metalocénových (Ziegler-Nattových) katalyzátorů. Izotaktický polystyren leží pomyslně mezi ataktickým a syndiotaktickým jak obsahem krystalické fáze (semikrystalický), tak svou teplotou tání [4, 11].



Obr. č. 3: Konformace polystyrenu. [11]

1.1.4 Vlastnosti

Mechanické vlastnosti takto připraveného polystyrenu (homopolymeru) nejsou příliš uspokojivé zejména pro exteriérové aplikace, kde žloutne působením UV záření, podléhá fotooxidaci, křehne. I přes svou tvrdost je velmi křehký a nehodí se pro výrobky vystavené mechanickému namáhání a vysokým teplotám (nad 75 °C). Z chemických vlastností můžeme zmínit odolnost proti kyselinám, zásadám a všem roztokům solí, anorganických nebo organických. Mírně polární charakter polystyrenu je příčinou jeho rozpustnosti ve všech chlorovaných uhlovodících, aromatických uhlovodících (toluen, benzen), esterech, etherech a ketonech (aceton).

Standardní polystyren je proto nutné modifikovat. Zpěňování do forem za použití fyzikálních nadouvadec je proces, který vede k výrobkům o nízké hustotě a výborným tepelně izolačním vlastnostem. Kopolymerace, směšování nebo roubování styrenu na kaučuk jsou další operace vedoucí k plastům kombinující tuhost polystyrenu a houževnatost kaučuku. Srovnání mechanických vlastností polystyrenu a jeho základních kopolymerů můžeme nalézt v tabulce č. 1 [3-6, 8-10].

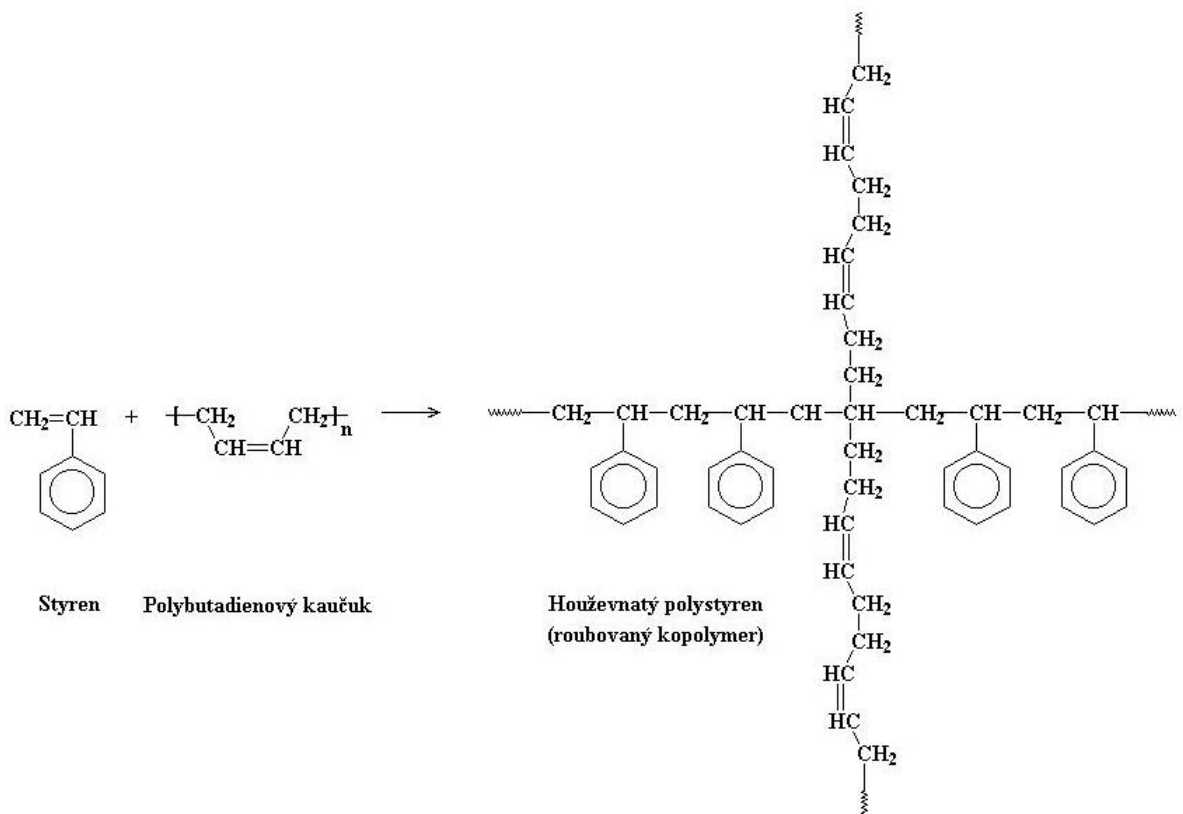
Materiál	PS	HIPS	ABS	SAN
Hustota (kg/m)	1040	1040	1050	1080
Pevnost v tahu (MPa)	41	27	40-60	70
Tažnost při přetžení (%)	4	38-50	20-60	5
Modul v ohybu (GPa)	3,1	2	2,5	4
Houževnatost Charpy	180	550	500	200
Teplota T_g (°C)	90	90	105-115	115

Tab. č. 1: Mechanické vlastnosti vybraných polymerů. [3]

1.2 Houževnatý Polystyren

Houževnatý polystyren je tvořen heterogenním systémem elastomer – polystyren. Ideální množství přidávaného elastomeru leží v rozmezí 5 až 20 %, a velikost částic 0,5 až 10 μm .

Elastomer působí především jako absorbent energie a terminuje šíření trhlin v PS matrici, tím zvyšuje rázovou houževnatost a snižuje tvrdost. Částice elastomeru velikosti menší jak 0,5 μm rozptýlení v matrici PS jsou již neúčinné při terminaci trhlin a déle se již nepodílí na zvyšování houževnatosti. Mezi nejpoužívanější elastomery se řadí polybutadien, polyisopren a ethylen-propylenový kaučuk. Houževnatý polystyren může být připraven polymerací styrenu v přítomnosti kaučuku za vznik roubovaného kopolymery (viz Obr. č. 4), koagulací latexu kaučuku a polystyrenového latexu nebo mechanického smíšení polystyrenu a kaučuku [3, 6, 12].



Obr. č. 4: Houževnatý polystyren. [11]

1.3 Kopolymer Styren-Akrylonitril

Další ze základní řady styrenových kopolymerů je tvořen akrylonitrilem z 22–27 %.

Přídavek akrylonitrilu zvyšuje houževnatost, tvrdost, pevnost v tahu za zachování transparency, ovšem na úkor nasákavosti, elektroizolačním vlastnostem a tendenci ke žloutnutí [4].

1.4 Kopolymer Akrylonitril-Butadien-Styren

Připravuje se dispergací složky elastomerní, kde převládá butadien, v kopolymeru styren-akrylonitril. Jedná se v podstatě o kaučukem modifikovaný SAN. Jednotlivé složky jsou zastoupeny v rozmezí 15–50 % butadienu, 10–30 % akrylonitrilu a 45–70 % styrenu [4, 6].

2 PLNIVO

2.1 Stříbro

Stříbro je bílý kov, který na vzduchu neoxiduje, ale černá vlivem reakcí se sirnými sloučeninami. Hustota stříbra je $10,5 \text{ g/cm}^3$ a teplota tání $960 \text{ }^\circ\text{C}$. Pro nízké mechanické vlastnosti se stříbro používá ve formě slitiny se Zn, Pd, Pt, což vede ke zvýšení pevnosti, tvrdosti a ořezuvzdornosti. Významnou vlastností stříbra je jeho elektrická vodivost, která dosahuje 106 % elektrické vodivosti mědi a je nejvyšší ze všech kovů [13].

2.1.1 Oligodynamický efekt

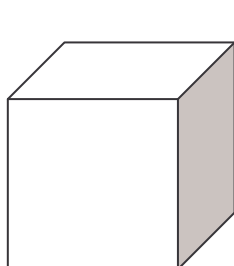
Oligodynamický efekt těžkých kovů byl poprvé popsán švýcarským botanikem Nägelim v roce 1893. Jedná se o toxické působení kovů a jejich sloučenin, kdy ionty kovů přecházejí do roztoku a působí bakteriostaticky až bakteriocidně. V praxi jsou nejpoužívanější sloučeniny stříbra, mědi, rtuti a cínu [14, 15].

2.1.2 Stříbro ve formě iontů

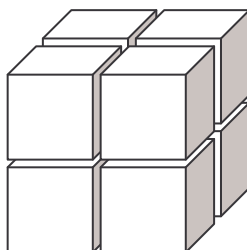
Metalické stříbro lze rozpustit v HNO_3 za vzniku nejpoužívanější sloučeniny stříbra - AgNO_3 . Vodný roztok AgNO_3 obsahuje stříbro ve formě iontů $\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_n^+$, které mohou reagovat s různými organickými ligandy za vzniku vysoce stabilních komplexních sloučenin [4].

2.1.3 Koloidní stříbro

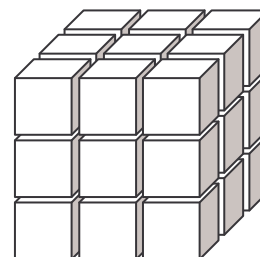
Koloidní stříbro je suspenzí metalického stříbra o velikosti částic od 1 nm do 1 μm ve vodném roztoku. Stříbro ve formě takto malých částic je reaktivnější než velké částice díky svému velkému měrnému povrchu (m^2/g) a tím velkému počtu aktivních povrchových atomů. Model dělení částice ve tvaru krychle o hraně 1 metru na menší celky (viz Obr. č. 5) nám demonstruje růst celkového povrchu (A) se zvyšujícím se počtem stále menších částic, přičemž celková hmotnost a objem zůstávají zachovány [16, 17].



$$A = 6 \times 1\text{m}^2 = 6\text{m}^2$$



$$A = 6 \times (1/2\text{m})^2 \times 8 = 12\text{m}^2$$



$$A = 6 \times (1/3\text{m})^2 \times 27 = 18\text{m}^2$$

Obr. č. 5: Model dělení částice na menší celky

Podobně jako koloidní stříbro lze připravit také stříbro ve formě nanočástic, jejichž velikost se pohybuje obvykle v desítkách nanometrů. Způsobů výroby je několik, v praxi se uplatňuje především mechanické vpravení stříbra do roztoku mícháním [17].

2.1.4 Působení stříbra na živé organismy

Koloidní stříbro spolu s nanostříbrem je v alternativní medicíně častým prostředkem pro léčení celé řady neduhů a nabízeno také jako přírodní antibiotikum [18].

Využívá se zde schopnosti metalického stříbra projít zažívacím traktem člověka, aniž by se většina stříbra přeměnila vlivem žaludečních šťáv na méně rozpustný AgCl_2 . Zde je ovšem riziko předávkování, kdy velké objemy stříbra v lidském těle vedou k jeho ukládání téměř ve všech orgánech včetně kůže a očí, způsobují jejich poškození a nápadné šedomodré zbarvení. Studie zabývající životním prostředím prokázaly vysokou toxicitu stříbra také u důležitých půdních bakterií, některých rostlin, ryb a hub [16, 19, 20].

Na druhou stranu výhoda působení sloučenin stříbra je v tom, že mikroorganismus si nemůže vůči jeho účinkům získat rezistenci jako je tomu u antibiotik. Mechanismus působení iontů výše uvedených kovů na mikroorganismy nebyl vysvětlen a doposud se jím zabývají mnohé odborné pracoviště. Obecně se uvádí, že ionty stříbra reagují s –SH skupinami metabolických enzymů, inhibují možnost látkové výměny a dýchání bakterie [16, 21].

2.2 Oxid zinečnatý

Zinek jako takový můžeme v přírodě nalézt pouze ve sloučeninách, především ve formě *sfaleritu*, *smithosinitu* nebo *zinkitu*. Zinek patří mezi biogenní prvky, je součástí řady enzymů obsažených ve většině buněk lidského těla, jeho koncentrace je však velmi nízká. Tělo dospělého člověka obsahuje přibližně 2 g tohoto významného kovu. Patří mezi neušlechtilé kovy, krystalová mřížka je hexagonální, hustota $7,13 \text{ g/cm}^3$, teplota tání $420 \text{ }^\circ\text{C}$.

Spalováním zinku dochází k jeho oxidaci za vzniku oxidu zinečnatého. Oxid zinečnatý je bílá práškovitá látka rozpustná ve vodě. Používá se především v gumárenském průmyslu jako vulkanizační činidlo, při výrobě nátěrových hmot ve formě zinkové běloby a ve sklářském průmyslu jako přísada do křišťálových skel a sklokeramiky [13, 22, 23].

Oxid zinečnatý je také znám jako antikorozní a antibakteriální aditivum do polymerů [24, 25].

2.3 Jílové materiály

Jíl je definován jako přírodní směs složená z jemně zrnitých materiálů, která je obecně plastická při přiměřeném obsahu vody a ztvrdne po vysušení či vypálení [26].

Součástí jílu bývají především fylosilikáty, tj. silikáty s vrstevnou strukturou, ale kromě nich mohou být v jílech obsaženy i jiné minerály a organická hmota, které mohou, ale také nemusí ovlivňovat jejich plasticitu či tvrdnutí po vysušení a vypálení. Mezi tyto minerály mohou patřit například krystalické i nekrystalické modifikace SiO_2 , minerály skupiny alofánu, živce, zeolity, karbonáty či oxidy a hydroxidy železa a hliníku [26].

Minerály přítomné v jílech lze rozdělit do dvou následujících skupin:

a) jílové minerály

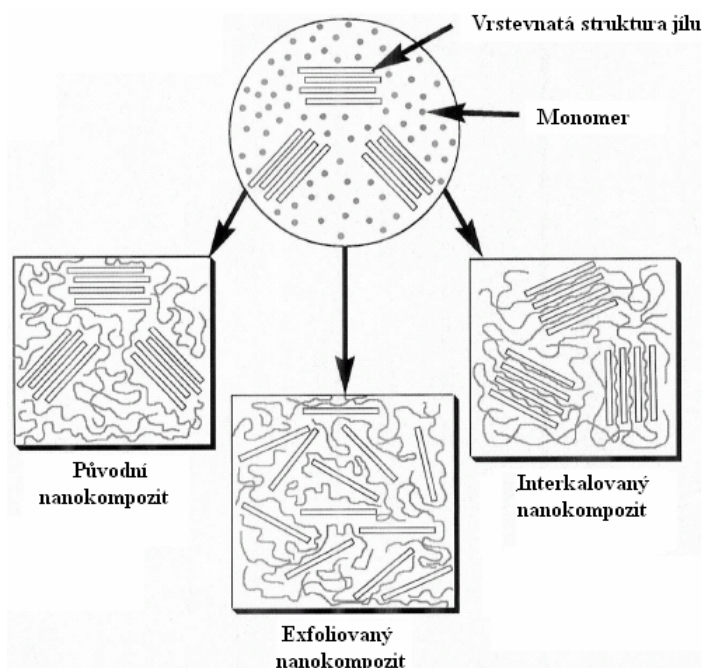
Mezi ně patří nejen všechny fylosilikáty, ale také další minerály, jako například minerály skupiny alofánu, či některé hydroxidy, oxy-hydroxidy a oxidy, které udělují jílu plasticitu a které se vytvrzují po vysušení či vypálení. Na rozdíl od fylosilikátů, bývají však obvykle pouze minoritními složkami jílu [26].

b) doprovodné minerály

Jsou pak ty minerály, které sice mohou být v jílech obsažené, ale nepatří mezi výše uvedené jílové minerály [26].

2.3.1 Interakce jílového nanoplňiva a polymerní matrice

Nanokompozit složený z polymerní matrice obklopující nanočástice jílu můžeme podle míry prostoupení silikátových vrstev jílu polymerními řetězci nazývat nanokompozitem s interkalovanou strukturou (viz Obr. č. 6). Vysoký stupeň interkalace, tj. exfoliace jílu, je chápána jako prostoupení vrstevnaté struktury jílu polymerními řetězci až do té míry, že dojde k dezorientaci jednotlivých vrstev původní struktury v polymerní matrici [27, 28].



