

# Antibakteriální fólie na bázi vodorozpustných polymerů

Bc. Radek Lahuta

---

Diplomová práce  
2013



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2012/2013

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Radek Lahuta**  
Osobní číslo: **T11092**  
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**  
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Antibakteriální fólie na bázi vodorozpustných polymerů**

Zásady pro vypracování:

1. Literární rešerše na téma práce.
2. Z materiálového hlediska zaměřte pozornost na PVP, PVA, jako základní polymery, PEG, TEG, DAS a geraniol, jako modifikátory vlastností.
3. Vyvinutí postupu přípravy folie metodou odlévání a hodnocení jejích vlastností.
4. Modifikace vlastností pomocí antibakteriálních přísad.
5. Testování funkce připraveného/ných materiálu/ů.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

- [1] BÜHLER, V. Polyvinylpyrrolidone Excipients for Pharmaceuticals, Povidone, Crospovidone and Copovidone, Berlin: Springer, 2005, ISBN 3-540-23412-8.
- [2] HAAF, F., SANNER A., STRAUB F. Polymer of N-Vinylpyrrolidone: Synthesis, characterization and Uses, Polymer Journal 1985, v. 17, s. 143 ? 152.
- [3] BRANDRUP, J., IMMERGUT, E. H., GRULKE, E. A. Polymer handbook. 4th ed. New York; [Chichester]: Wiley - Interscience, 2004. 2 v. ISBN 0471479365.
- [4] WYPYCH, G. Handbook of plasticizers, ChemTech Publishing, Toronto, 2004, ISBN 1-895198-29-1.
- [5] KULSHRESHTHA, A. K., VASILE, C. Handbook of Polymer Blends and Composites, Volumes 1-4, Smithers Rapra Technology 2002. Dostupné z WWW: [http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?EXT\\_KNOVEL\\_DISPLAY\\_bookid=2219&Vertical](http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=2219&Vertical)
- [6] JONES S. A., MARTIN G. P., ROYALL P. G., BROWN M. B. Biocompatible Polymer Blends: Effects of Physical Processing on the Molecular Interaction of Poly(vinylalcohol) and Poly(vinyl pyrrolidone, Department of Pharmacy, King's College London, Stamford Street, London SE1 9NH, United Kingdom 2005.
- [7] LU, J., NGUYEN, Q., ZHOU, L. Z., XU, B. H., PING, Z. H. Study of the Role of Water in the Transport of Water and THF Through Hydrophilic Membranes by Pervaporation. Journal of Membrane Science, 2003 DEC 1, Vol.226(1-2), P.135-143. 2003, vol. 226, no. 1-2 s. 135-2)., ISSN:0376-7388.

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Ivo Kuřitka, Ph.D.**  
Centrum polymerních materiálů


Datum zadání diplomové práce: **11. února 2013**

Termín odevzdání diplomové práce: **17. května 2013**

Ve Zlíně dne 11. února 2013



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.  
*děkan*



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové 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<sup>1)</sup>;
- beru na vědomí, že diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl jsem seznámen s tím, že na moji diplomovou 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<sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60<sup>3)</sup> 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<sup>3)</sup> odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou 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 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 práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové 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.
- jsem na diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval.

Ve Zlíně 13. 5. 2013

.....

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 nevýdělečně 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 užit 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

jim 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.

## **ABSTRAKT**

Diplomová práce se zabývá výzkumem přípravy antibakteriálně modifikovaných fólií. Polyvinylalkohol (PVA) o střední molární hmotnosti 47 000 g/mol a polyvinylpyrrolidon (PVP) o střední molární hmotnosti 1 300 000 g/mol byly použity pro přípravu roztoků na odlévání PVA/PVP fólií. Fólie byly modifikovány síťovacím činidlem tetrahydrátem disodné soli 4,4'-diazidostilben-2,2'-disulfonové kyseliny (DAS), změkčovadlem polyetylen-glykolem (PEG). Rozpustnost a bobtnání, elektronová mikroskopie, diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) a tahové zkoušky byly použity pro popis vlastností připravených fólií. Po přidavku antibakteriálních aditiv trietylen-glykolu (TEG), geraniolu a krystalové violeti (CV) se zkoumala pomocí Fourierovy transformační infračervené spektrometrie (FTIR) jejich přítomnost v materiálu, a pomocí difúzních antibakteriálních testů jejich vliv na vybrané patogeny.

Klíčová slova: PVA/PVP fólie, antibakteriální činidla, síťování, změkčovadla

## **ABSTRACT**

The diploma thesis deals with preparation of antibacterial modified films. Polyvinylalcohol (PVA) with mean molecular weight 47 000 g/mol and Polyvinylpyrrolidone (PVP) with mean molecular weight 1 300 000 g/mol were used for preparation of solutions for casting of PVA/PVP films. These films were modified by a crosslinking agent 4,4'-diazostilbene-2,2'-disulfonic acid disodium salt (DAS) and a plasticizer Polyethyleneglycole (PEG). Solubility and swelling, electronic microscopy, differential scanning calorimetry (DSC) and tensile tests were used for description of properties of prepared films. After addition of antibacterial agents Triethyleneglycole (TEG), Geraniol and Crystal violette (CV), the samples were inspected by Fourier transform infrared spectrometry (FTIR) for their presence and their influence to selected pathogens was investigated by diffusion antibacterial tests.

Keywords: PVA/PVP films, antibacterial agents, crosslinking, plasticizers

## Poděkování

*Rád bych poděkoval svému vedoucímu diplomové práce Ing. et Ing. Ivo Kuřítkovi, PhD. et PhD. za cenné rady, diskuse, odborné vedení a čas, který mi věnoval při vypracování diplomové práce.*

*Dále bych rád poděkoval Ing. Pavlu Bažantovi za ochotu, cenné rady a zprostředkování a nastavování všech měřících zařízení, za snímky na skenovacím elektronovém mikroskopu a za zajištění potřebných materiálů k experimentu.*

*MSc. Andrési Bernalovi Ballénovi, Ph.D. za užitečné poznámky, podklady a informace k experimentu.*

*MSc. Martha Andrea Merchan, Ph.D. za provedení antibakteriálních testů.*

*Ing. Barboře Hanulíkové za pomoc při měření vzorků na FTIR a Ing. Jakubu Sedlákovi za pomoc s interpretací naměřených dat.*

Prohlašuji, že jsem na diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků, je-li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uveden jako spoluautor.

Ve Zlíně 13. 5. 2013

.....

Podpis diplomanta

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>12</b>
<b>1 VODOROZPUSTNÉ POLYMERY</b> .....	<b>13</b>
1.1 POLYVINYLPIRROLIDON .....	14
1.1.1 Výroba.....	15
1.1.2 Vlastnosti.....	17
1.1.3 Použití.....	18
1.2 POLYVINYLALKOHOL .....	19
1.2.1 Výroba.....	19
1.2.2 Vlastnosti.....	20
1.2.3 Použití.....	21
<b>2 ADITIVA</b> .....	<b>22</b>
2.1 ZMĚKČOVACÍ ČINIDLA.....	22
2.1.1 Polyetylen glykol.....	23
2.2 SÍŤOVACÍ ČINIDLA .....	25
2.2.1 Síťování PVP.....	25
2.2.2 Síťování PVA .....	26
2.3 ANTIBAKTERIÁLNÍ ADITIVA.....	27
2.3.1 Trietylen glykol .....	27
2.3.2 Geraniol.....	28
2.3.3 Krystalová violet .....	29
<b>3 PVP/PVA FÓLIE</b> .....	<b>30</b>
3.1 ANTIBAKTERIÁLNÍ FILMY .....	30
3.2 BIOSENZORNÍ FILMY.....	31
3.3 BIOAPLIKACE .....	32
<b>4 PATOGENY</b> .....	<b>33</b>
4.1 ESCHERICHIA COLI .....	33
4.2 STAPHYLOCOCCUS AUREUS.....	34
4.3 CANDIDA ALBICANS .....	35
4.4 ASPERGILLUS BRAZILIENS .....	36
<b>5 CHARAKTERIZACE MATERIÁLŮ A JEJICH ANTIBAKTERIÁLNÍCH VLASTNOSTÍ</b> .....	<b>37</b>
5.1 FTIR .....	37
5.2 ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE .....	38
5.3 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE.....	38
5.4 MECHANICKÉ ZKOUŠKY .....	39
5.5 ANTIBAKTERIÁLNÍ ZKOUŠKY.....	39
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>41</b>
<b>6 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE</b> .....	<b>42</b>
<b>7 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>43</b>



7.1	POUŽITÉ MATERIÁLY A CHEMIKÁLIE .....	43
7.2	PŘÍSTROJE A VYBAVENÍ.....	43
7.3	PŘÍPRAVA MATERIÁLŮ .....	44
7.3.1	Referenční fólie – série 1 .....	44
7.3.2	Mechanické modifikace – série 2.....	45
7.3.3	Antibakteriální modifikace – série 3 .....	45
7.4	CHARAKTERIZACE MATERIÁLŮ .....	46
7.4.1	Rozpustnost a bobtnání .....	46
7.4.2	Elektronový mikroskop .....	46
7.4.3	Tahové zkoušky.....	47
7.4.4	Diferenciální skenovací kalorimetrie .....	47
7.4.5	FTIR spektroskopie .....	47
7.4.6	Antibakteriální testy .....	47
<b>8</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUSE .....</b>	<b>48</b>
8.1	PŘÍPRAVA FÓLÍ .....	48
8.2	CHARAKTERIZACE MATERIÁLŮ .....	49
8.2.1	Rozpustnost a bobtnání .....	49
8.2.2	Elektronová mikroskopie .....	50
8.2.3	Tahové zkoušky.....	54
8.2.4	DSC .....	56
8.2.5	FTIR .....	59
8.2.6	Antibakteriální zkoušky .....	61
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>62</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>64</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....</b>	<b>71</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>74</b>
	<b>SEZNAM GRAFŮ .....</b>	<b>75</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>76</b>

## ÚVOD

Přírodní polymery jsou neodmyslitelnou součástí materiálů pro farmaceutický a potravinářský průmysl. Existují však i polymery syntetické, které se svými vlastnostmi vyrovnávají těm přírodním, přičemž biokompatibilita a netoxičnost těchto materiálů je na vysoké úrovni. Mezi takové polymerní materiály patří i polyvinylalkohol (PVA) a polyvinylpyrrolidon (PVP). V současné době jsou intenzivně zkoumány pro možnosti dalších využití v biomedicínských a biotechnických aplikacích, kde se již ve velké míře uplatnily. Vždyť již za II. světové války byl PVP použit jako náhrada krevního séra, ale kvůli problematice vstřebávání vysokomolekulárních látek se od toho upustilo. Pro chirurgické nitě a potravinářské obalové materiály je zase vhodným polymerem biokompatibilní PVA. Jejich možnosti použití jsou nadále rozšiřovány a velký potenciál mají právě jejich směsi v kombinaci s jinými látkami. Lze pak připravit polopropustné membrány, dielektrika, antibakteriální filmy a detektory škodlivých látek v organismu.

PVA i PVP jsou ve vodě a jiných polárních rozpouštědlech rozpustné látky. Charakteristickou barvou pro čisté materiály je bílá, či mírně krémovitá, pokud nejsou čiré. Vyrábí se ve formě prášků nebo granulátu a při rozpouštění jsou neomezeně mísitelné. Po vysušení roztoku tvoří čiré, pevné, ale křehké filmy. Přídavkem změkčovadla a síťovacího činidla lze mechanické vlastnosti ovlivnit tak, že výsledné fólie se uzpůsobí aplikačním možnostem. PVA byl objeven v roce 1915 F. Klattem a o pár let později provedl prof. W. Reppe první syntézu PVP; nyní se sice nevědomě, ale denně setkáváme s těmito materiály v mnoha odvětvích kosmetiky, farmacie, potravinářství, medicíny a hodně dalších.

Fólie na bázi vodorozpustných polymerů lze připravit, díky velmi dobré rozpustnosti PVA i PVP ve vodě a jiných polárních rozpouštědlech, odléváním z roztoků do forem a následným sušením. Další metodou může být nástřik roztoků na povrchy, elektrosprej a elektro-spinning, namáčení a následné sušení. Ke zlepšení vlastností těchto fólií se dají použít různé druhy změkčovadel, ve kterých jsou tyto materiály rozpustné nebo které mají společné rozpouštědlo a totéž platí pro přídavky síťovacích činidel. Každá polymerní složka této směsi se síťuje jiným činidlem a k tomu se přizpůsobuje iniciace síťování UV zářením nebo zvýšenou teplotou působící na fólie.

V literatuře stále není dostatek informací o tvorbě filmů ze směsi zmiňovaných vodorozpustných polymerů, a přesto, že již mám s těmito materiály zkušenosti, bylo nutno začít i na mém projektu na pracovišti Centra polymerních materiálů (CPM) od vyvinutí základní metodiky odlévání fólií a charakterizací jejich vlastností.

Tato diplomová práce se konkrétně zabývá přípravou PVA/PVP fólie modifikované síťováním PVP a změkčováním tak, aby bylo dosaženo co možná nejlepších mechanických vlastností pro aplikační potenciál. Následně byly fólie zkoumány a sledovala se rozpustnost a bobtnání pro odhalení hustoty síťování, elektronová mikroskopie pro bližší náhled struktury filmů a diferenciální skenovací kalorimetrie pro chování směsí při změnách teplot. Z tahových zkoušek se zjišťoval vliv změkčovadla na oba materiály a následně byla vybrána fólie o nejlepších mechanických vlastnostech pro základ přípravy antibakteriálních fólií. Po výrobě antibakteriálních fólií Fourierova transformační infračervená spektroskopie zjišťovala přítomnost stěžejních funkčních skupin ve fólii a difúzní antibakteriální testy jejich účinek na různé patogeny.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 VODOROZPUSTNÉ POLYMERY