Obr. č. 6: Interakce plniva a matrice. [29]

2.3.2 Příprava jílových nanokompozitů

Uspořádané vrstevnaté nanostruktury jílu mohou být snadno připraveny interkalací polymeru z roztoku do mezivrstevných prostorů plniva nebo in-situ interkalací, kdy do plniva interkaluje monomer a poté polymeruje. Molekuly polymeru se utvoří mezi krystalickými vrstvami jílových materiálů a polymerní složka je syntetizována v těsném kontaktu s anorganickou strukturou. Nejdříve dojde k rozvolnění vrstevnaté struktury účinkem rozpouště-

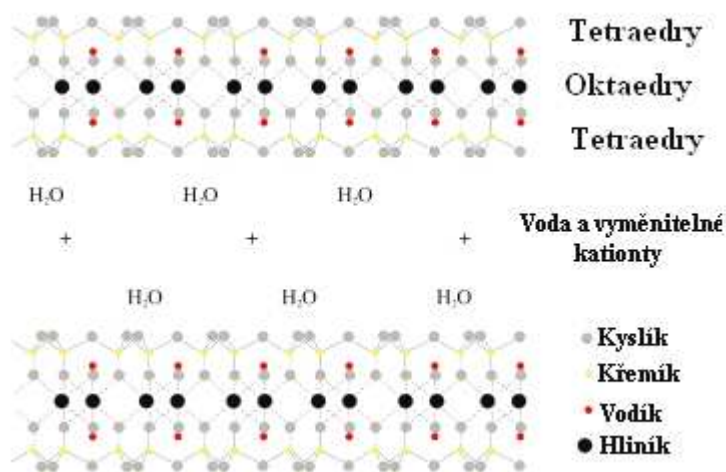
dla nebo monomeru a poté jsou molekuly polymeru interkalovány do vrstevnaté struktury [30].

Jinou možnost spočívá v interkalaci v tavenině kdy pomocí mechanického zařízení mísíme polymer a plnivo. Zde, oproti výše uvedenému způsobu přípravy odpadá použití organických rozpouštědel a s tím i vysoké ekologické a ekonomické nároky celého procesu [30].

2.3.3 Monmorillonit

Montmorillonit (MMT) byl objeven v roce 1847 ve Francii, a pojmenován podle města blízkému nalezišti: Montmorillonitu. Základním morfologickým elementem MMT jako nejvýznamnějšího jednodimenzionálního nanoplniva jsou aluminosilikátové destičky o tloušťce přibližně 1 nm a průměrném plošném rozměru 0,5–1,0 μm . Minerál se skládá ze dvou vrstev s tetraedry SiO_4 a jedné vrstvy oktaedrů $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ v sendvičovém uspořádání $\text{SiO}_4 / \text{Al}_2(\text{OH})_6 / \text{SiO}_4$ [31].

Toto seskupení se u minerálů periodicky opakuje, přičemž mezi opakujícími se trojvrstevnými je mezivrstevní prostor vyplněný v normálním stavu vodou a hydratovanými ionty alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Chemická struktura MMT (viz Obr. č. 7) lze jednoduše charakterizovat sumárním chemickým vzorcem $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3} (\text{Al}, \text{Mg})_2 \text{Si}_4\text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$. Barva montmorillonitu bývá nejčastěji bílá nebo šedá [31, 32].



Obr. č. 7: Struktura montmorillonitu. [33]

3 MIKROORGANISMY

3.1 Bakterie

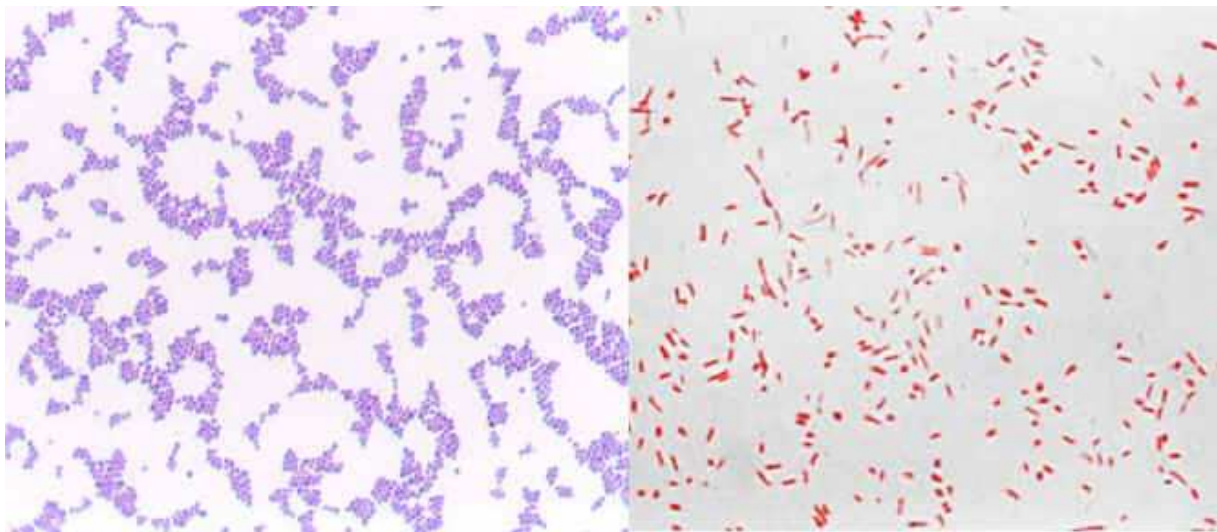
Zástupce bakterií řadíme mezi velmi drobné prokaryotické organismy (*Procaryotae* – tvořené nepravým jádrem s absencí některých organel) [34], říše *Eubacteria*, podříše *Bacteria*. Rozmnožování bakterií probíhá nepohlavně a to především příčným dělením v závislosti na řadě chemických (množství a typ živin, složení atmosféry) a fyzikálních aspektů (vlhkost, teplota, hydrostatický tlak, osmotický tlak, pH). Jejich velikost se pohybuje v rozmezí od 1 μm do 5 μm délky a od 0,2 μm do 1 μm šířky [35].

Tvar bakterií je buď kulovitý, nebo protáhlý. Sférické bakterie se nazývají koky, protáhlé bakterie se nazývají tyčinky, velmi protáhlé vlákna. Prohnuté tyčinky se jmenují vibria, spirálově zahnuté spirochéty. Pro některé bakterie je typický jev zvaný *pleomorfie* čili mnohotvárnost kdy pozorujeme přítomnost odlišných morfologických forem u téhož druhu či kmene [36].

3.1.1 Gramovo barvení

Pro velmi těsnou souvislost mezi mnoha vlastnostmi mikroorganismu a jeho barvitelností bylo zavedeno tzv. diagnostické barvení podle Grama. Dánský bakteriolog Ch. Gram v roce 1884 objevil, že bakterie se dají rozdělit do dvou skupin podle schopnosti podržet si barvivo v přítomnosti alkoholu nebo acetonu. Barvení spočívá v obarvení buněk krystalovou violetí, která zbarví bakterie do fialova. V druhém kroku se používá roztok jodu nebo Lugolův roztok reagující s krystalovou violetí za vzniku nerozpustného komplexu. V dalším kroku se použije alkohol, který dehydratuje proteiny a rozpouští lipidy buněčné stěny.

Grampozitivní (G+) bakterie, jejichž buněčná stěna je tvořena silnou, peptidoglykanovou vrstvou zůstávají zbarveny fialově, protože komplex krystalová violet'- jod nelze zcela odplavit alkoholem. Gramnegativní (G-) bakterie s tenkou peptidoglykanovou vrstvou jsou zbarveny červeně nebo růžově za snadného odplavení nerozpustného komplexu [36, 37].



Obr. č. 8: Grampozitivní bakterie (vlevo), gramnegativní bakterie (vpravo). [39]

3.1.2 *Staphylococcus aureus*

Staphylococcus aureus, někdy nazývaný jako „zlatý stafylokok“, patří mezi grampozitivní koky. Můžeme jej nalézt přibližně u jedné třetiny lidí na sliznici a kůži, anaerobní poddruh u člověka nenajdeme. Pokud není narušena přirozená odolnost člověka, nevyvolává žádné potíže, v opačném případě působí jako patogen: proniká do tkání a způsobuje onemocnění sahající od kožních infekcí až po záněty vnitřních orgánů až smrtelně probíhající systémová onemocnění [38].

Stafylokoky nejsou příliš náročné na kultivační podmínky, dobře rostou v rozmezí teplot 7 až 46 °C, v rozsahu pH 4,6 až 9,3. Tvoří kolonie 1 až 3 mm velké (24 hod.), hladkého povrchu a rovných okrajů, krémové konzistence. Pigmentace kolonií je zlatožlutá až oranžová, někdy smetanová [38].

Rezistence stafylokoků je poměrně vysoká, odolávají vyschnutí i teplotám okolo 60 °C. Odolávají také dezinfekčním prostředkům na bázi fenolu nebo rtuti, naopak citlivost vykazují vůči nenasyceným mastným kyselinám a bazickým barvivům. Alkohol je spíše konzervuje, než hubí. Přestože A. Fleming pozoroval účinky penicilinu právě na zlatém stafylokokovi, je dnes přes 90 % jeho kmenů vůči penicilinu rezistentních [38].

3.1.3 *Escherichia coli*

Escherichia coli řadíme mezi gramnegativní, anaerobní tyčinky. Od počátků mikrobiologie je používána jako modelový organismus, sloužící mimo jiné k prokázání bakteriální konjugace a replikace DNA. Její jméno je odvozeno od rakouského lékaře Theodora von Eschericha, který ji v roce 1885 poprvé izoloval [38].

E. coli je přirozenou součástí střevní mikroflóry teplokrevných živočichů, kde znemožňuje průnik patogenů a podílí se na tvorbě vitamínů, především vitamínu K. Mimo střevo se ovšem *E. coli* stává patogenem a je prvním indikátorem fekálního znečištění pitné vody.

Některé kmeny *E. coli* vyvolávají u člověka infekci močových cest, infekce ran s hnisavými procesy a průjemová onemocnění [38].

Optimální teplota kultivace na základních kultivačních půdách je 37 °C, velikost kolonie 3 až 5 mm. Citlivost je poměrně vysoká na většinu antibiotik [38].

3.2 Kvasinky

Kvasinky jsou mykomicely v podobě kulatých, oválných nebo protáhlých buněk, obecně označovaných jako *blastokonidie*. Jejich průměr se pohybuje mezi 3–15 μm, jsou tedy podstatně větší než bakterie. Kvasinky lze bez problémů kultivovat na glukosovém agaru při teplotě 28-30 °C. Tvoří bělavé až béžové kolonie krémovité konzistence s lesklým a hladkým povrchem. V případě narušené obranyschopnosti makroorganismu jsou kvasinky patogeny a vyvolávají u člověka vnější i systémové mykózy [38].

3.2.1 *Candida parapsilosis*

Rod *Candida* je z kvasinek nalézáných v klinickém materiálu nejvýznamnější a nejčastější. *Candida parapsilosis* je kvasinkou zpravidla méně obvyklou než *Candida albicans*, která je ze všech kvasinek nejhojnější. *C. parapsilosis* může u člověka způsobovat endokarditidy, záněty zevního zvukovodu a septické artritidy [38].

4 CHARAKTERIZACE MATERIÁLŮ

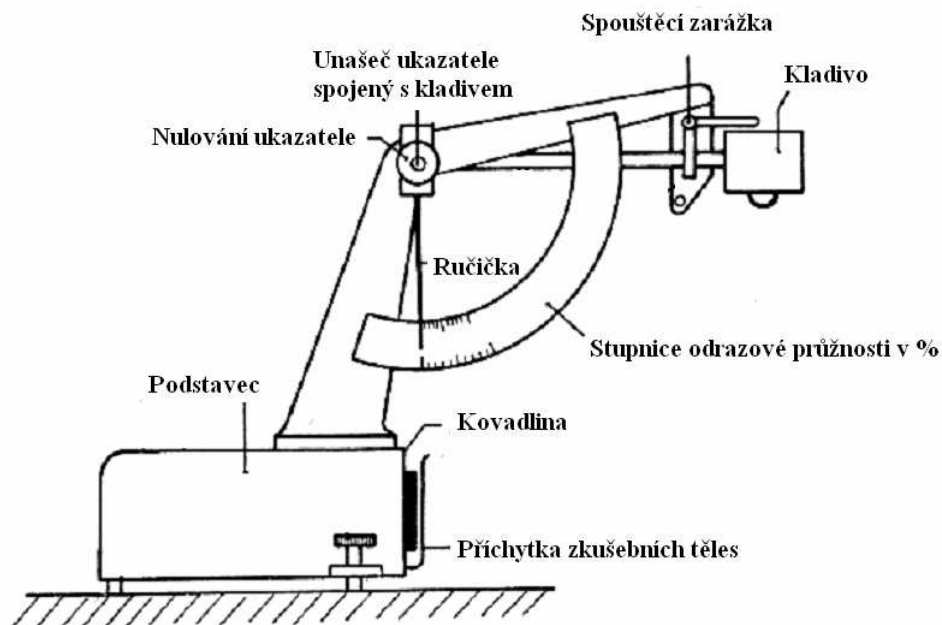
4.1 Mechanické zkoušky

4.1.1 Odrazová pružnost

Stanovením odrazové pružnosti se posuzuje schopnost materiálu absorbovat nebo vracet mechanickou energii při deformaci rázem. Odrazová pružnost se pak vyjadřuje jako poměr energie vrácené k energii dodané při rázu, a to v procentech. Podstatou zkoušky je tedy stanovení vráceného podílu po nárazu kyvadla. Hodnota odrazové pružnosti se mění v závislosti na teplotě, hmotnosti a rychlosti dopadu kyvadla, typu a rozměrech zkušební tělesa [40].

4.1.1.1 Metoda Schob

Zkušební zařízení je dvojího druhu podle Schoba (viz Obr. č. 9) a podle Lupkeho. Průběh zkoušky zajišťuje technická norma ČSN 62 1480. Při zkoušce metodu Schob má kladivo s nárazníkem ve tvaru ocelové kuličky o průměru 7,5 mm potenciální energii 0,5 J a rychlost pádu z výšky polohy asi 2 m/s. Po dopadu unáší kyvadlo zpět i ručičku, která zůstane stát ve výšce odrazu a slouží k odečtení naměřené hodnoty na stupnici přístroje [40].

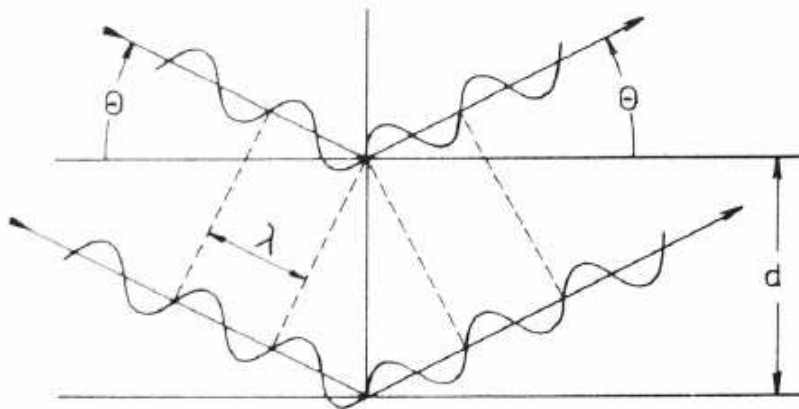


Obr. č. 9: Zkušební zařízení podle Schoba. [40]

4.2 Rentgenová difrakce (XRD)

I přes to, že polymery netvoří dokonalé krystalické uspořádání, je možné pomocí rentgenové difrakce získat velmi cenné informace o vzdálenostech jednotlivých krystalických vrstev a pravidelnosti jejich uspořádání. Zákonitosti vztahu mezi difrakčním obrazem a prostorovým uspořádáním atomů u všech druhů záření jsou stejné, ovšem nejrozšířenějším prostředkem strukturní analýzy jsou paprsky rentgenové, zejména vzhledem k faktu že vlnová délka rentgenového záření je velmi blízká vzdálenosti krystalických rovin.