Makromolekulární látky přechází do roztoku tak, že se postupně solvatuji další a další strukturální jednotky řetězce. Dříve, než se stačí solvatovat poslední strukturální jednotka, jiné strukturální jednotky téhož řetězce se opět spojují s jinými makromolekulami ve shodě s představou kinetické rovnováhy. V následujícím časovém horizontu jsou tyto místa sice opět solvatována molekulami rozpouštědla, ale vedlejší vazby se sousedními makromolekulami vznikají na jiných místech řetězce. Makromolekuly se od sebe nikdy dokonale neoddělí. Rozpouštědlo sice proniká do celkového objemu, ale vždy zůstanou na makromolekulách nesolvatovaná místa, v časovém intervalu v jiných pozicích, kde zůstává spojení sítí vedlejších vazeb, a strukturální jednotky nejsou schopny se od sebe odloučit. Tento rovnovážný stav může u makromolekulárních látek při dostatečně vysoké molekulové hmotnosti vézt k bobtnání látky, aniž by se ve zjiitelné míře dostávala do roztoku. Makromolekulární látky tedy mohou být mísitelné s rozpouštědlem v každém poměru, nebo zcela nerozpustné. [1]

Rozpouštění, stejně jako všechny stavové změny se určuje přírůstkem entropie a změnou entalpie systému. Systém se snaží změnit svou volnou energii a zvětšit svou entropii. Hnací silou tohoto pochodu je tím větší, čím větší je dosažený přírůstek entropie ( $\Delta S$ ) a úbytek vnitřní energie ( $-\Delta H$ ). Tyto pochody se řídí dle Gibbsovy směšovací rovnice (1).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

Při rozpouštění vždy vzrůstá volnost pohybu molekul rozpouštěné látky, tedy roste entropie. Proto bude rozpouštění probíhat samovolně i tehdy, když nebude doprovázeno žádnou změnou vnitřní energie ( $\Delta H = 0$ ). [1]

Mezi vodorozpustné polymery patří polyamin, poly(diallyldimethylamonný chlorid), (DADMAC), polyakryloamidy a aminové pryskyřice. [3] V polárních rozpouštědlech jsou dobře rozpustné makromolekulární látky jako PVA i PVP. PVP je velmi dobře vodorozpustný polymer jak za nízkých tak i zvýšených teplot a nezávisí příliš na molekulové hmotnosti polymeru. Úskalím rozpustnosti PVP je pouze smáčivost práškovité formy, ve které se čistý syntetizovaný polymer nachází. Rozpustnost PVA závisí na stupni hydrolyzy. Je-li obsah acetylových skupin 35 % a menší, čemuž odpovídá stupeň hydrolyzy 65 % a více, polymer již dále není rozpustný v organických rozpouštědlech, ale začíná být rozpustný ve vodě. Při 80% stupně hydrolyzy je polymer rozpustný ve studené vodě, ideálně

za pokojové teploty 25 °C, a se zvyšující se teplotou rozpustnost klesá. Pokud je stupeň hydrolyzy 87-89 %, polymer je rozpustný jak ve studené tak i v teplé vodě, ale nejvyšší rozpustnosti je stále dosaženo při teplotě 25 °C. Při vyšším stupni hydrolyzy, jako 89 % rozpustnost polymeru klesá se snižující se teplotou a naopak roste s růstem teploty rozpouštění. [2], [3]

## 1.1 Polyvinylpyrrolidon

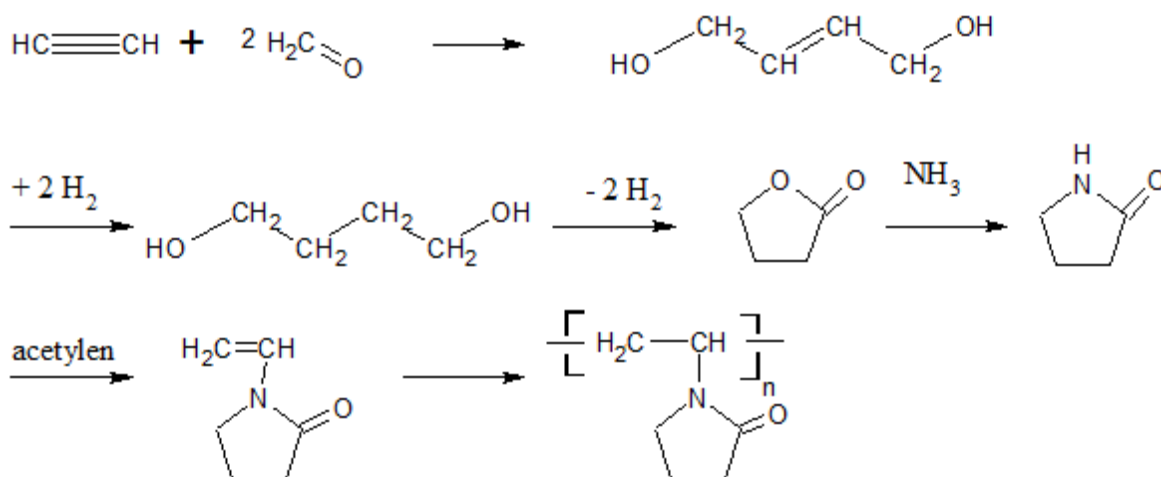
V roce 1939 tento polymerní materiál prvně syntetizoval profesor Walter Reppe a nechal si jej patentovat jako jeden z nejzajímavějších derivátů acetylenové chemie pro chemickou společnost BASF pod názvem PVP. Podle něj se tento postup přípravy nazývá Reppeho syntéza PVP, která se provádí radikálovou polymerační reakcí z N-vinylpyrrolidonového monomeru, kde jako iniciátor slouží peroxid. [4], [5]

Rozpustný PVP je znám pod mnoha variantami názvů. Již více než 70 let se zkoumá jeho praktické využití, zvláště ve farmaceutickém průmyslu, ale doposud nebylo sjednoceno názvosloví a proto běžně používané názvy dle literatury [6] doplněno o názvy ze slovníku [7] jsou:

Polyvinylpyrrolidon	Poly(N-vinylbutyrolactam)
Polyvidon	Poly(N-vinyl-2-pyrrolidinon)
Povidone	Poly(1-vinyl-2-pyrrolidon)
Polyvidonum	Polymer 1-vinyl-2-pyrrolidinon
Polyvidone	Poly[1-(2-oxo-1-pyrrolidinyl)ethylen]
Polectron	

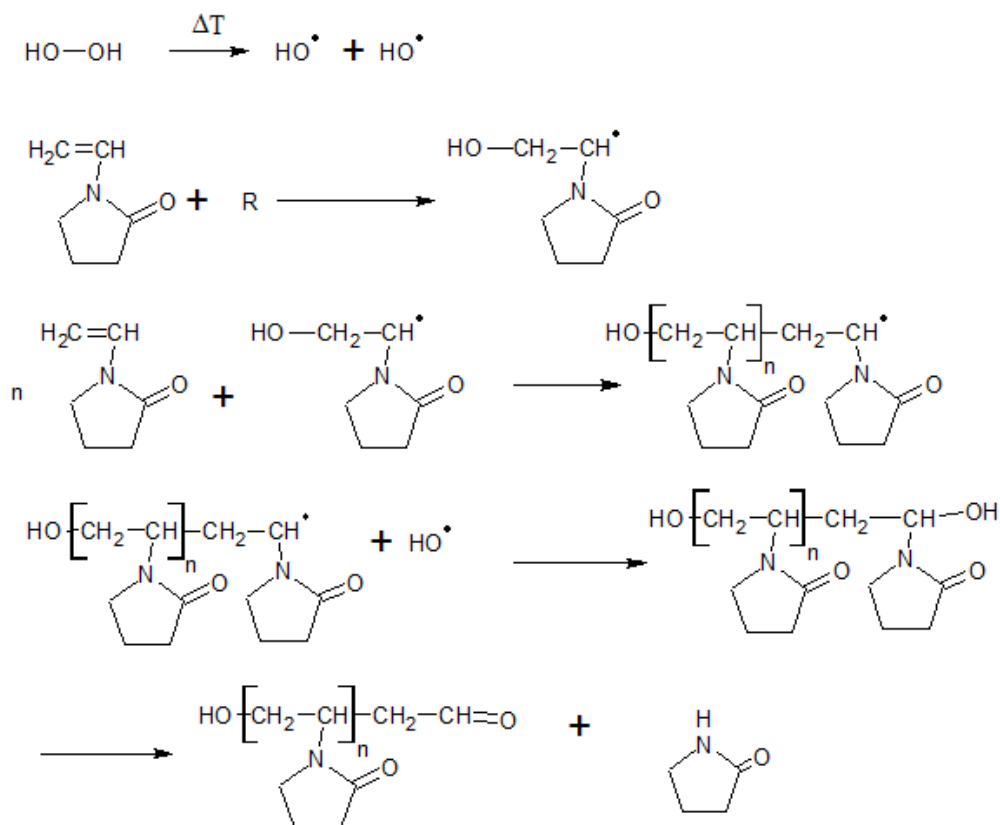
### 1.1.1 Výroba

Syntéza N-vinyl-2-pyrrolidonu a polymerace homopolymeru je založena na tradiční Reppeho acetylenové chemii na obrázku (*Obr. 1*). [6]



*Obr. 1: Reppeho syntéza PVP. [6]*

PVP je snadno připravitelný radikálovou polymerací N-vinylpyrrolidonu (NVP) a v dnešní době jsou dva základní kroky komerční polymerace PVP. Nejběžnější je radikálová polymerace NVP ve vodě znázorněná na obrázku (*Obr. 2*), kde se jako iniciátor reakce používá peroxid vodíku nebo lze využít i 2,2'-azobisisobutyronitril (AIBN). Mechanismem terminace polymerizační reakce se může dosáhnout produktu s téměř jakoukoli molekulovou hmotností. [5], [8]

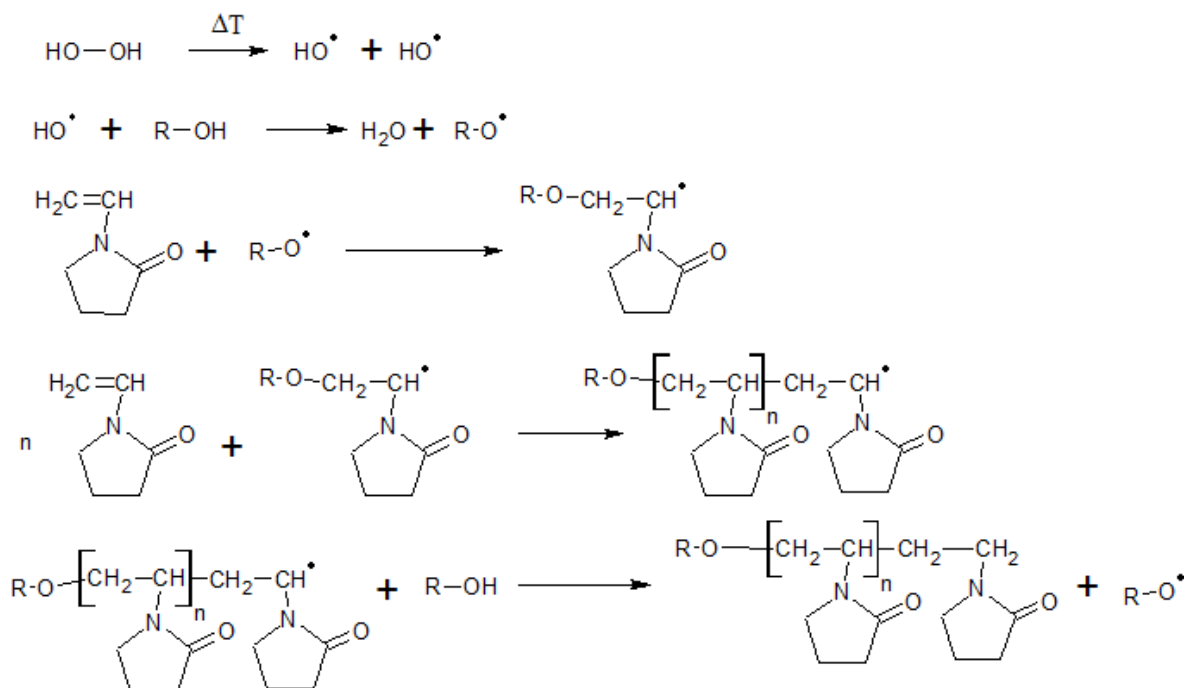


Obr. 2: Mechanismus radikálové polymerizace *N*-vinylpyrrolidonu ve vodě. [6]

Druhou metodou polymerace, ale komerčně nevyužívanou až v takové míře, jako je radikálová polymerace ve vodě, je radikálová polymerace v organickém rozpouštědle. Jako rozpouštědlo se s úspěchem používá propan-2-ol (izopropylalkohol) s organickým peroxidem, jako iniciátorem. Tato technologie se využívá k syntéze nízkomolekulárního PVP. [5]

Obě tyto metody výroby polymerů mají za výsledek polymerní roztok. V metodě, kde se používá jako rozpouštědlo alkohol, alkoholový roztok je převáděn do vodného roztoku pomocí parní destilace. Pro komerční využití se poté roztoky musí sušit. Způsob sušení závisí na molekulové hmotnosti polymeru. Rozstříkovací sušení se používá pro nízkomolekulární polymery nebo pro polymery o střední molekulové hmotnosti. Pro vysokomolekulární PVP se využívá bubnová sušárna. [6]





Obr. 3: Mechanismus radikálové polymerizace N-vinylpyrrolidonu v propanolu. [6]

Fyzikálně síťovaný homopolymer, Polyvinylpolypyrrolidon (PVPP) se připravuje za pomoci katalyzátoru USP 2 938 017 nebo použitím síťovacího činidla DP 2 059 484. [6]

### 1.1.2 Vlastnosti

PVP je bílý vločkovitý prášek bez zápachu, velmi dobře rozpustný ve vodě a jiných polárních rozpouštědlech a nerozpustný v esterech, éterech, ketonech a jiných nepolárních uhlovodících. Snadno absorbuje vzdušnou vlhkost a to až do 40 hm. %. PVP se vyznačuje unikátními kombinacemi vlastností, jako je dobrá chemická inertnost, biologická kompatibility a velmi nízká toxicita pro organismus. Polymer je stabilní v širokém rozsahu teplot a pH. [9], [10]

PVP je komerčně dostupný v širokém rozsahu molárních hmotností. Rozmezí molárních hmotností je od 6 000 do 3 000 000 g/mol. Různé PVP polymery jsou výrobci rozlišovány pomocí K-čísla, které určuje viskozitu 1% roztoku polymer a je taky úzce spjata s molární hmotností příslušného materiálu. V prodeji jsou polymery s K hodnotou K-15 až K-120, k nimž je sloučeno rozmezí viskozit roztoků od 13 do 130 Pa.s. Roztoky polymerů mají nažloutlou barvu a po vysušení tvoří tenké, vysoce transparentní filmy. PVP je ryze amorfní polymerní materiál. Fólie jsou propustné pro kyslík, s adhezí na mnoho podkladů.