Zdrojem rentgenového záření je rentgenova lampa, tzv. rentgenka. Vzorky pro analýzu se aplikují především v tuhém stavu, k jejich přípravě se používá řada technik (broušení a leštění, lisování, tavení). V monochmatizaci rentgenového záření využíváme jevu difrakce, kterým rozumíme interferenci na krystalu rozptýleného záření. Představme si, že se rentgenové záření odráží na krystalových rovinách, některý paprsek hned na povrchu, jiný na vnitřní rovině. Odražené paprsky se setkávají a interferují spolu. Zesílení nastane, setkájí-li se paprsky ve fázi. Výsledek samozřejmě závisí na vlnové délce rentgenového záření λ , mezirovinné vzdálenosti krystalu d a úhlu Θ , který svírá paprsek s rovinou krystalu podle Braggova zákon (viz Obr. č. 10) [41, 42].



$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \Theta}$$

Obr. č. 10: Braggův zákon. [4]

4.3 Rentgenová fluorescenční spektroskopie (XRF)

Je metoda založená na sledování sekundárního rentgenového záření. Atomy vzorku ionizované primárním rentgenovým zářením rychle zaplňují mezery po uvolněných elektronech elektrony z vyšších slupek a vysílají sekundární záření. Použití metody je jak v kvalitativní (převážně) tak i v kvantitativní elementární analýze prvků. Je to multiprvková nedestruktivní forma testování univerzálního použití, od metalurgie po strojírenství přes medicínu až po kontrolu životního prostředí. Lze analyzovat nejen tuhé materiály ale i roztoky ve speciálních kyvetách.

Na charakteristickém diagramu udává kvalitu poloha píku v horizontálním směru, kvantitu intenzita píku (vlnově disperzní spektroskopie) nebo plocha píku (energodisperzní spektroskopie) [41].

4.4 Světelná mikroskopie

Pomocí světelné mikroskopie lze dosáhnout maximálního rozlišení 0,2 μm . Existuje řada pozorovacích technik (světlé pole, temné pole, polarizace, interference, fázový kontrast) v uspořádání na průchod i odraz světla. Selektivní absorpce světla umožňuje selektivní barvení preparátu. Změna vlnové délky použitého světla dovoluje sledování vlastností tenkých vrstev (např. měření jejich optické tloušťky), průhlednost poskytuje informace o struktuře pod povrchem vzorku.

Pozorování v polarizovaném světle zobrazují útvary s optickou anizotropií: u polymerů jsou to krystalické struktury (sférolity) nebo orientační struktury, u amorfních i krystalických polymerů vlákna, dloužené či deformované vzorky. Speciálními technikami lze např. měřit dvojlom (Berekův kompenzátor) či index lomu malých částic (metoda Beckeho linky). K přímému zviditelnění fázových objektů (objektů složených z různých fází, jež se neliší absorpcí světla, ale pouze indexem lomu) se používá pozorování ve fázovém kontrastu. Tloušťku tenkých vrstev lze měřit interferenčně [43].

4.5 Test protimikrobní účinnosti

4.5.1 Příprava živných půd

Laboratorní i průmyslové kultivace mikroorganismů se provádí ve sterilních živných půdách (médiích), které musí vyhovovat všem nárokům příslušného mikroorganismu na výživu, pH, osmotický tlak a popř. dalším požadavkům. Základními vlastnostmi všech živných půd je dostatek vody a přítomnost potřebných živin ve vhodných koncentracích, které slouží jako zdroj energie, uhlíku, dusíku, fosforu a dalších biogenních a stopových prvků. V některých případech mohou živné půdy obsahovat i růstové faktory nebo jiné specifické složky dle nároků kultivovaných mikroorganismů [44].

4.5.2 Očkování živných půd

Očkování živných půd se provádí sterilními pipetami nebo sterilními špičkami automatických dávkovačů. Očkování tekutých živných půd je v zásadě bezproblémové, důležité je však dokonalé promíchání inokula (tj. očkovaného objemu vzorku) v živné půdě. Způsob naočkování spočívá v přenesení vzorku na živnou půdu v Petriho misce pomocí sterilní skleněné tyčinky a jeho rozetření v celém povrchu. Přebytečná vlhkost se vysuší proudícím vzduchem [44].

4.5.3 Inkubace (kultivace) živných půd

Inkubace všech mikroorganismů je třeba provádět za podmínek optimálních pro jejich růst (pokud je známe). Volba teploty, doby kultivace, přístup kyslíku a dalších podmínek je proto značně proměnlivá dle charakteru vzorku. Používáme-li pevná živná média v Petriho miskách, při kultivaci je obvykle umísťujeme dnem vzhůru, aby nedocházelo během inkubace k vytváření kondensní vody na spodní straně víček. Většina bakterií, plísní a kvasinek inkubuje ve tmě, světlo vyžadují jen řasy, fototrofní bakterie a fotosyntetizující prvoci. Teplota kultivace je významným činitelem, kterým lze značně výsledky ovlivnit. Pro psychofilní bakterie je vhodná teplota 15–20 °C, pro mezofilní druhy 30–37 °C a pro termofilní 50–60 °C. Kvasinky je vhodné pěstovat při 20–30 °C [44].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 MATERIÁLY, METODIKA A INSTRUMENTACE

5.1 Použité materiály

5.1.1 KRASTEN 552 M

Houževnatý polystyren KRASTEN 552 M je vhodný pro výrobu spotřebního zboží a průmyslových předmětů s vyšší náročností na mechanické namáhání vstřikováním i vytlačováním. Složení polymeru splňuje požadavky na zdravotní nezávadnost a lze jej proto používat pro výrobu předmětů přicházejících do styku s potravinami [45].

5.1.2 KRASTEN 154

KRASTEN 154 je standardní polystyren, který má výborné optické vlastnosti, lesk, vyvážené reologické vlastnosti a tepelnou odolnost. Vytlačováním lze vyrobit fólie a desky, které se dále mohou zpracovávat tvarováním na obaly. Používá se jako koextruzní materiál při vytlačování desek a fólií s lesklým povrchem. Složení polymeru splňuje požadavky na zdravotní nezávadnost a lze jej proto používat pro výrobu předmětů přicházejících do styku s potravinami [46].

5.1.3 IRGAGUARD[®] B 5000

Plnivo obsahující ionty stříbra spolu se zinkem na zeolitovém nosiči. Přítomnost stříbrných iontů má inhibiční účinek na Gram – pozitivní, Gram – negativní bakterie, plísně a kvasinky. Speciální design zeolitu umožňuje řízenou výměnu stříbrných iontů [47].

5.1.4 CLOISITE[®] Na⁺

CLOISITE[®] Na⁺ je modifikovaný montmorillonit. Používá se jako aditivum určené pro plasty, aby zlepšilo některé fyzikální vlastnosti: vyztužení, odolnost proti vysokým teplotám, retardér hoření, bariérové vlastnosti [48].

5.1.5 NANOFIL[®] 5

Organosilikátová vrstevnatá nanoplniva do plastů jako PP, PE/EVA, dobré dispergace, používané mimo jiné jako retardéry hoření [49].

5.1.6 CLOISITE[®] Na⁺ + AgNO₃

Příprava vlastního plniva obsahujícího stříbrné ionty na zeolitovém nosiči probíhala ve dvou koncentracích 4 a 6 % AgNO₃. Konečného produktu se dosáhlo zahříváním CLOISITE[®] Na⁺ a AgNO₃ ve vodném roztoku, při teplotě 80 °C za stálého míchání po dobu 6 hodin viz Obr. č. 11. Roztok byl poté odstředěn pro oddělení vodné fáze na centrifuze a umístěn do vakuové sušárny.



Obr. č. 11: Zahřívání vodného roztoku CLOISITE[®] Na⁺ a AgNO₃

5.2 Příprava vzorků

5.2.1 Míchání

Míchání směsí probíhalo dvojím způsobem:

a) homogenizací granulátu polymeru a příslušného plniva na dvoušneku (viz Obr. č. 12) v množství 1 kg.

Teplota jednotlivých topných pásem zařízení byla směrem od násypky 190, 190 a 160 °C, při 50 otáčkách za minutu. Vytlačená struna byla pomocí nožového mlýnu Retch převedena opět na granulát, který byl pro lepší dispergaci plniva v polymeru znovu zamíchán na dvoušneku a opět granulován.



Obr. č. 12: Dvoušnek

b) homogenizací granulátu a příslušného plniva v komůrce hnětače BRABENDER

Teplota komůrky byla nastavena na 180 °C, navážka byla 50 g a homogenizace probíhala při 30 otáčkách za minutu po dobu 10 minut.

5.2.2 Lisování

Lisovalo se na mechanickém lisu a chlazení probíhalo na lisu hydraulickém. Při lisování byly použity dvě kovové desky a rámeček o rozměrech 125 x 125 x 1 mm. Teplota hydraulického lisu byla nastavena na 190 °C a doba lisování byla 3 minuty. Pro každou směs byla připravena jedna, podle potřeby i dvě destičky. Z destiček byly následně získávány vzorky pro odrazovou pružnost, test protimikrobní účinnosti a RTG.

Při lisování vzorků pro plynopropustnost a mikroskopii se postupovalo obdobně bez použití rámečku, abychom dosáhli odpovídající tloušťky vzorků.



Obr. č. 13: Zleva: ruční vyhřívané lisy, hydraulický chladící lis

5.3 Odrazová pružnost

Měření odrazové pružnosti probíhalo na FT UTB ve Zlíně podle ČSN 62 1480. Z lisovaných desek se připravily vzorky o rozměrech 40 x 40 x 1 mm, a provedla se tzv. slepá měření, kdy se nechá kladivo 3x spadnout na uchycený vzorek z důvodů uvolnění napětí. Samotné měření se poté opakuje třikrát a získaná data se vyhodnotí příslušnými statistickými metodami.

5.4 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Rentgenová difrakční analýza byla prováděna na difraktometru PANalytical X'Pert PRO.

5.5 Rentgenová fluorescenční spektroskopie (XRF)

Měření probíhalo na FT UTB ve Zlíně, na přístroji ELVA X (viz Obr. č. 14) od firmy ELVATECH LTD. První rozsah měření je zacílen především na lehké prvky, které svými spektry zastiňují jiné, citlivější prvky obsažené ve vzorku. Pro zobrazení ostatních prvních, které nejsou z prvního měřeného rozsahu patrné slouží druhé měření s větším rozsahem.



Obr. č. 14: Rentgenový fluorescenční spektrometr ELVA X

5.6 Optická mikroskopie

Pro vyhodnocení vzorků optickou mikroskopií byl použit světelný mikroskop na průchod Zeiss NU (viz Obr. č. 15). Snímky byly získány fotoaparátem SONY F717. Vzorky byly připraveny lisováním na velmi malou tloušťku, která by umožnila průchod světla.



Obr. č. 15: Optický mikroskop Zeiss NU

5.7 Propustnost pro plyny

Plynová propustnost polymerních materiálů je způsobena trhlinkami, mezimolekulárními mezerami nebo pórovitostí materiálů. Měření probíhá vložením vzorku do měřicí komory. Tak vzniknou dvě oddělené komory, v jedné je přetlak způsobený naplněním měřeného plynu, v druhé podtlak. Použitými plyny byly dusík a vzduch, tělíska byla vystřížena z tenké fólie zkoušeného materiálu. Použitý tlak by $2 \cdot 10^5$ Pa, teplota 35 °C. Měřicí zařízení viz Obr. č. 16.



Obr. č. 16: Zařízení používané k hodnocení plynopropustnosti

5.8 Testování protimikrobní účinnosti

5.8.1 Použité organismy

a) *Staphylococcus aureus* CCM 3953

b) *Escherichia coli* CCM 3954

c) *Candida parapsilosis* CCM 8260

Původ kultur: Česká sbírka mikroorganismů Brno (CCM)

5.8.2 Použitá agarová media

a) Pro kultivaci bakterií (*S. aureus*, *E. coli*)

Muller-Hinton agar

Složení (na 1000 ml dest.vody):

pepton 17,5 g, hovězí extrakt 4,0 g, škrob 1,5 g, agar 15,0 g.

b) Pro kultivaci kvasinek (*C. parapsilosis*)Sabouraudův agar

Složení (na 1000 ml dest. vody):

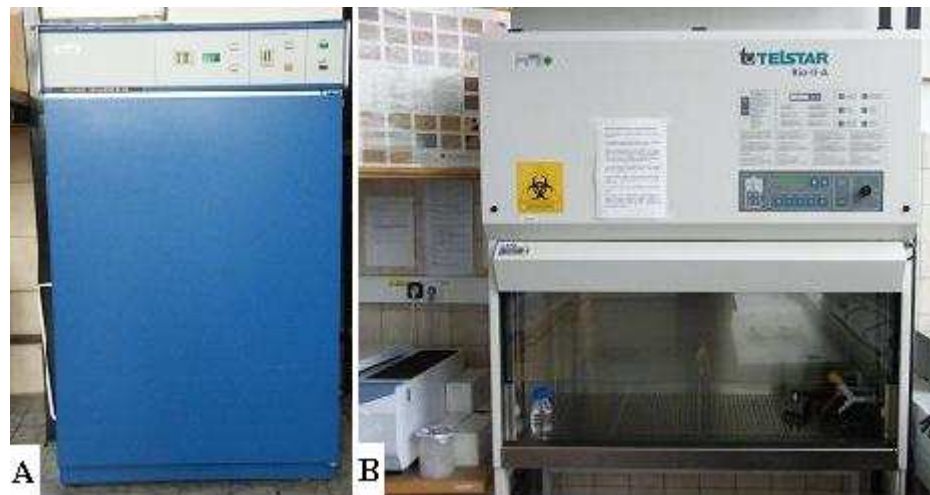
pepton 5,0 g, masový extrakt 5,0 g, glukosa 40 g, agar 15,0 g.

5.8.3 Postup testů

Navážky živných půd byly suspendovány v destilované vodě a sterilizovány při teplotě 121 °C po dobu 20 minut. Po ochlazení na 50 °C byly agarové živné půdy rozlity do Petriho misek a ponechány ztuhnout. Tři série Petriho misek byly zaočkovány 100 µl suspenze mikroorganismů ve sterilním fyziologickém roztoku (NaCl 8,5 g/l). Každá série jinou kulturou. Inokulum bylo rozetřeno sterilní skleněnou tyčinkou po celé ploše Petriho misky.

Po zaočkování byly na Petriho misky vloženy příslušné vzorky, opláchnuté destilovanou vodou o velikosti 1,5 x 1,5 x 0,1 cm připravené lisováním, s ručním dobrušováním. Vzorky byly ponechány v Petriho misce po dobu 5 hodin při teplotě inkubátoru (36 °C). Po jejich odstranění se sledoval růst bakterií na ploše otisku vzorku při stejné teplotě po dobu dalších 19 hodin. Pro dokumentaci růstu bakterií byl použit fotoaparát Fujifilm S8000.

Očkování půd probíhalo v aseptickém boxu Telstar II–A, růst bakterií v inkubátoru BIOLOGICAL THERMOSTAT BT–120 viz Obr. č. 17.