Jsou charakteristické svou tvrdostí a křehkostí. Řetězce polymeru jsou vysoce polární. Jedná se o lineární neiontový polymer, který je kompatibilní s velkým množstvím pryskyřic a elektrolytů. PVP je velmi dobře síťovatelný a nevhodný pro termoplastické zpracování. Se vzrůstajícím K-číslem roste taky hodnota teploty skelného přechodu a hustoty, kdy dochází k rozpětí  $T_g$  od 130 do 180 °C a hustoty od 1,203 do 1,256 g/cm<sup>3</sup>. [11], [12]

Polyvinylpolypyrrolidon známý taktéž jako Crospividon nebo E1202 se vyznačuje hydrofilitou a nerozpustností polymeru, který je nerozpustný ve vodě a ve všech organických rozpouštědlech. [6]

### 1.1.3 Použití

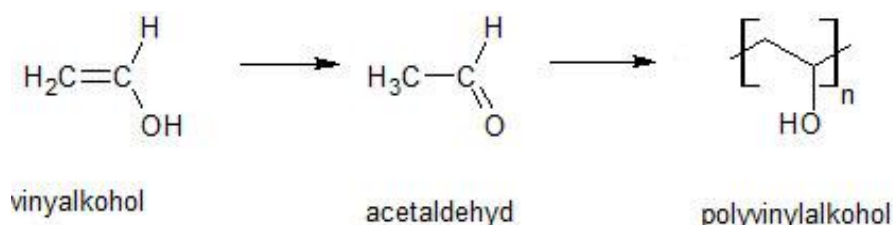
PVP byl jako první použit ve II. světové válce, jako náhrada krevního séra. Velkou nevýhodou tohoto využití byl problém s metabolismem vysokomolekulárního polymeru. Organismus nebyl schopen vstřebat vysokomolekulární částice, které ulpávaly v těle bez možnosti vyloučení, a po delším používání se v organismu polymerní částice hromadily a staly se toxickými. [5]

Velký potenciál využití tento materiál našel ve farmaceutickém průmyslu. PVP K-12 až K-30 jsou vhodné pro perkutánní aplikaci s různými aditivami do lidského těla a pro veterinární přípravky. PVP K-25 a K-30 mají své využití pro orální farmaceutika, potravinový průmysl a kosmetiku (spreje, šampóny, krémy na ruce, pleťové vody, tužidla). K-90 pro orální a akutní farmaceutická využití a všechny druhy PVP jsou hojně uplatnitelné v dalších odvětvích průmyslu. [6] Pro medicínské účely je vhodnou vlastností mísitelnost s proteiny a kolagenem. Po smíšení polymerů v závislosti na koncentraci vznikají amorfní zóny ve směsi. [10]

Dále se PVP využívá pro odlévání adherentních filmů na sklo, kovy a plasty, jako komplexotvorné činidlo, k detoxikaci chemikálií, například barviv, jodidů, fenolů a jedovatých drog. Varianty v užití nachází taky ve stomatologii (zubní pasty, ústní vody) i jako ochranný koloid, detergent, adhezivum, je podpůrný k čiření vína a piva a pro spoustu dalších využití. [7], [13]

## 1.2 Polyvinylalkohol

Práce na polyvinylesterech a jejich derivátech započala již v roce 1912. Polyvinylalkohol byl objeven v roce 1915 F. Klattem. Příprava PVA z polyvinylacetátu byla poprvé popsána roku 1924 W. O. Hermannem a W. Haehnelem. PVA se nezískává z monomeru, jelikož vinylalkohol neexistuje. Produktem veškerých reakcí pro jeho přípravu je acetaldehyd. Hydroxylová skupina u vinylalkoholu by musela být vázána na stejný atom uhlíku, ze kterého vychází dvojná vazba, která se okamžitě přesmykuje na odpovídající aldehyd, jak ukazuje obrázek přeměny „vinylalkoholu“ na acetaldehyd (*Obr. 4*). [14], [15]



*Obr. 4: Přeměna vinylalkoholu na acetaldehyd a polyvinylalkohol. [15]*

PVA je znám pod mnoha různými triviálními či komerčními názvy. Nejčastěji se dle literatury [12] používají:

PVA	Elvanol	CCP
PVAI	Gelvanol	Poval
PVOH	Mowiol	Gohsenol
Vinol	Airvol	

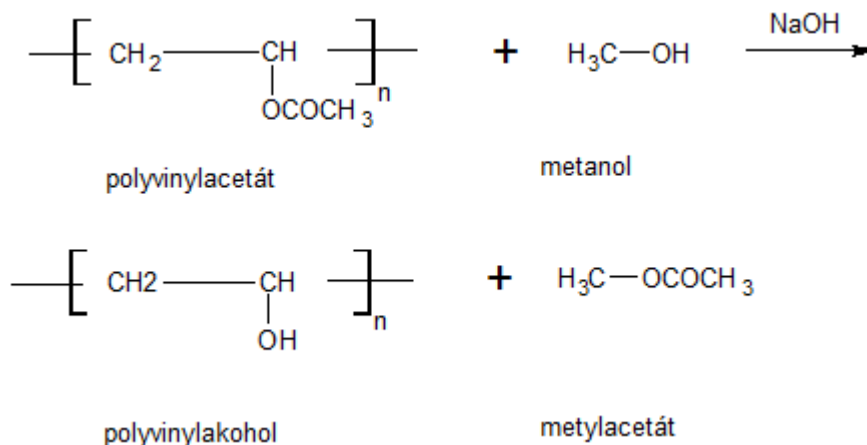
### 1.2.1 Výroba

PVA se vyrábí hydrolýzou polyvinylacetátu. Dle množství zbytkového obsahu polyvinylacetátových skupin se vyrábí různé druhy hydrolyzovaných polyvinylalkoholů, které mají specifické vlastnosti. [15]

Polyvinylacetát se vyrábí radikálovou polymerací v organickém rozpouštědle, nejčastěji v metanolu. Jako iniciátory radikálové reakce se používají látky s peroxy nebo azo skupinami. Metanol, jako organické rozpouštědlo, plní funkce přenosu řetězců a společně

s typem a množstvím iniciátoru se může dosáhnout velké různorodosti molárních hmotností výsledného produktu. [14]

Samostatná syntéza PVA probíhá rozpouštěním PVAc v metanolu, který se přeměňuje na PVA hydrolýzou. Jako katalyzátor se používá hydroxid sodný a pomocí koncentrace katalyzátoru, teploty reakce a doby reakce je možné vymezit obsah zbytkových acetylenových skupin ve výsledném produktu. [14]



Obr. 5: Výroba polyvinylalkoholu z polyvinylacetátu. [14]

### 1.2.2 Vlastnosti

PVA je bílý nebo krémovitý granulát či prášek, krystalického charakteru velmi dobře rozpustný ve vodě. Odléváním jeho roztoků a odpařením rozpouštědla je filmtvorný. Odolnost vůči rozpouštědlům závisí na stupni hydrolýzy (obsahu acetátových skupin), na střední molekulové hmotnosti a na teplotě rozpouštění. Polymer s pětiprocentním obsahem vinylacetátových jednotek se rozpouští ve vodě jen za teplot vyšších 65 °C. S rostoucí molekulovou hmotností klesá jeho rozpustnost. Je nerozpustný v olejích, ani za vyšších teplot, v jednosytných alkoholech dochází k bobtnání, ve vícesytných alkoholech (např. glycerol) se rozpouští, často za zvýšené teploty. Je odolný organickým kyselinám, v roztocích anorganických kyselin a jejich solí přechází po zahřátí nad 160 °C na viskózní až nerozpustnou hmotu. Teplota použití PVA je od -50 °C do 130 °C. Rozkládá se za teploty 200 °C. [15]

Hustota polymeru závisí na procentuálním acetátovém obsahu, při absenci acetátových skupin v polymeru má hustotu 1,329 g.cm<sup>-3</sup> a s růstem acetátového obsahu hustota klesá, 70 % odpovídá hustota 1,232 g.cm<sup>-3</sup>. Typické pH roztoků jsou v rozmezí 5,0 až 6,5, teplota tání 180 až 190 °C, molekulová hmotnost 25 000 až 100 000 g/mol. PVA má vysokou pevnost v tahu a vynikající adhezi na většinu materiálů. [12], [17]

Jak již bylo zmíněno, PVA má mnoho druhů podle stupně hydrolyzy. Pro snadnější orientaci proto výrobci značí tento materiál například „Mowiol xx – yy“, kde číslo  $x$  značí viskozitu [Pa.s], číslo  $y$  přibližný stupeň hydrolyzy materiálu. [14]

### 1.2.3 Použití

Částečně hydrolyzovaný PVA se nejčastěji používá v potravinářství, například pro přípravu želé. V chemickém průmyslu jako ochranný koloid pro suspenzní polymerace, zahušťovadlo nátěrových hmot, pro výrobu adheziv a impregnačních hmot odolných benzínu a tukům jsou i další možné aplikace. Pro výrobu obalových filmů, chirurgických nití, textilních vláken, těsnění, odolných membrán proti kyslíku, jako nános na fotografické filmy a pro odlévání tmelů má taky uplatnění. Využit lze v elektrotechnice pro barevné TV, jako složka keramiky, v kosmetice, papírnictví. [12], [15], [17]

## 2 ADITIVA

Aditivace polymerů nabízí modifikaci vlastností, které jsou potřeba v polymerním materiálu vylepšit, v závislosti na použití či umístění výsledného výrobku. S přidavkem aditiv obvykle roste náročnost práce, a také celková cena výsledného produktu. Rozvoj inženýrství polymerů způsobil rychlý růst vývoje speciálních aditiv, mezi které například patří retardéry hoření, různé druhy stabilizátorů, pigmenty a další zušlechťující přísady, které umožňují i lepší zpracovatelnost nebo zvyšují odolnost materiálu, při jeho používání. Mnoho aditiv mají více než jeden efekt na polymerní materiály. Změkčovadla neboli plastifikátory často pomáhají při zpracování a lubrikaci. Světelné stabilizátory mají vliv i na odolnost vůči zvětrávání. Saze se často používají jako pigment, ale plní i funkci světelného šítu, elektricky vodivé přísady a výztuhy, či plnidla. [18]

### 2.1 Změkčovací činidla

Prvním použitým změkčovadlem byla voda, asi 24 000 let před naším letopočtem, která zlepšila zpracovatelnost jílu pro tvorbu hliněné sošky nalezené ve vykopávkách v Evropě. [19]

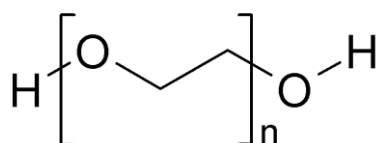
Změkčovadla jsou typicky nízkomolekulární organické kapaliny, které jsou přidávány do polymerních materiálů ke zlepšení jejich vlastností, obzvláště flexibility. Fungují na principu oddálení jednotlivých polymerních řetězců, kdy se molekuly změkčovadla vmístí mezi řetězce polymeru a tím se zvýší volný objem. Se zvýšenou vzdáleností polymerních řetězců se snižuje intenzita přitažlivých sil mezi řetězci polymeru, což má za následek zvýšení pohyblivosti segmentů. Tím se polymeru výrazně sníží i teplota skleného přechodu, nad kterou mají molekuly dost energie k pohybu, rotaci, ohýbání. Polymer se navenek jeví jako měkkší. Se snižující se teplotou se struktura stává více kompaktní a při dosažení  $T_g$  jsou segmenty velmi těsně uspořádány a jejich pohyb je značně omezen. Tento jev popisuje *teorie volného objemu*. Dalším mechanismem je *lubrikační teorie*, kde po zahřátí systému molekuly plastifikátoru difundují do polymeru a oslabují meziřetězcové interakce polymer – polymer (van der Waalovy síly). Zde molekuly změkčovadla hrají roli šítu, který redukuje polymerní interakce a předchází zformování tuhé „sítě“. Posledním třetím mechanismem změkčování je *gelová teorie*, která není pro polymery v pevném ani kapalném stavu, nýbrž pro jejich stav v přechodové fázi. Vazebné síly mezi polymerem a změkčovadlem jsou snadno překonatelné vnějším namáháním, změkčený polymer je flexibilní, dloužitelný nebo stlačitelný. [19], [20], [21]

Změkčovadla musí mít dobrou snášenlivost s polymerem a jinými aditivy. Vhodnými vlastnostmi jsou i vysoký účinek v širokém intervalu teplot a nepatrná těkavost. Dále fyziologická nezávadnost, odolnost migraci. Změkčovadla mohou mít taky funkci lubrikantu nebo antistatického činidla. Mezi hlavní typy změkčovadel patří: [18]

- Abietáty – estery abietové kyseliny, nejčastěji metyl nebo etylester.
- Adipáty – estery adipové kyseliny.
- Alkyl sulfonáty – obchodní název MESAMOLL
- Azeláty – estery kyseliny azealové, nejčastěji methyl, etyl nebo butyl.
- Benzoáty nebo dibenzoáty.
- Chlorované parafíny.
- Citráty – estery kyseliny citronové
- Epoxidy – nejčastěji se používá nenasycená kyselina olejová, linoleová.
- Glykol étery a jejich estery – je velmi obsáhlá skupina monomerních i polymerních látek.
- Glutaráty, uhlovodíkové oleje, izobutyryáty, oleáty, fosfáty, ftaláty a jiné.