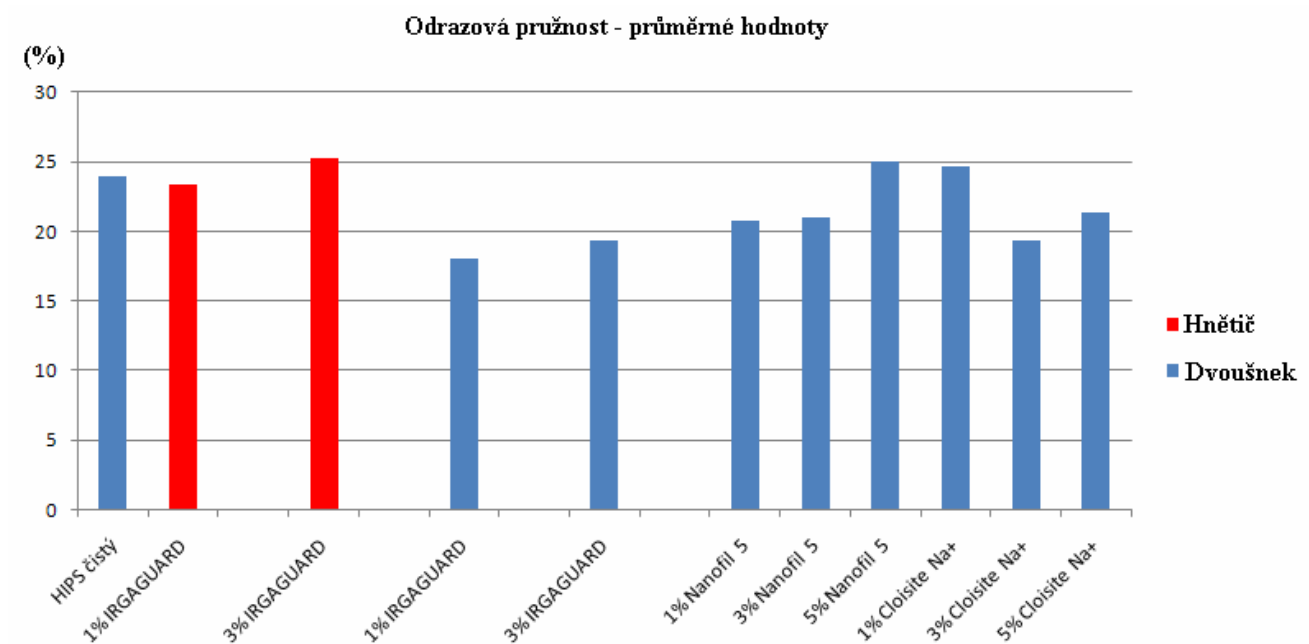


Obr. č. 17: a) Biological Thermostat BT-120, b) Aseptický box Telstar II-A

6 DISKUZE A VÝSLEDKY

6.1 Odrazová pružnost

Shrnutí výsledků z testů odrazové pružnosti je obsahem tabulky č. 2 a grafického zpracování na Obr. č. 18. Měření probíhalo pouze pro materiál HIPS. Srovnáním 1, 3 popř. 5% koncentrace plnění dojdeme k obecnému závěru, že s rostoucí koncentrací plniva se zlepšuje odrazová pružnost. Podmínkou ovšem zůstává mimo jiné dobrá dispergace plniva v matrici, kterou lze srovnat u materiálu IRGAGUARD® v plnění 1 a 3 %. Dispergace probíhala dvojnásobem, na dvoušneku a na hnětiči. Vyšší odrazovou pružnost a pravděpodobně i lepší dispergaci plniva vykazuje materiál zamíchaný na hnětači. Zde si ovšem třeba uvědomit, že zvýšení odrazové pružnosti nemusí zcela záviset pouze na dispergaci plniva, ale pokud bychom srovnávali jednotlivé druhy plniv mezi sebou tak také na jeho afinitě k polymerní matrici. Plnivem zvyšujícím odrazovou pružnost oproti čistému HIPS byl pouze IRGAGUARD® v koncentraci 3 % a Nanofil® 5 v 5% koncentraci, pokud tedy označíme vzorek 1% Cloisite® Na⁺ za chybný nejspíš v důsledku lokální nestability či nehomogenity. Ostatní plniva s jinou koncentrací bohužel odrazovou pružnost spíše snižují.



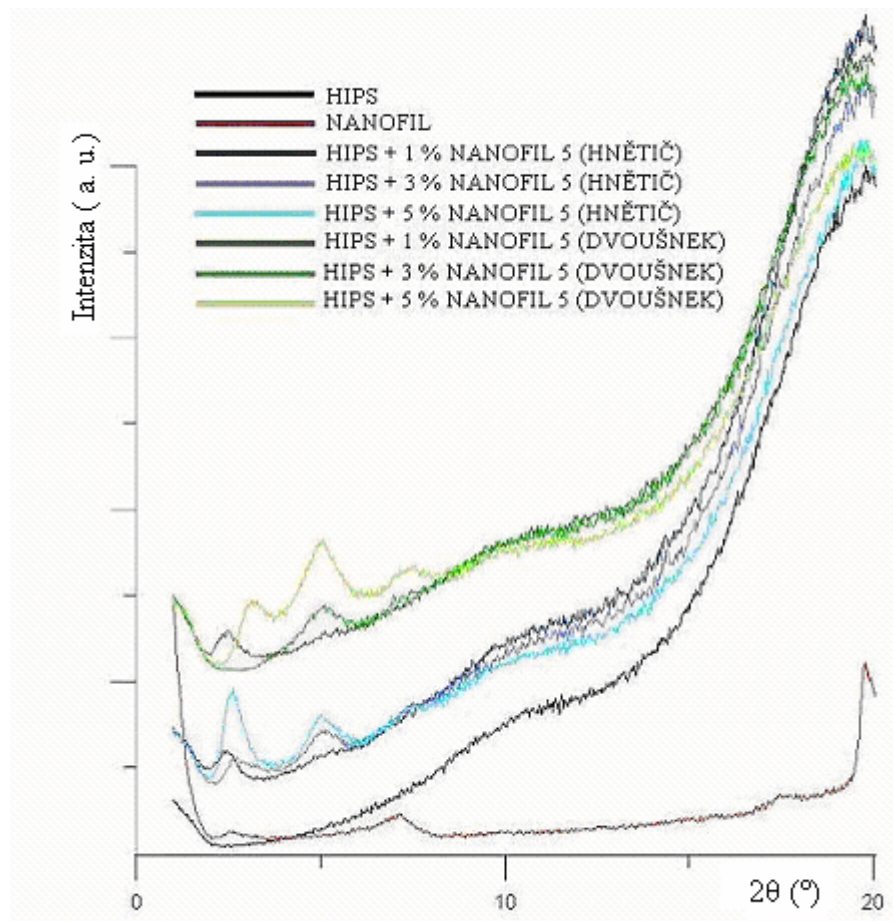
Obr. č. 18: Graf průměrných hodnot odrazové pružnosti

Materiál	Množství a druh plniva	Způsob zpracování	Průměrná hodnota odrazové pružnosti	Směrodatná odchylka	Medián
HIPS	-	-	24	1,7	25
HIPS	1 % IRGAGUARD [®] B 5000	hnětič	23,3	1,5	23
HIPS	3 % IRGAGUARD [®] B 5000	hnětič	25,3	1,1	26
HIPS	1 % IRGAGUARD [®] B 5000	dvoušnek	18,0	0,0	18
HIPS	3 % IRGAGUARD [®] B 5000	dvoušnek	19,3	1,1	20
HIPS	1 % Nanofil [®] 5	dvoušnek	20,7	1,1	20
HIPS	3 % Nanofil [®] 5	dvoušnek	21,0	1,7	22
HIPS	5 % Nanofil [®] 5	dvoušnek	25,0	1,0	25
HIPS	1 % CLOISITE [®] Na ⁺	dvoušnek	24,7	1,5	25
HIPS	3 % CLOISITE [®] Na ⁺	dvoušnek	19,3	1,1	20
HIPS	5 % CLOISITE [®] Na ⁺	dvoušnek	21,3	1,1	22

Tab. č. 2: Naměřené hodnoty odrazové pružnosti

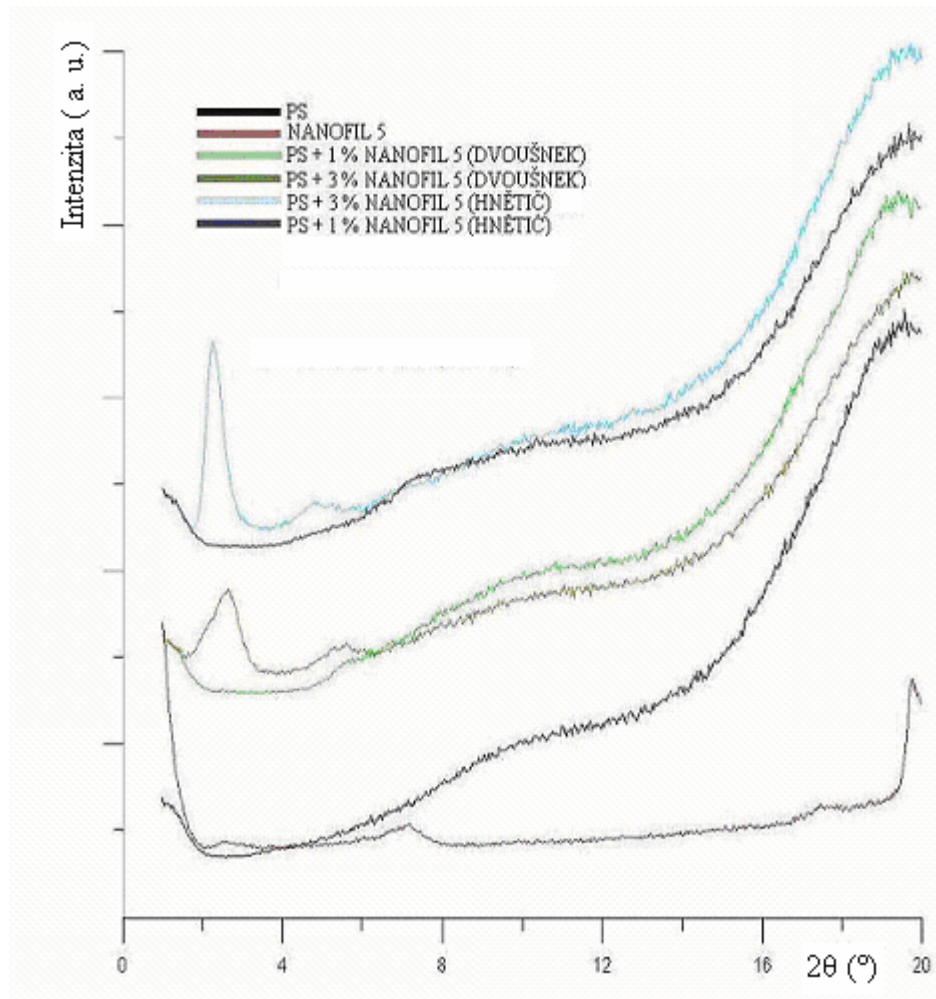
6.2 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Vyhodnocení XRD křivek (viz Obr. č. 19–25) vypovídá o dosažené úrovni rozpadu plniva, hlavně destičkovitých jílu. Charakter jednotlivých křivek je odrazem složení nanokompozitu, poukazuje na distribuci plniva, jeho rozvrstvení a morfologii. Červená křivka zpravidla vždy přísluší čistému plnivu, černá matici. Křivky zelených odstínů představují způsob zpracování daných nanokompozitů na dvoušneku, modré odstíny na hnětiči.



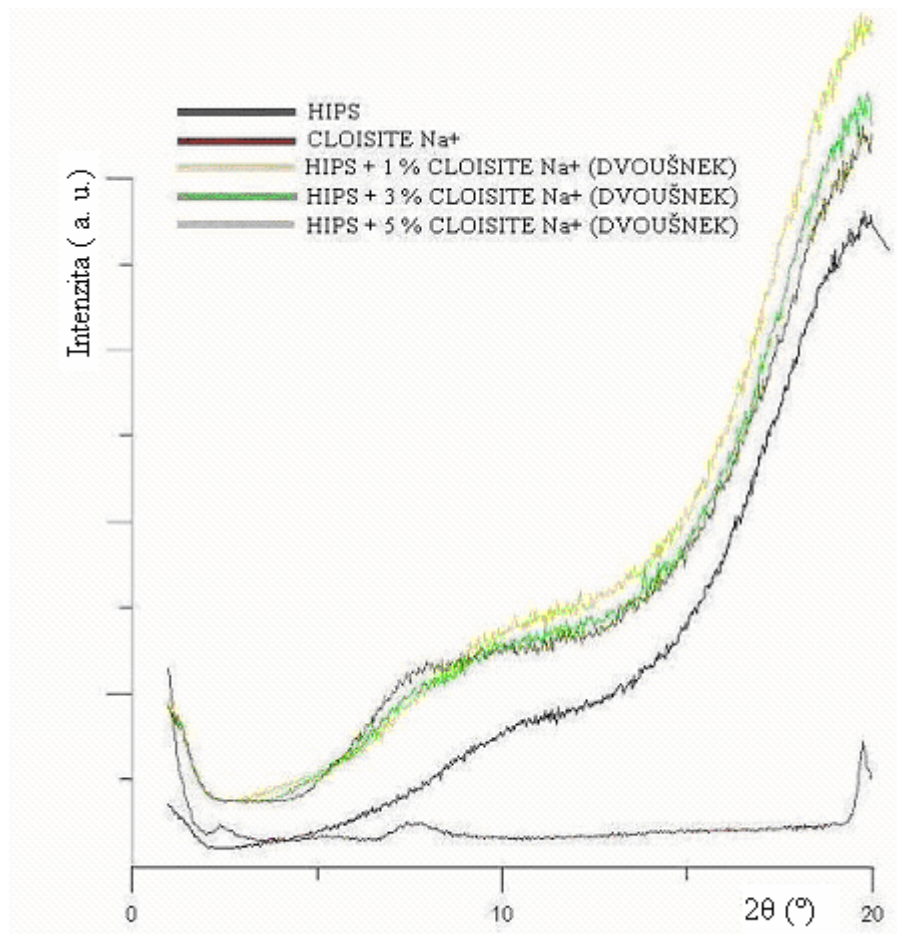
Obr. č. 19: XRD křivky pro HIPS s různým obsahem Nanofil[®] 5

Na obrázku č. 19 můžeme pozorovat XRD křivky pro interakci plniva Nanofil[®] 5 s maticí HIPS pro různé koncentrace a způsoby míchání. Z křivek nanokompozitů jsou patrné intenzivní píky příslušející pravděpodobně dispergovanému a částečně exfoliovanému plnivu, míru případné interkalace by bylo nutné potvrdit ještě pomocí TEM analýzy. K dokonalému rozvrstvení plniva v matici nedošlo ani v jednom pozorovaném vzorku.



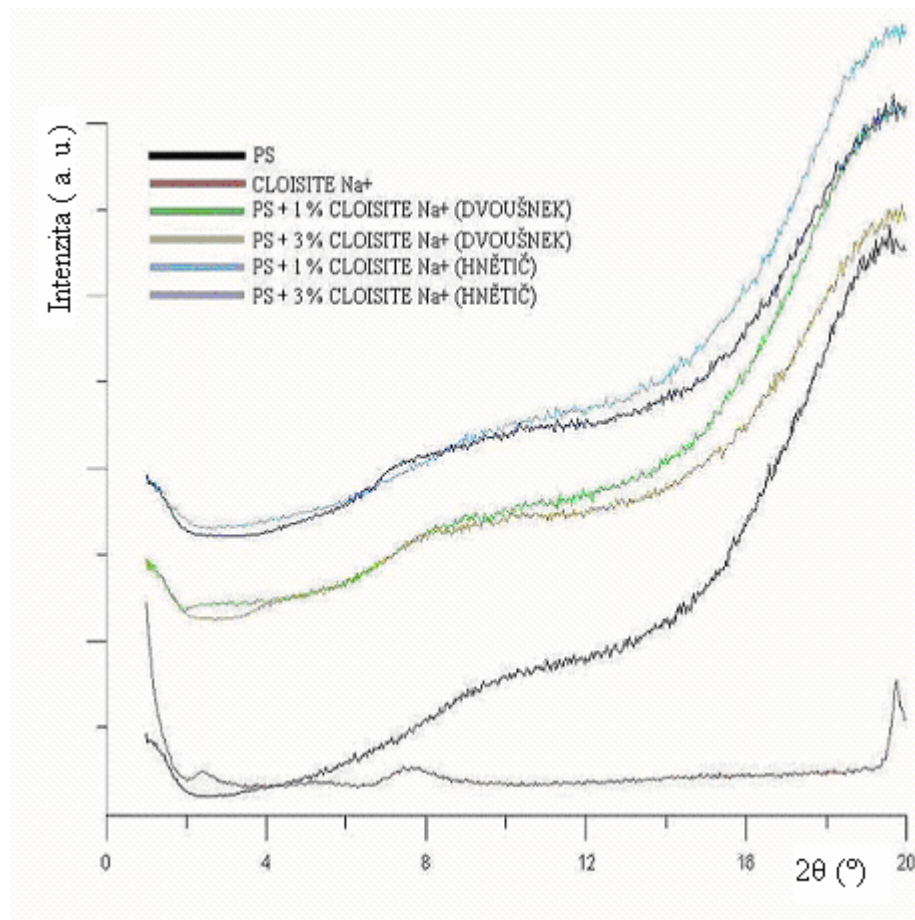
Obr. č. 20: XRD křivky pro PS s různým obsahem Nanofil[®] 5

Nanokompozit složený z nanoplňiva Nanofil[®] 5 a matrice standardního polystyrenu, jehož XRD křivky jsou na obrázku č. 20 byl měřen pouze v 1% a 3% koncentraci. Intenzivní píky při vyšším plnění poukazují na vrstevnatou strukturu plniva obsaženou v nanokompozitu. Při 1% plnění můžeme předpokládat interkalaci či dokonce exfoliaci v polymerní matici a nebo také dispergaci jednotlivých vrstevnatých domén takovým způsobem, že rentgenové záření není schopné jejich detekce vlivem nerovnoměrného natočení odrazových rovin vůči sobě. Skutečnou strukturu nanokompozitu by bylo vhodné potvrdit metodou TEM. Srovnáním s HIPS vzorky však lze říci, že u PS byl získán lepší výsledek.