### 2.1.1 Polyetylenglykol

Čistý polyetylenglykol, zkráceně PEG je čirá viskózní kapalina o střední molární hmotnosti 200 g/mol, hmota podobná vosku o  $M = 200 - 2\,000$  g/mol nebo bílá krystalická látka střední molární hmotnosti větší 2 000 g/mol, známá taky pod názvy polyetylenoxid (PEO) nebo polyoxoetylen (POE). Jsou dostupné polymery se střední molární hmotností do 35 000 g/mol. Polyetylenglykoly jsou rozpustné ve většině organických rozpouštědel, jako benzen, chlorid uhličitý, chloroform, dimetylformamid (DMF), acetonitril. PEG je perfektně rozpustný ve vodě, ale rozpustnost klesá s rostoucí molární hmotností. PEG podléhá termooxidační a oxidační degradaci za teploty okolo 310 °C, degraduje taky za vysokých smykových rychlostí. Tvoří komplexy s alkany, alkalickými kovy, chloridem rtuťnatým a polyakrylovou kyselinou. PEG je netoxická sloučenina, která může být využita ve farmaceutickém průmyslu a i jako potravinářské aditivum. [22]



Obr. 6: Struktura PEG.

PEG je produkován interakcí zadaného množství etylenoxidu s vodou, etylenglykolu nebo etylenglykolových oligomerů. Reakce je katalyzována kyselými nebo zásaditými katalyzátory. Etylenglykol a jeho oligomery jsou preferovány jako počáteční materiál více než voda s etylenoxidem, protože výsledný PEG má úzkou distribuce molárních hmotností, nízkou polydisperzitu. Délka polymerního řetězce závisí na poměru reaktantů a samotný produkt se využívá pro textilní průmysl, pro farmaceutika jako základní složka projímadel a zubních past, pro kosmetiku a pro mnoho dalších použití ve všech odvětvích průmyslu. [22]

Krátké řetězce PEG nesou dvě proton donorové hydroxylové skupiny na obou koncích. Tyto skupiny interagují karbonylovými proton akceptorovými kyslíkovými atomy vysokomolárního PVP. Oboje hydroxylové skupiny PEG tvoří vodíkové vazby s PVP a PEG se stává síťovacím činidlem, využívající hydrogenových vazeb k tvorbě supramolekulární sítě komplexu PVP/PEG. PVP/PEG komplex je stálý a podmíněný hustotou síťování a kritickou molekulovou hmotností vstupních materiálů. Díky délce řetězců PEG, změkčováním tvoří prostor mezi řetězci polymeru a vykazuje mechanismus metody volného objemu. Flexibilita PEG řetězců řídí mobilitu polymerních segmentů, což vede k unikátním fyzikálním vlastnostem polymerní směsi, jako je viskoelasticita podobná elastomerům a tlakově senzitivní adheze k různým substrátům. Atomy dusíku, amidové skupiny PVP a oxyetylenové jednotky PEG řetězců se neúčastní při tvorbě PVP/PEG vodíkových můstků. [23], [24]

PEG o nízké molekulové hmotnosti může být taky použit jako změkčovadlo pro PVA. Je však omezen koncentrací ve vztahu na druhu PVA materiálu. Může se s PVA mísit nebo tvořit dvoufázovou separaci. Mísitelnost závisí na viskozitě, stupni hydrolyzy PVA a molární hmotnosti PEG. PEG o molární hmotnosti do 600 g/mol mají poměrně dobrou mísitelnost bez tvoření dvoufázových soustav. Velký rozdíl tvoří hodnota viskozity, kdy u viskozitního PVA 4 Pa.s a z 88 % hydrolyzovaného (Mowiol 4-88) je mísitelnost až s 40 % PEG, kdežto u obdobného materiálu, jen s vyšší viskozitou (Mowiol 40-88) je mísitelnost s PEG méně než 1 %. [14]



## 2.2 Síťovací činidla

*„Pod pojmem síťování polymerů rozumíme vzájemné spojování polymerních řetězců za vzniku prostorové sítě. Vzhledem k ohromné délce makromolekulárních řetězců stačí přidavek zcela malého množství síťovacího činidla, aby molekulová hmotnost polymeru vzrostla nekonečně.“ [15]*

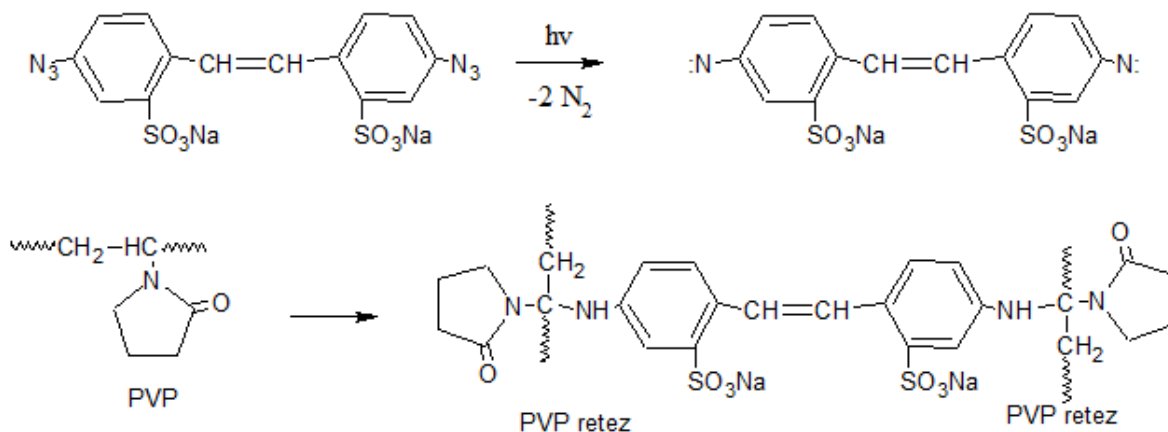
Ke vzniku prostorové sítě může vzniknout těmito způsoby:

- Polykondenzací nebo polyadící tří a vícefunkčních monomerů
- Kopolymerací monomerů, z nichž alespoň jeden má vyšší funkčnost než druhý.
- Zabudováním příčných vazeb mezi lineární nebo rozvětvené makromolekulární řetězce.
- Vzájemnou reakcí makromolekulárních řetězců s vhodnými reaktivními skupinami. [25]

### 2.2.1 Síťování PVP

Síťovaný PVP lze obvykle připravit přidavkem síťovacího činidla do lineárního PVP. Mezi používaná síťovací činidla patří peroxidy, hydroperoxidy, taky technika gama záření nachází lukrativní aplikaci pro síťování tohoto materiálu a je to možná i vhodnější metoda, než přidavky síťovacích činidel. [26]