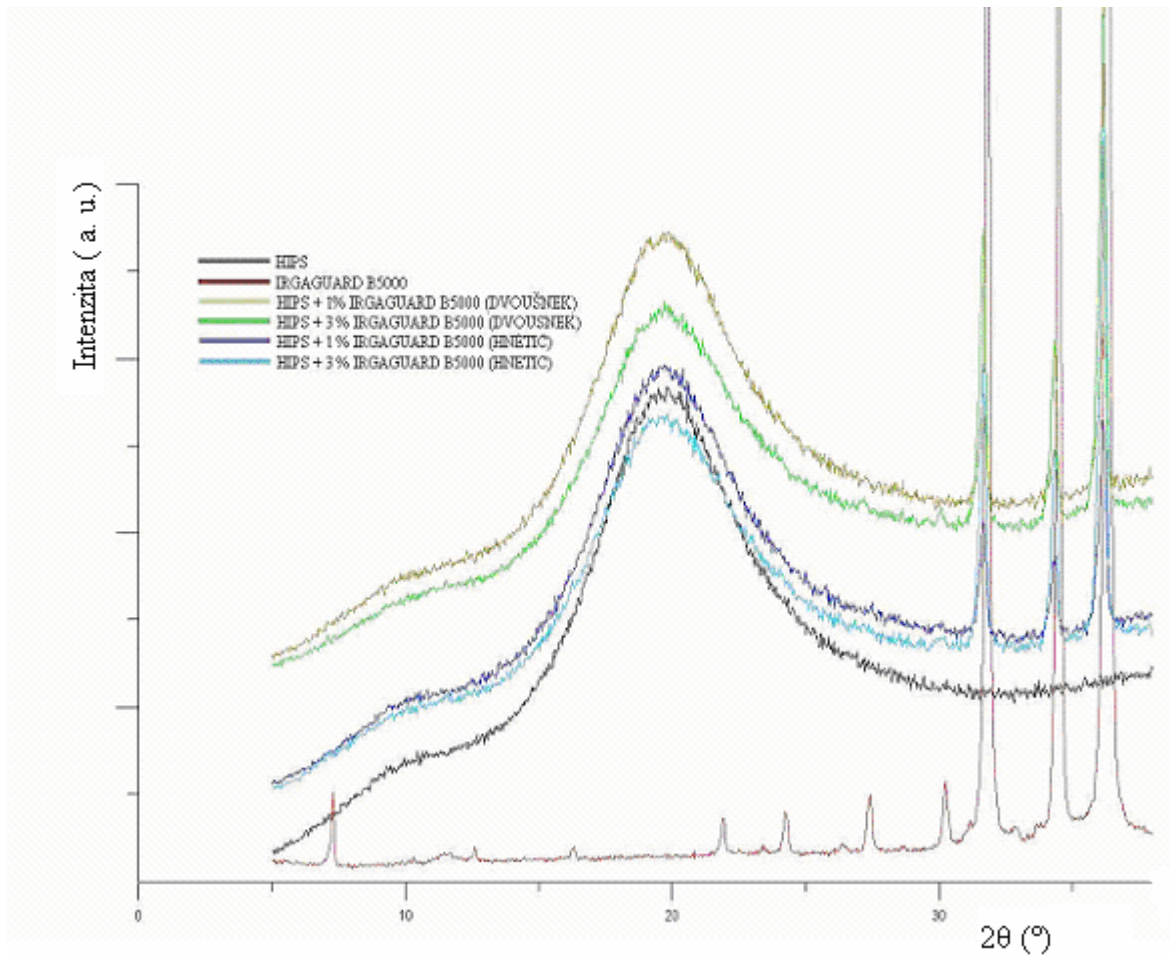
Obr. č. 21: XRD křivky pro HIPS s různým obsahem CLOISITE[®] Na⁺

Dalším hodnoceným systémem byl Cloisite[®] Na⁺ opět v PS a HIPS matrici. Obecně, charakteristický pík čistého plniva CLOISITE[®] Na⁺ se nachází kolem hodnoty 7° 2θ. Obrázek č. 21 potvrzuje výskyt tohoto píku i u nanokompozitů, kde jeho intenzita je přímo úměrná koncentraci nanoplňiva. Měření probíhalo pouze pro CLOISITE[®] Na⁺ zamíchaný v matrici HIPS na dvoušneku, tudíž hodnocení účinnosti míchání jednotlivých metod v tomto případě odpadá.



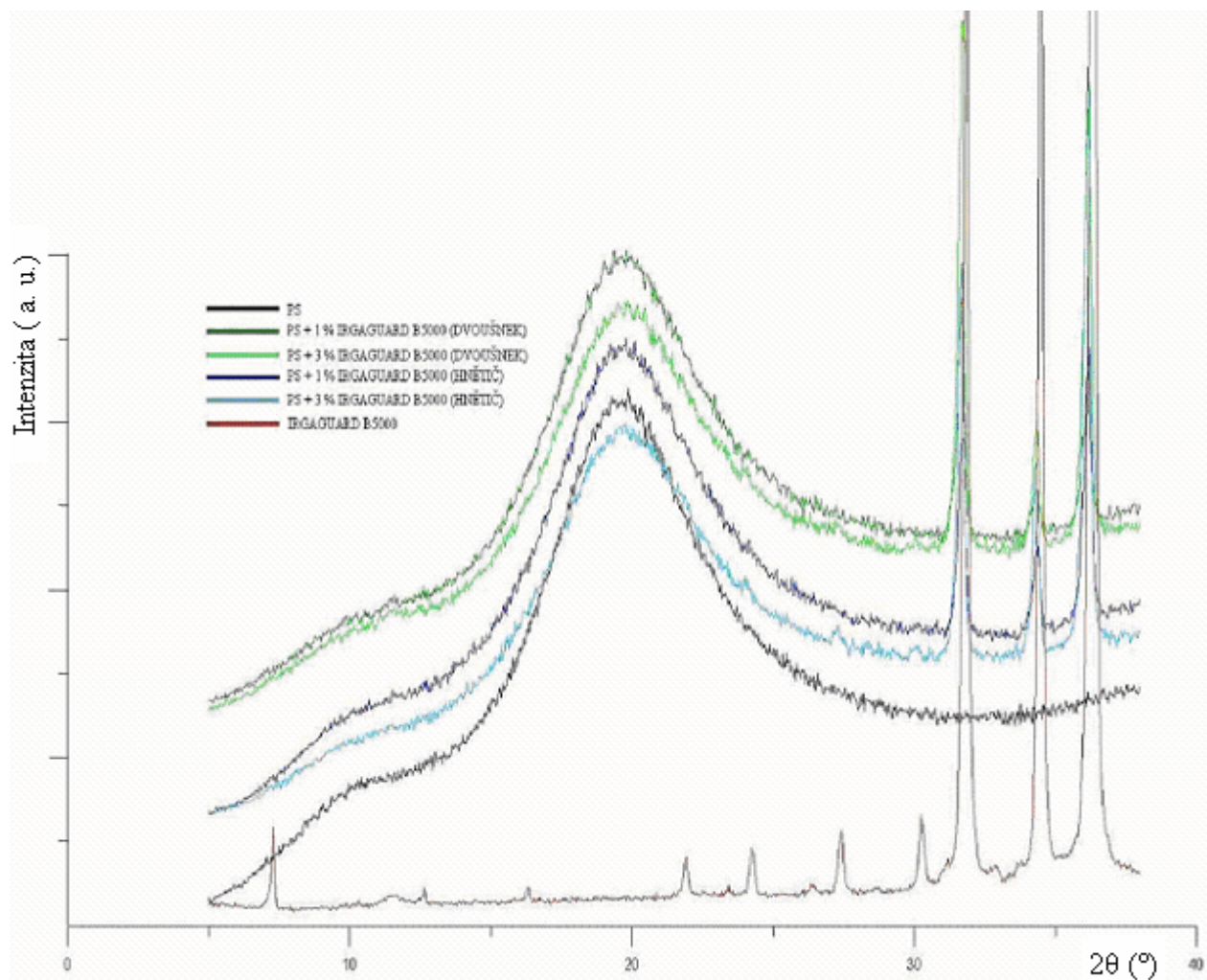
Obr. č. 22: XRD křivky pro PS s různým obsahem CLOISITE[®] Na⁺

Obrázek č. 22 představuje XRD křivky standardního polystyrenu a nanopliva CLOISITE[®] Na⁺, opět s charakteristickým píkem při 7° 2θ. Tento pík v nanokompozitech již není tak intenzivní jako při použití matrice HIPS, ani rozdíly v koncentracích nejsou z intenzity píků jasně patrné. Zde by se dalo uvažovat na interkalaci, nebo dokonce exfoliaci jednotlivých vrstev materiálu CLOISITE[®] Na⁺. Vhodné by bylo podrobit vzorky TEM analýze, která by exfoliaci jednotlivých vrstev buď vyvrátila, nebo potvrdila.

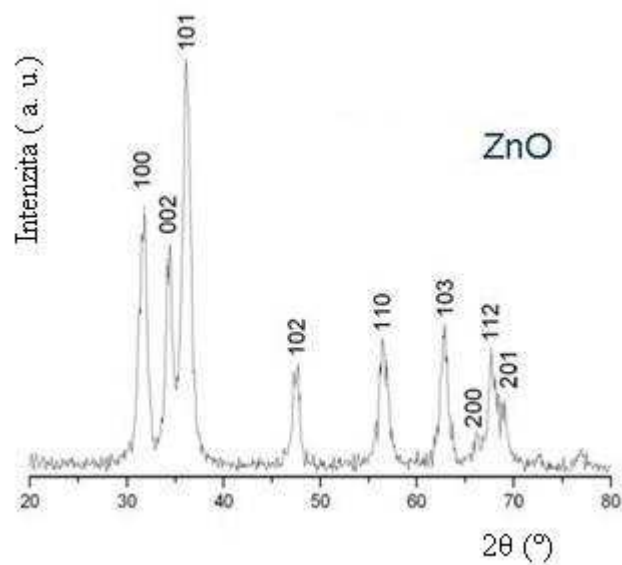


Obr. č. 23: XRD křivky pro HIPS s různým obsahem IRGAGUARD[®] B 5000

Na obrázku č. 23 a 24 můžeme vidět XRD křivky pro nanokompozit IRGAGUARD[®] B 5000 v matrici HIPS a PS. Tři poměrně vysoké píky v oblasti mezi 30° až 40° 2θ náleží pravděpodobně podle grafu z literatury (viz. Obr. č. 25) a analýzy XRF (viz následující kapitola) oxidu zinečnatému.



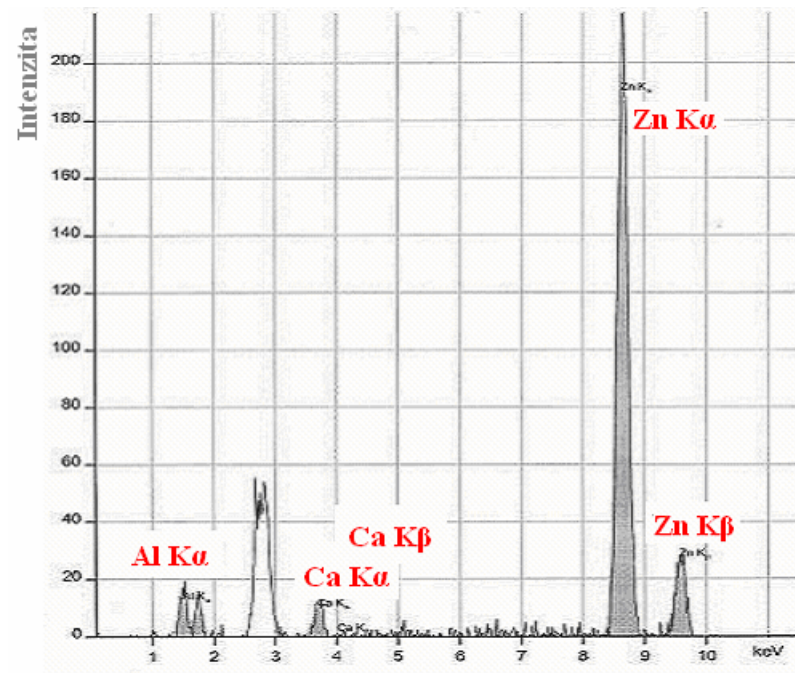
Obr. č. 24: XRD křivky pro PS s různým obsahem IRGAGUARD® B 5000



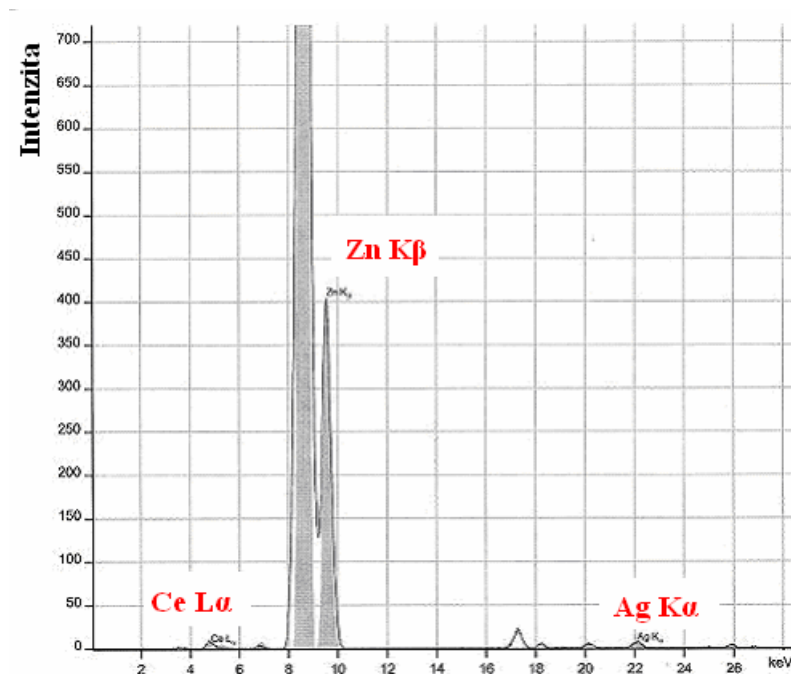
Obr. č. 25: XRD analýza ZnO nanočástic. [50]

6.3 Rentgenová fluorescenční spektroskopie (XRF)

Plnivo IRGAGUARD[®] B 5000 dle materiálového listu (viz příloha č. 1) mělo být nano-stříbro na nosiči zeolitu a mělo být určeno pro použití jako antibakteriální přísada, což bylo předmětem této práce. K našemu překvapení, úvodní analýzy potřebné pro porovnání vstupních charakteristik použitých systémů daly výsledek, který tomuto tvrzení vůbec neodpovídal. Prvková analýza plniva IRGAGUARD[®] B 5000 dala možnost odhadnout jeho elementární složení. Jak ukazují grafy s rozdílným rozsahem měření (viz Obr. č. 26, 27) nalézají se zde píky charakteristické pro prvky obsažené ve vzorku, z jejich velikosti lze usuzovat i na jejich kvantitu. Určení kvantity je v tomto případě ovšem pouze orientační, stanovení přesného množství každého prvku by vyžadovalo časově náročnou kalibraci měřicího zařízení. Označení $K\alpha$, $K\beta$ za značkou prvku naznačuje současnou polohu excitovaného elektronu (elektronová hladina K) a index α nebo β jeho původní umístění (hladina L nebo M). Pokud se soustředíme na přítomnost jednotlivých prvků ve vzorku, můžeme je seřadit vzestupně podle množství Ag, Ce, Ca, Al, Zn. Z uvedeného elementárního obsahu vzorku lze usoudit na nepřítomnost jakéhokoliv hlinitokřemičitanu (zeolitového nosiče) vzhledem k úplné absenci křemíku a minimálního obsahu hliníku. Cer je prvek, který se nalézá pouze ve sloučeninách, zejména v rudách vzácných zemin. Stříbro je zastoupeno minimálně, oproti zinku jehož dva píky představují největší plochu. Z charakteristických píků zinku a jejich velikosti můžeme tedy usuzovat na složení v podobě oxidu zinečnatého.



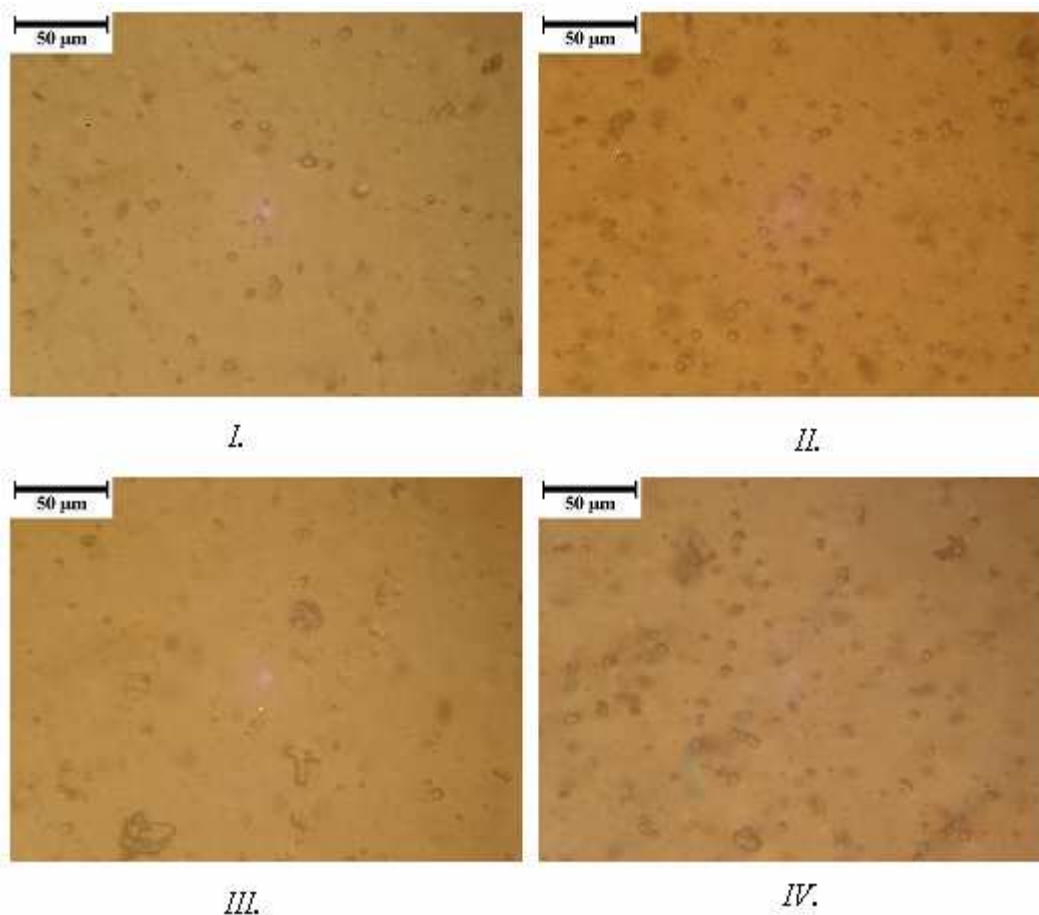
Obr. č. 26: Prvková analýza vzorku čistého plniva IRGAGUARD[®] B 5000 metodou XRF, první rozsah měření



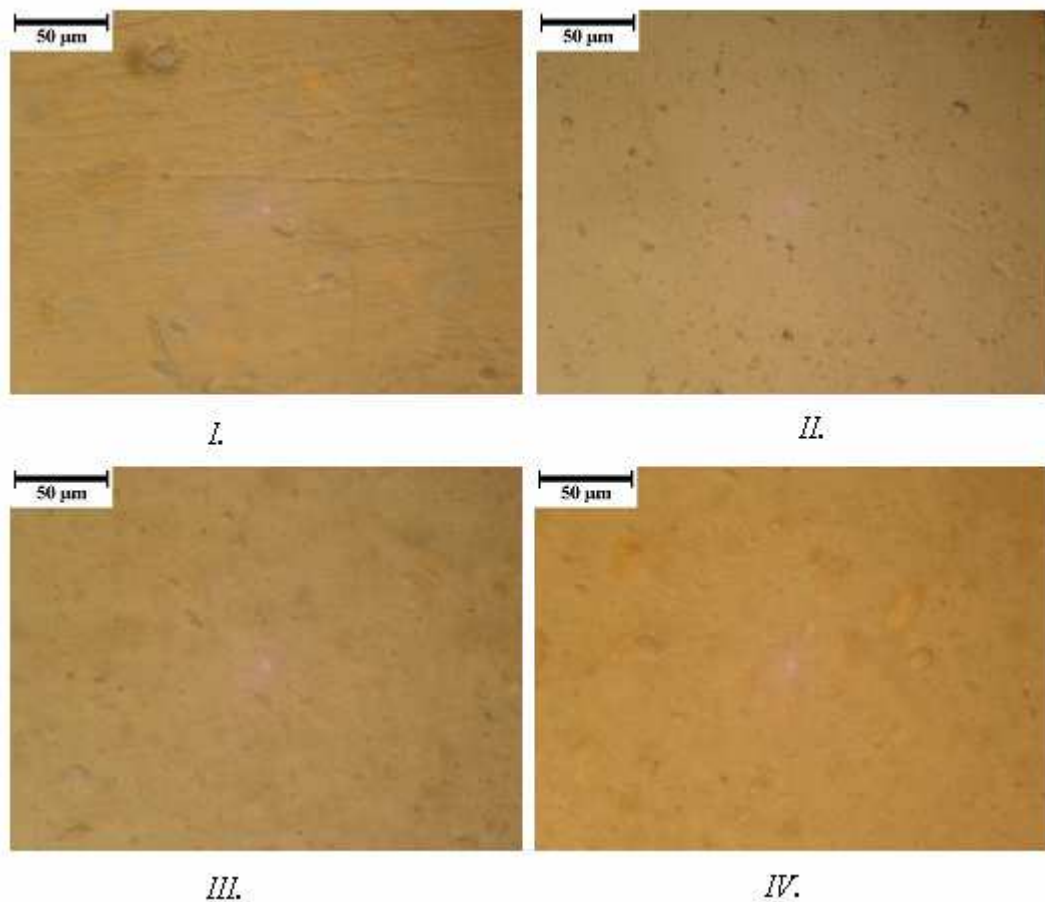
Obr. č. 27: Prvková analýza vzorku čistého plniva IRGAGUARD[®] B 5000 metodou XRF, druhý rozsah měření.

6.4 Optická mikroskopie

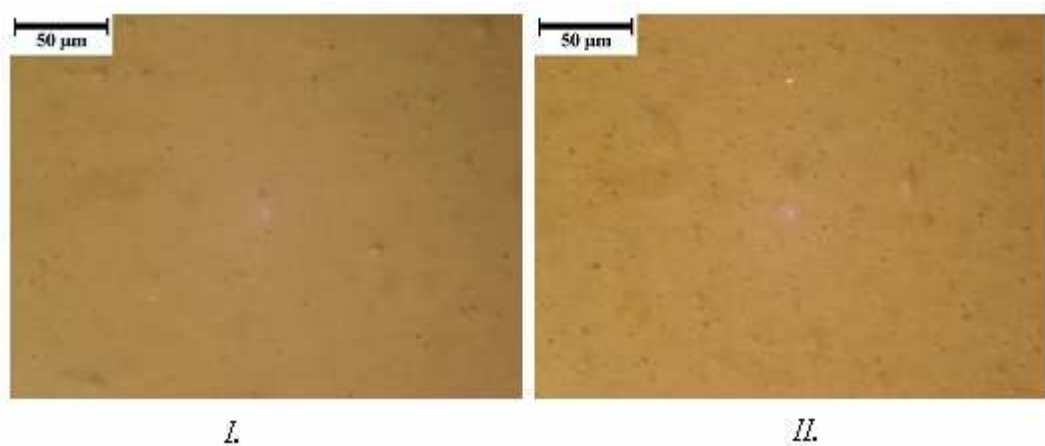
Fotografie získané z optického mikroskopu doplňují informace z rentgenografie o dispergaci nanoplňiva v matrici. Pokud by byl z fotografií patrný obsah plniva ve formě např. černých teček apod., znamenalo by to, že částice plniva mají rozměr v řádu mikrometrů, tedy že došlo k určitému stupni agregace nanoplňiva. Již z názvu nanoplňivo je patrný rozměr částic v řádu nanometrů, které ovšem nelze optickým mikroskopem rozpoznat. Fotografie zachycují vzorky plněné plnivem IRGAGUARD[®] (viz Obr. č. 29), Nanofil[®] 5 (viz Obr. č. 29) a CLOISITE[®] Na⁺ (viz Obr. č. 30) v různých koncentracích. Zmíněné černé tečky a jiné skvrny na všech fotografiích patrně nejsou v tomto případě agregáty nanoplňiva, ale pouze vzduchové mikrobublínky, které zůstaly v materiálu při lisování vzorků. Můžeme tedy konstatovat že dispergace nanoplňiva proběhla úspěšně bez agregací.



Obr. č. 28: Snímek z optického mikroskopu: I. PS + 1 % IRGAGUARD[®] B5000 (Hnětič), II. PS + 3 % IRGAGUARD[®] B5000 (Hnětič), III. PS + 1 % IRGAGUARD[®] B5000 (Dvoušnek), IV. PS + 3 % IRGAGUARD[®] B5000 (Dvoušnek)



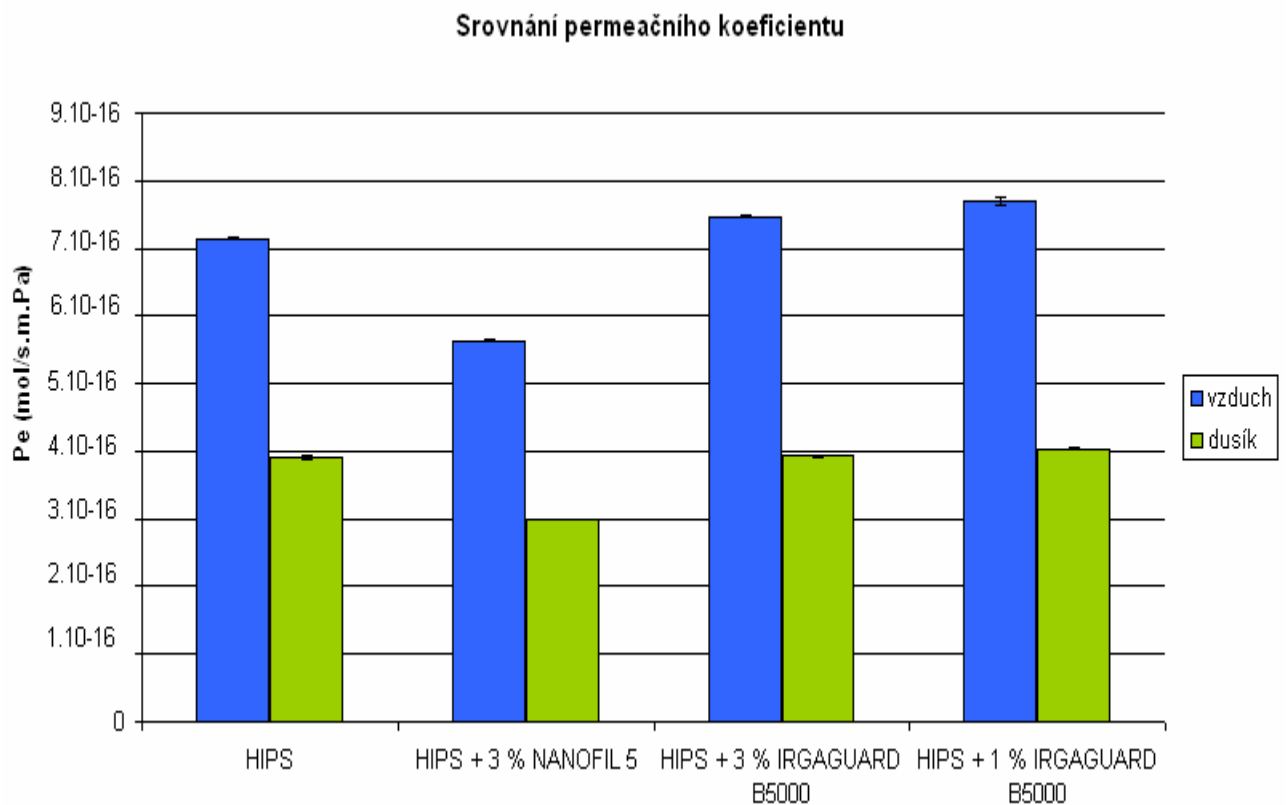
Obr. č. 29: Snímek z optického mikroskopu: I. PS + 1 % Nanofil[®] 5 (Hnětič), II. PS + 1 % Nanofil[®] 5 (Dvoušnek), III. PS + 3 % Nanofil[®] 5 (Hnětič), IV. PS + 3 % Nanofil[®] 5 (Dvoušnek)



Obr. č. 30: Snímek z optického mikroskopu: I. PS + 1 % CLOISITE[®] Na⁺ (Dvoušnek), II. PS + 3 % CLOISITE[®] Na⁺ (Dvoušnek)

6.5 Propustnost pro plyny

Bariérové vlastnosti vzorků ve formě tenké HIPS fólie o tloušťce zpravidla kolem 0,2 mm, byly měřeny pro vzduch a dusík, graficky zpracovány do grafu na Obr. č. 36. Nanofil[®] 5 v materiálu snižoval koeficient permeace a tím vylepšoval jeho bariérové vlastnosti, což se už nedá tvrdit o plnivu IRGAGUARD[®] s jehož obsahem bariérové vlastnosti zůstaly přibližně stejné (dusík) a nebo se mírně zhoršily (vzduch).

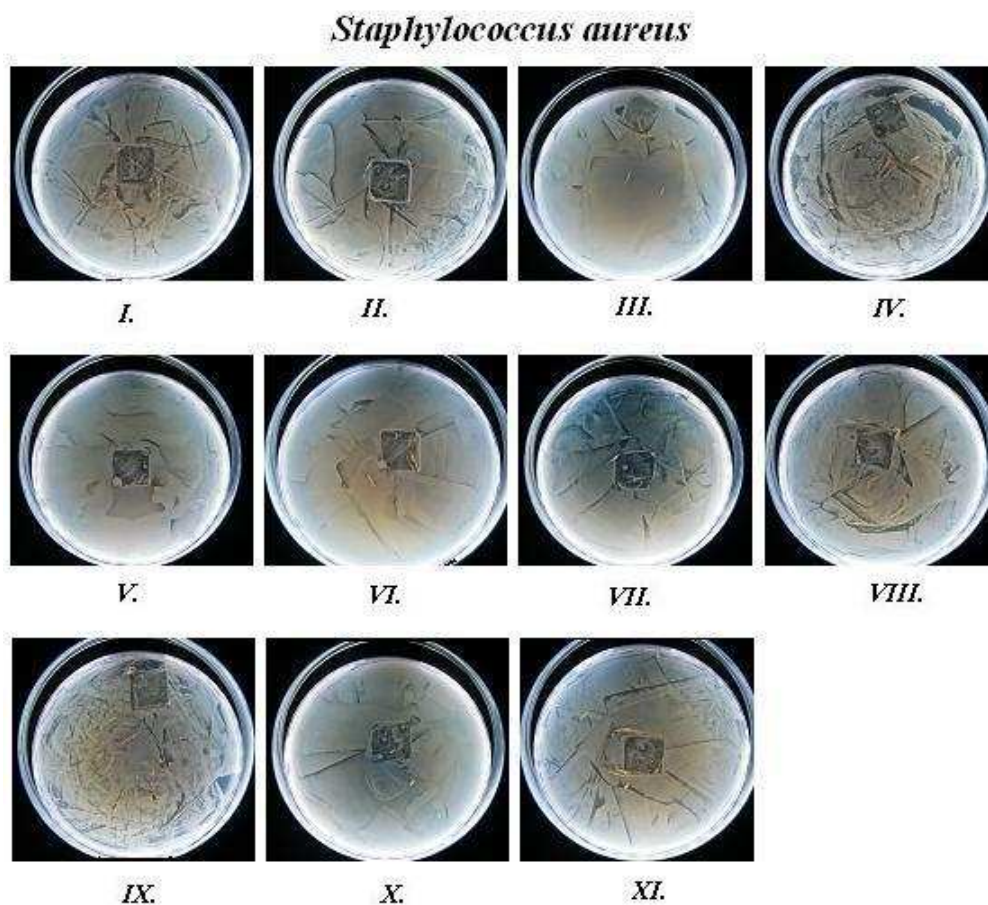


Obr. č. 31: Graf hodnot permeačního koeficientu

6.6 Protimikrobní testy

Testy protimikrobní účinnosti prováděné na materiálu s matricí jak PS, tak HIPS obsahovaly zpravidla nanoplnivo IRGAGUARD[®] v různých koncentracích, výjimku tvořil vzorek obsahující Nanofil[®] 5. Po 24 hodinové inkubaci bakterií a kvasinek na živném médiu nelze vypořádat výrazné omezení jejich růstu na místě dřívějšího umístění vzorku. Otisk vzorku v živném médiu je na fotografiích zachycujících bakterie po zmíněných 24 hodinách inkubace (viz Obr. č. 32–34) dobře viditelný. Částečná absence bakterií v tomto prostoru byla způsobena spíše fyzickou přítomností vzorku samotného než predikovanou antibakteriální aktivitou plniva.

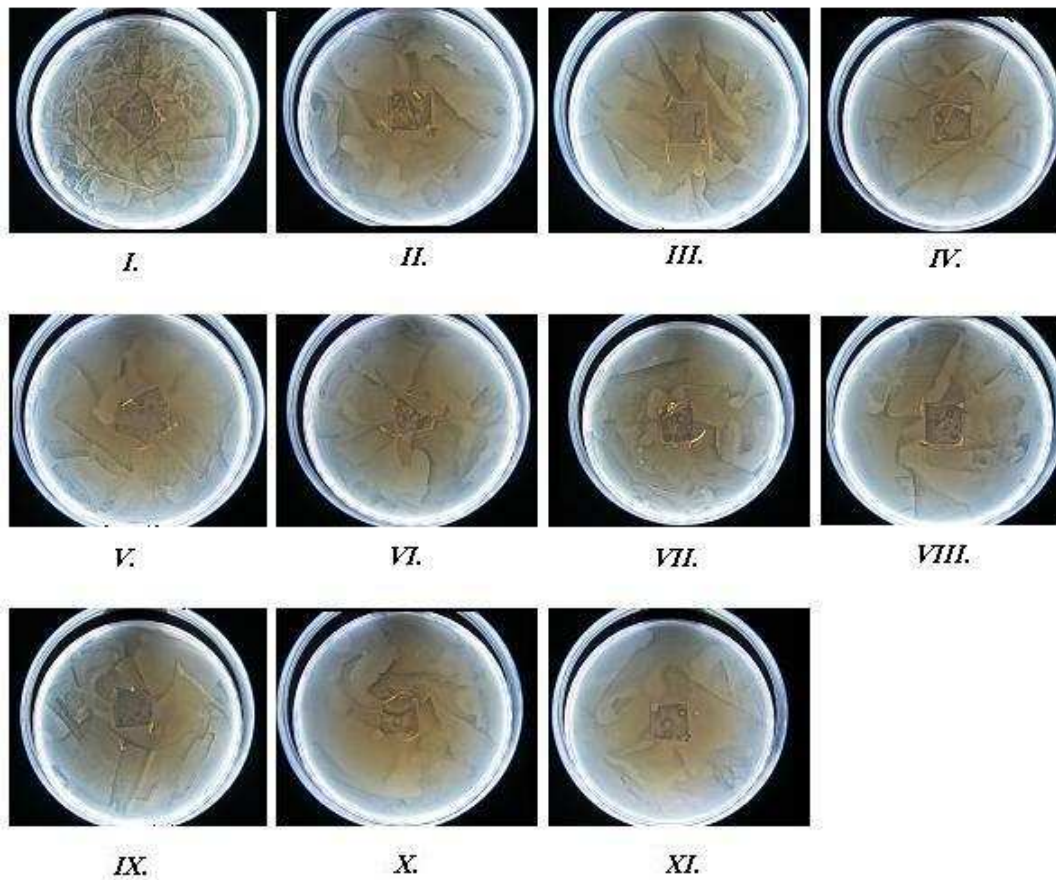
Inhibiční účinek iontů stříbra na bakterie byl potvrzen množstvím experimentálních vědeckých prací a publikován v řadě odborných časopisů. Podobné vlastnosti byly pozorovány také u oxidu zinečnatého, ovšem počet publikací je nesrovnatelně menší a účinnost v porovnání se stříbrem pravděpodobně také nižší. Vzhledem k nízkému obsahu stříbra v nanoplnivu se tedy nedá předpokládat jeho vliv na antibakteriální účinnost. Přestože vzorek obsahoval ZnO, může negativní výsledek antibakteriálních testů vycházet z jiných příčin než jeho nedostatečná antibakteriální aktivita. Je nutné přihlížet k faktu, že látka s antibakteriální aktivitou musí nějakým způsobem být součástí povrchu kde dochází k růstu bakterií nebo k němu difundovat skrz matrici. Testy by bylo proto nutné provádět v delším časovém horizontu.

Obr. č. 32: Výsledky protimikrobních testů pro *S. aureus*

číslo vz.	Materiál	Množství plniva*	Způsob dispergace	Hodnocení
I.	HIPS	0 %	-	negativní
II.	HIPS	1 %	dvoušnek	negativní
III.	HIPS	3 %	dvoušnek	negativní
IV.	HIPS	1 %	hnětič	negativní
V.	HIPS	3 %	hnětič	negativní
VI.	HIPS	0 %	-	negativní
VII.	PS	1 %	dvoušnek	negativní
VIII.	PS	3 %	dvoušnek	negativní
IX.	PS	1 %	hnětič	negativní
X.	PS	3 %	hnětič	negativní
XI.	HIPS	3 % Nanofil [®]	dvoušnek	negativní

* Použitým plnivem je (vyjma vzorku č. XI) IRGAGUARD[®] B 5000

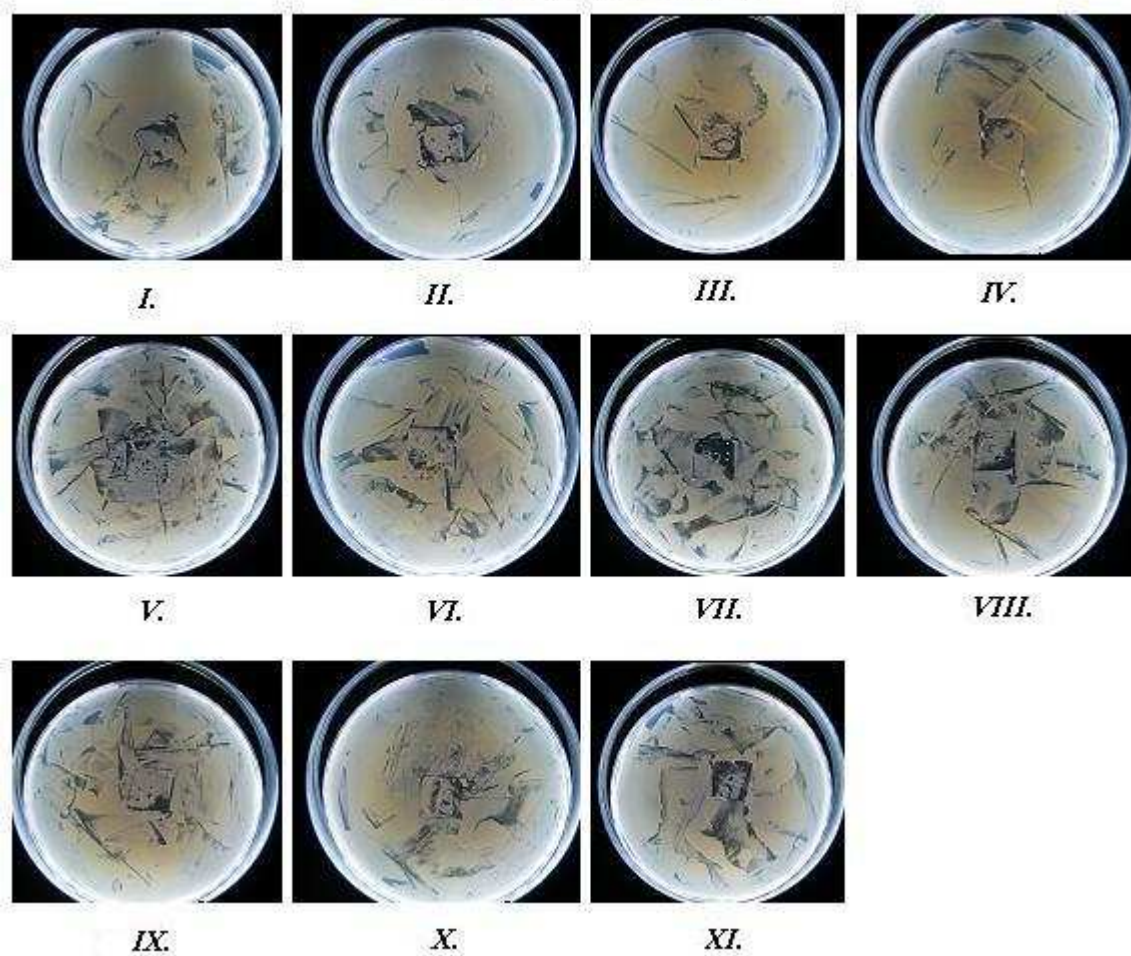
Tab. č. 3: Legenda k obrázku č. 32.

Escherichia coliObr. č. 33: Výsledky protimikrobních testů pro *E. coli*

číslo vz.	Materiál	Množství plniva*	Způsob dispergace	Hodnocení
<i>I.</i>	HIPS	0 %	-	negativní
<i>II.</i>	HIPS	1 %	dvoušnek	negativní
<i>III.</i>	HIPS	3 %	dvoušnek	negativní
<i>IV.</i>	HIPS	1 %	hnětič	negativní
<i>V.</i>	HIPS	3 %	hnětič	negativní
<i>VI.</i>	HIPS	0 %	-	negativní
<i>VII.</i>	PS	1 %	dvoušnek	negativní
<i>VIII.</i>	PS	3 %	dvoušnek	negativní
<i>IX.</i>	PS	1 %	hnětič	negativní
<i>X.</i>	PS	3 %	hnětič	negativní
<i>XI.</i>	HIPS	3 % Nanofil [®]	dvoušnek	negativní

* Použitým plnivem je (vyjma vzorku č. XI) IRGAGUARD[®] B 5000

Tab. č. 4: Legenda k obrázku č. 33.

Candida parapsilosisObr. č. 34: Výsledky protimikrobních testů pro *C. parapsilosis*

číslo vz.	Materiál	Množství plniva*	Způsob dispergace	Hodnocení
<i>I.</i>	HIPS	0 %	-	negativní
<i>II.</i>	HIPS	1 %	dvoušnek	negativní
<i>III.</i>	HIPS	3 %	dvoušnek	negativní
<i>IV.</i>	HIPS	1 %	hnětič	negativní
<i>V.</i>	HIPS	3 %	hnětič	negativní
<i>VI.</i>	HIPS	0 %	-	negativní
<i>VII.</i>	PS	1 %	dvoušnek	negativní
<i>VIII.</i>	PS	3 %	dvoušnek	negativní
<i>IX.</i>	PS	1 %	hnětič	negativní
<i>X.</i>	PS	3 %	hnětič	negativní
<i>XI.</i>	HIPS	3 % Nanofil [®]	dvoušnek	negativní

* Použitým plnivem je (vyjma vzorku č. XI) IRGAGUARD[®] B 5000

Tab. č. 5: Legenda k obrázku č. 34.

7 ZÁVĚR

Diplomová práce hodnotila vliv koncentrace a způsobu dispergace komerčního nanoplňiva IRGAGUARD[®] B 5000 a jílových nanoplňiv v matrici houževnatého a standardního polystyrenu na výsledné vlastnosti nanokompozitu. Podle údajů udávaných výrobcem, má nanoplňivo IRGAGUARD[®] B 5000 inhibiční účinek na bakterie, plísně a kvasinky, zajištěn přítomností iontů především stříbra a zinku na zeolitovém nosiči (viz příloha materiálový list). Nanoplňiva podobného složení a struktury s komerčním označením Nanofil[®] 5 a CLOISITE[®] Na⁺, u kterých se ovšem nepředpokládají antibakteriální vlastnosti, sloužila v dané míře jako srovnávací materiál. Snaha připravit vlastní nanoplňivo modifikací CLOISITE[®] Na⁺ dusičnanem stříbrným byla negativního výsledku, ve smyslu vodnaté konzistence výsledného produktu, nevhodné pro zamíchání do taveniny polymerní matrice.

Polystyren modifikovaný pomocí plňiva vykazujícího antibakteriální aktivitu by bylo možné použít v potravinářském, obalovém průmyslu a medicíně. Komerční plňivo IRGAGUARD[®] B 5000 ovšem obsahovalo ve velké míře takřka pouze oxid zinečnatý s absencí zeolitového nosiče, jak dokazuje analýza pomocí XRF. Od této skutečnosti se odvíjí všechny naměřené vlastnosti příslušného nanokompozitu, včetně negativního výsledku protimikrobních testů.

Protimikrobní aktivita oxidu zinečnatého byla diskutována v kap. 6.6.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Ducháček, V.: *Polymery dnes a zítra*, Odpadové fórum Aprochem, Milovy 2008
- [2] Hanušová, K., Dobiáš, J.: *Obaly s antibakteriální aktivitou*, Packaging 2009, vol. 2.
- [3] Veselý, K.: *Polymery: struktura, syntézy, vlastnosti, zpracování*, Česká společnost průmyslové chemie, Brno 1992, 177s., ISBN: 8002009517
- [4] Mleziva, J.: *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti, použití*, nakladatelství Sobotáles, Praha 1993, 525s., ISBN: 80-901570-4-1
- [5] Integrovaný registr znečišťování, Ministerstvo životního prostředí, [cit. 2009-05-16] nalezeno 16. 5. 2009, <http://www.irz.cz/repository/latky/styren.pdf>
- [6] Gibello, H.: *Styren a jeho polymery*, STNL, Praha 1960, 216s.
- [7] Petroleum, Ethylbenzen-Styren [cit. 2009-05-16] nalezeno 16. 5. 2009, <http://www.petroleum.cz/vyrobky/ethylbenzen-styren.aspx>
- [8] Zámorský, Z.: *Nauka o makromolekulárních materiálech, syntetické polymery, jejich výroba, struktura a vlastnosti*, VUT, Brno 1968, 187s.
- [9] Červinka, O., Dědek, V., Ferles, M.: *Organická chemie*, STNL, Praha 1970, 1072s.
- [10] Švec, P.: *Polystyren a jeho modifikace*. STNL, Praha 1985, 366s.
- [11] Polymer science learning center, [cit. 2009-05-16] nalezeno 16. 5. 2009, <http://pslc.ws/macrog//tact.htm>
- [12] Munteanu, B. S., Brebu, M., Vasile, C.: *Handbook of polymer blends and composites: Polystyrene and styrene kopolymer-based blends*, Rapra Rev. Rep., 2003, vol. 4, p. 121-184

- [13] Vojtěch, D.: *Kovové materiály*, VŠCHT Praha 2006, 184s., ISBN: 80-7080-600-1
- [14] Oligodynamic Ag⁺: The Active Ingredient in Sovereign Silver and Argentin 23 From Natural-Immunogenics Corp., [cit. 2009-05-16] nalezeno 16. 5. 2009, <http://www.natural-immunogenics.com/pdf/6.pdf>
- [15] Votava, M.: *Lékařská mikrobiologie obecná*, Neptun 2005, 351s., ISBN: 80-86850-00-5
- [16] Silver, S.: *Bacterial silver resistance: molecular biology and uses and misuses of silver compounds*, FEMS Microbiol. Rev., 2003, vol. 27, p. 341-353
- [17] Size Matters-Student Materiále, [cit. 2009-05-16] nalezeno 16. 5. 2009, <http://ck12.org/flexr/chapter/2397/>
- [18] Zelená lékárna, [cit. 2009-05-16] nalezeno 16. 5. 2009, <http://zelena.lekarna.web.cz/Ag%20-%20lity.htm>
- [19] Panyala, N. R., Havel, J.: *Silver or silver nanoparticles: a hazardous threat to the environment and human health?*, J. Appl. Biomed., 2008, vol. 6, p. 117-129
- [20] Otčenášková, M.: *Nanočástice mohou zabíjet rybí embrya*, [cit. 2009-05-16] nalezeno 16. 5. 2009, http://www.rozhlas.cz/zpravy/priroda/_zprava/702329
- [21] Jung, W. K., Koo, H. C.: *Antibacterial activity and mechanism of action of the silver ion in Staphylococcus aureus and Escherichia coli*, Appl. Environ. Microbiol., 2008, Vol. 74, p. 2171–2178
- [22] Sedlák, J.: *Mikrovlákná syntéza ZnO částic*, Bakalářská práce, UTB 2008
- [23] MUCK, A.: *Základy strukturní anorganické chemie*, nakladatelství Academia, Praha 2006, 508s., ISBN: 80–200–1326–1
- [24] Li, J. H., Hong, R. Y.: *Effects of ZnO nanoparticles on the mechanical and antibacterial properties of polyurethane coatings*, Prog. Org. Coat., 2009, vol. 64, p. 504-509
- [25] Jalal, R., Elaheh K.: *ZnO nanofluids: Green synthesis, characterization, and antibacterial activity*, Mater. Chem. Phys., 2010, vol. 121, p. 198-201

- [26] Weiss, Z.: *Jílové materiály*, Univerzita Karlova, Praha 2005, 281s., ISBN: 80-246-0868-5.
- [27] Alexandre M., Dubois P.: *Polymer-layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials*, Mater. Sci. Eng., 2000, Vol. 28, p. 63
- [28] Koo, J.: *Polymer nanocomposites: processing, characterization, and applications*, McGraw-Hill Professional, 2006, p. 272, ISBN: 0071458212
- [29] [cit. 2009-05-16] nalezeno 16. 5. 2009,
[http://www.azonano.com/images/Article_Images/ImageForArticle_2245\(2\).jpg](http://www.azonano.com/images/Article_Images/ImageForArticle_2245(2).jpg)
- [30] Achillesová, J.: *Studium tepelné odolnosti kompozitů PP a vybraných druhů plniva na bázi cloisitu*, Diplomová práce, UTB 2006
- [31] Montmorillonite Mineral Data, [cit. 2009-05-16] nalezeno 16. 5. 2009,
<http://webmineral.com/data/Montmorillonite.shtml>
- [32] Montmorillonite, [cit. 2009-05-16] nalezeno 16. 5. 2009,
<http://www.mindat.org/min-2821.html>
- [33] [cit. 2009-05-16] nalezeno 16. 5. 2009, <http://de.academic.ru/dic.nsf/dewiki/1297871>
- [34] Chriaštel', L.: *Bioinženýrstvo II*, Univerzita sv. Cyrila a Metoda v Trnave, Trnava 2005, 179s., ISBN: 80-89034-57-8
- [35] Ambrožová, J.: *Mikrobiologie v technologii vod*, VŠCHT, Praha 2004, 244s., ISBN: 807080534
- [36] Votava, M.: *Lékařská mikrobiologie obecná*, Neptun 2005, 351s., ISBN: 80-86850-00-5
- [37] Burdychová, R., Sládková, P.: *Mikrobiologická analýza potravin*, Mendelova zemědělská a lesnická univerzita, Brno 2007, 208s., ISBN 978-80-7375-116-6
- [38] Votava, M.: *Lékařská mikrobiologie speciální*, Neptun 2003, 495s., ISBN-10: 80-902896-6-5

- [39] Gram positive and negative bacteria, [cit. 2009-05-16] nalezeno 16.5.2009,
http://homepage.ntlworld.com/diamonddove/04a_Gram/Gram.htm
- [40] Schatz, M., Vondráček, P.: *Zkoušení polymerů*, STNL Praha 1979, 264s.
- [41] Klouda, P.: *Moderní analytické metody*, Pavel Klouda Ostrava 2003, 132s., ISBN: 80-86369-07-2
- [42] Holzmüller, W.: *Fyzika polymerů*, STNL Praha 1966, 625s.
- [43] Zachová, J.: *Nadmolekulární struktura POM se zaměřením na faktografii snímků získaných metodami světelné a elektronové mikroskopie, včetně RTG - prozařování*, Diplomová práce, UTB 2006
- [44] Růžička, J.: *Mikrobiologická cvičení*, UTB Academia Centrum Zlín, Zlín 2006, 66s.
- [45] Synthos[®] chemical innovations [cit. 2009-05-20] nalezeno 20.5.2009,
http://www.kaucuk.cz/docs/KRASTEN%20HOUZEVNATY_CZ.pdf
- [46] Synthos[®] chemical innovations [cit. 2009-05-20] nalezeno 20.5.2009,
<http://www.kaucuk.cz/docs/KRASTEN%20PS-Iwww.pdf>
- [47] Ciba[®] [cit. 2009-05-20] nalezeno 20.5.2009,
http://www.resikem.com.ar/admin/archivos/tecnic/233/TDS_Irgaguard_B_5000.pdf
- [48] special chemicals for polymers [cit. 2009-05-20] nalezeno 20.5.2009,
<http://www.specialchem4polymers.com/tds/cloisite-na-plus/nanoclay/6570/index.aspx>
- [49] Matweb [cit. 2009-05-20] nalezeno 20.5.2009,
<http://www.matweb.com/search/datasheettext>
- [50] [cit. 2009-05-20] nalezeno 20.5.2009, http://www.nanomt.com/sc_zno.asp

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

ABS	Standardní polystyren
EVA	Kopolymer ethylen – vinylacetát
HIPS	Houževnatý polystyren
PE	Polyethylen
PVC	Polyvinylchlorid
PP	Polypropylen
RTG	Rentgenografie
XFS	Rentgenová fluorescenční spektroskopie
SAN	Kopolymer styren – akrylonitril
T _m	Teplota tání (melt temperature) (°C)
T _f	Teplota měknutí (flow temperature) (°C)
T _g	Teplota skelného přechodu (glass temperature) (°C)
UV	Ultrafialové záření (UltraViolet)
MMT	Montmorillonit
d	Mezirovinná vzdálenost (m)
λ	Vlnová délka (m)
Θ	Braggův úhel (°)

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. č. 1: a) alkylace ethylenu na benzen, b) dehydrogenace ethylbenzenu na styren. [7]	13
Obr. č. 2: Polymerace styrenu na polystyren. [7]	15
Obr. č. 3: Konformace polystyrenu. [11].....	17
Obr. č. 4: Houževnatý polystyren. [11]	19
Obr. č. 5: Model dělení částice na menší celky	22
Obr. č. 6: Interakce plniva a matrice. [29].....	24
Obr. č. 7: Struktura montmorillonitu. [33].....	25
Obr. č. 8: Grampozitivní bakterie (vlevo), gramnegativní bakterie (vpravo. [39]	27
Obr. č. 9: Zkušební zařízení podle Schoba. [40]	29
Obr. č. 10: Braggův zákon. [4]	30
Obr. č. 11: Zahřívání vodného roztoku CLOISITE [®] Na ⁺ a AgNO ₃	35
Obr. č. 12: Dvoušnek	36
Obr. č. 13: Zleva: ruční vyhřívané lisy, hydraulický chladící lis	37
Obr. č. 14: Rentgenový fluorescenční spektrometr ELVA X.....	38
Obr. č. 15: Optický mikroskop Zeiss NU	38
Obr. č. 16: Zařízení používané k hodnocení plynopropustnosti.....	39
Obr. č. 17: a) Biological Thermostat BT-120, b) Aseptický box Telstar II-A	41
Obr. č. 18: Graf průměrných hodnot odrazové pružnosti	42
Obr. č. 19: XRD křivky pro HIPS s různým obsahem Nanofil [®] 5	44
Obr. č. 20: XRD křivky pro PS s různým obsahem Nanofil [®] 5	45
Obr. č. 21: XRD křivky pro HIPS s různým obsahem CLOISITE [®] Na ⁺	46
Obr. č. 22: XRD křivky pro PS s různým obsahem CLOISITE [®] Na ⁺	47
Obr. č. 23: XRD křivky pro HIPS s různým obsahem IRGAGUARD [®] B 5000.....	48
Obr. č. 24: XRD křivky pro PS s různým obsahem IRGAGUARD [®] B 5000.....	489
Obr. č. 25: XRD analýza ZnO nanočástic. [50].....	49
Obr. č. 26: Prvková analýza vzorku čistého plniva IRGAGUARD [®] B 5000 metodou XRF, první rozsah měření	51
Obr. č. 27: Prvková analýza vzorku čistého plniva IRGAGUARD [®] B 5000 metodou XRF, druhý rozsah měření.	51

Obr. č. 28: Snímek z optického mikroskopu: I. PS + 1% IRGAGUARD [®] B5000 (Hnětič), II. PS + 3% IRGAGUARD [®] B5000 (Hnětič), III. PS + 1% IRGAGUARD [®] B5000 (Dvoušnek), IV. PS + 3% IRGAGUARD [®] B5000 (Dvoušnek)	52
Obr. č. 29: Snímek z optického mikroskopu: I. PS + 1% Nanofil [®] 5 (Hnětič), II. PS + 1% Nanofil [®] 5 (Dvoušnek), III. PS + 3% Nanofil [®] 5 (Hnětič), IV. PS + 3% Nanofil [®] 5 (Dvoušnek).....	53
Obr. č. 30: Snímek z optického mikroskopu: I. PS + 1% CLOISITE [®] Na ⁺ (Dvoušnek), II. PS + 3% CLOISITE [®] Na ⁺ (Dvoušnek).....	53
Obr. č. 31: Graf hodnot permeačního koeficientu	54
Obr. č. 32: Výsledky protimikrobních testů pro S. aureus	56
Obr. č. 33: Výsledky protimikrobních testů pro E. coli.....	57
Obr. č. 34: Výsledky protimikrobních testů pro C. parapsilosis	58

SEZNAM TABULEK

Tab. č. 1: Mechanické vlastnosti vybraných polymerů. [3]	18
Tab. č. 2: Naměřené hodnoty odrazové pružnosti	43
Tab. č. 3: Legenda k obrázku č. 32.....	56
Tab. č. 4: Legenda k obrázku č. 33.....	57
Tab. č. 5: Legenda k obrázku č. 34.....	58

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1 Materiálový list

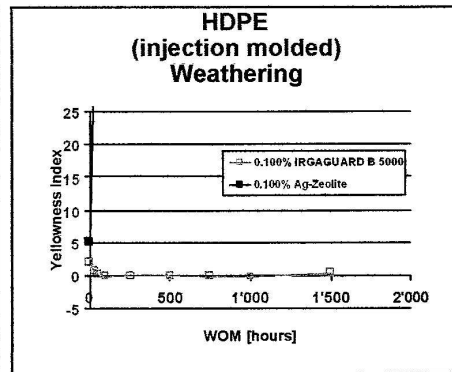
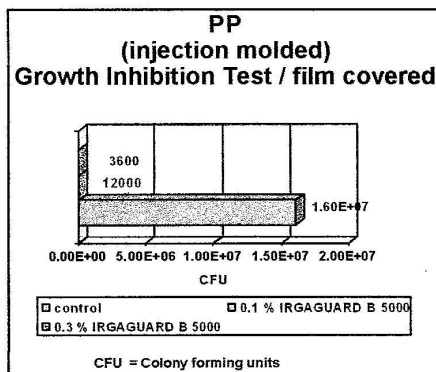


Ciba® IRGAGUARD® B 5000

Antimicrobial

Characterization	IRGAGUARD B 5000 is an inorganic Silver Zeolite based antimicrobial inhibiting the growth of Gram-positive, Gram-negative bacteria, mold and yeast. The product can be processed at temperatures > 500 °C. Zeolites are crystalline Aluminosilicates with fully cross-linked open framework structures. The framework has a negative charge, which is balanced by cations such as Sodium, Silver, etc. These cations are mobile and exchangeable by e.g. H ⁺ /H ₂ O. Special Zeolite design allow for controlled Silver-ion release. The bioavailability of silver-ions is critical to the antimicrobial efficacy.			
Composition	Silver-Zinc-Zeolite M _{zn} O · Al ₂ O ₃ · xSiO ₂ · yH ₂ O			
Applications	IRGAGUARD B 5000 has been optimized for Polyolefins such as PP (homo, copo), HDPE, LDPE, and LLDPE. Key areas of applications are injection & rotational molding applications, film applications, air conditioning, sanitary accessories (i.e. tooth brushes, toilet seats), appliances, hospital supplies and others.			
Features/benefits	IRGAGUARD B 5000 prevents growth of bacteria, mold and yeast on plastic surfaces. Therefore it provides odor control, hygiene maintenance and the possibility for product differentiation. The combination of low migration rates and high melting point makes it especially suitable for high processing and use temperatures as well as for thin layers. It gives durable efficacy even with thin plastic articles. IRGAGUARD B 5000 has been optimized with respect to color retention under sun light exposure as compared to standard Silver-based antimicrobials, which can show discoloration.			
Product forms	<i>Code:</i>	IRGAGUARD B 5000		
	<i>Appearance:</i>	White to off - white fine powder		
Guidelines for use	PP	0.1 - 1.5 %	LDPE	0.1 - 1.5 %
	HDPE	0.1 - 1.5 %	LLDPE	0.1 - 1.5 %

Physical Properties	<i>Melting Range</i>	> 800 °C
	<i>Bulk density</i>	400 – 600 g/l
	<i>pH (1% slurry)</i>	9.5 - 10.5



Handling & Safety	IRGAGUARD B 5000 requires no special safety measures, provided the usual precautions for handling chemicals are observed. Avoid dust formation and ignition sources. For more detailed information please refer to the material safety data sheet.
Registration	The single components of IRGAGUARD B 5000 are listed around the world for industrial use on the following Inventories: Australia: all components on AICS Canada: all components on DSL but product not registered as biocide China: all components on the China Inventory Europe: all components on EINECS Japan: all components on ENCS Korea: all components on the Korea Inventory Philippines: all components on PICCS USA: FIFRA registration in preparation

IMPORTANT: The following supersedes Buyer's documents.
SELLER MAKES NO REPRESENTATION OR WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE.
No statements herein are to be construed as inducements to infringe any relevant patent. Under no circumstances shall Seller be liable for incidental, consequential or indirect damages for alleged negligence, breach of warranty, strict liability, tort or contract arising in connection with the product(s). Buyer's sole remedy and Seller's sole liability for any claims shall be Buyer's purchase price. Data and results are based on controlled or lab work and must be confirmed by Buyer by testing for its intended conditions of use. The product(s) has not been tested for, and is therefore not recommended for, uses for which prolonged contact with mucous membranes, abraded skin, or blood is intended; or for uses for which implantation within the human body is intended.