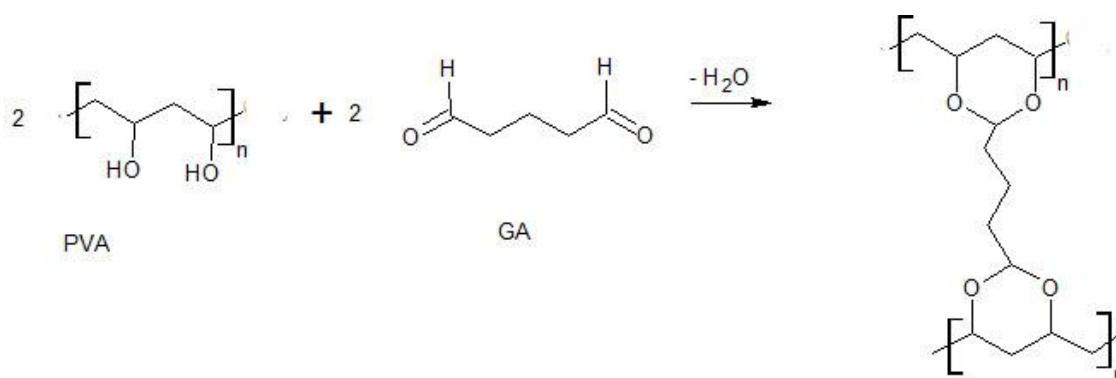
Nejčastěji se pro síťování PVP používá metoda provázání řetězců příčnými vazbami. Nejtypičtějším příkladem síťovací reakce je síťování přidavkem tetrahydrátu disodné soli 4,4'-diazidostilben-2,2'-disulfonové kyseliny (DAS). Směs PVP/DAS se připravuje ve vhodných rozpouštědlech, například ve vodě. Jelikož je DAS fotosenzitivní síťovací činidlo, veškerá manipulace s ním musí být provedena bez přístupu UV záření. Směs se převádí na podklad s vhodnou adhezí k polymernímu materiálu a po vysušení se provádí síťování pomocí UV světla, kdy se řetězce PVP spojují pomocí DAS činidla, jehož přebytečné molekuly interagují mezi sebou. Tato reakce má za následek oranžové až bronzové zbarvení připravovaného materiálu. Mechanismus síťování je znázorněn na obrázku (Obr. 7). [27], [28]



Obr. 7: Mechanismus síťování PVP. [27]

### 2.2.2 Síťování PVA

Pokud je síťovací činidlo přidáváno do polymerního roztoku, může dojít ke dvěma různým modelům síťování. Při interakci mezi různými polymerními makromolekulami se tento jev nazývá intermolekulární síťování, které vede k růstu viskozity a finálně ke gelování systému. Druhým modelem je interní síťování na makromolekule jednoho polymeru, zvané intramolekulární síťování, vedoucí k snížení viskozity díky objemové koncentraci polymerního klubka. Pro síťování PVA je glutaraldehyd (GA) v kyselém prostředí sloužící jako katalyzátor reakce dobře známé síťovací činidlo. Toto síťování lze provádět za mnohem nižších teplot, nežli při použití k síťování sukcinové nebo maleinové dikyseliny a mechanismus je naznačen na obrázku (Obr. 8). [27], [29], [30]



Obr. 8: Mechanismus síťování PVA. [16]

Použití epichlorohydrinu (EP) k síťování PVA nese úskalí ve stanovení stupně síťování. EP molekuly mohou reagovat s jednou nebo dvěma alkoholovými skupinami PVA nebo s ostatními molekulami EP. Jelikož se příprava PVA pro výsledný produkt provádí ve vodném prostředí, EP může hydrolyzovat na diol. [31]

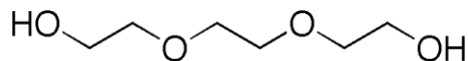
## 2.3 Antibakteriální aditiva

Plasty v současné době patří mezi nejčastěji používané materiály v medicíně a potravinářství. Proto žádoucí vlastností je jejich antibakteriální a antifungicidní charakter. Biofilmy vznikající na povrchu polymerních materiálů a s nimi související výskyt kolonií mikroorganismů a odumřelých buněk mikroorganismů způsobují problémy nejen ve kvalitě povrchu těchto materiálů, ale důležitou roli hraje i uvolňování toxických látek, škodících lidskému organismu. To může mít za následek infekčnost a dokonce se polymer stává lůžkem bakterií, rezistentních vůči aplikovaným léčivům. [31]

Běžným způsobem, jak zabránit růstu bakteriálních kolonií na polymeru je přidavek antimikrobiálních aditiv do polymerních materiálů. Obecně je lze rozdělit do dvou skupin. Organická a anorganická, kdy každý z obou typů systémů má své vlastnosti a vhodné oblasti použití. Další dělení antimikrobiálních aditiv je dle typu účinku na mikroorganismy. Antibakteriální funkce na tyto organismy je biostatická, zabraňující množení organismů a biocidní, která mikroorganismy usmrcuje. Z chemického hlediska jsou to organické látky případně ionty. Tyto látky difundují polymerní maticí, uvolňují se z ní do okolí a působí nejen na povrchu polymerního materiálu, ale i v blízkém okolí. Anorganická aditiva mají biostatická i biocidní působení díky pomalému uvolňování kovových iontů, například ionty stříbra. Účinnost těchto antibakteriálních plniv roste s jejich měrným povrchem a trendem v moderní době jsou antibakteriální nanočástice. [32]

### 2.3.1 Trietylglykol

TEG je transparentní, bezbarvá, těkává, průměrně viskózní vodorozpustná kapalina. Za normálních podmínek bez zápachu, při vypařování má lehce nasládlou vůni. Je zcela mísitelná s vodou a s jinými organickými kapalinami. TEG má obdobné vlastnosti jako glykoly a může být přednostně užit při aplikacích požadujících vyšší teplotu varu, vyšší molekulární hmotnost nebo nižší těkavost, než dietylglykol. TEG se v polymerní směsi chová i jako změkčovadlo a díky jeho rozpustnosti má mnoho využití. [33]



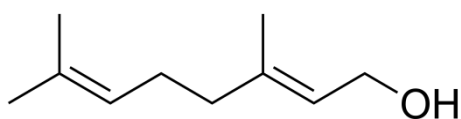
Obr. 9: Struktura TEG.

TEG je poměrně dobré desinfekční činidlo proti různým bakteriím například i vzdušným patogenům jako je virus chřipky a redukovat počet beta hemolytických streptokoků. [35] TEG nepostrádá účinnosti proti *Staphylococcus albus* a *aureus*, *Streptococcus hemolyticus*, skupina A a C, *Streptococcus viridans*, pneumococci typu I a III, *Bacillus subtilis*, *Hemophilus influenzae* a *pertussis*, *Escherichia coli*, spórům některých hub a dalším patogenům. Pro likvidaci těchto mikroorganismů se používá odpařování TEG do vzduchu, ale jelikož je neomezeně mísitelný s vodou i vodorozpustnými polymery, lze jej zabudovat do polymerní matrice. [34], [36]

### 2.3.2 Geraniol

Tato látka se má mnoho názvů. Nejpřesněji chemickým složením může být popsána jako 2,6-dimethyl-trans-2,6-octadien-8-ol. Další názvy jsou [37]:

2,6-Dimethyl-2,6-octadien-8-ol	Geranyl alcohol
2-trans-3,7-dimethyl-2,6-octadiene-1-ol	Guaniol
Octadien-1-ol, trans-3,7- dimethyl-2,6-octadien-1-ol	Lemonol
3,7-dimethyl-trans-2,6-octadien-1-ol	



Obr. 10: Struktura Geraniolu.

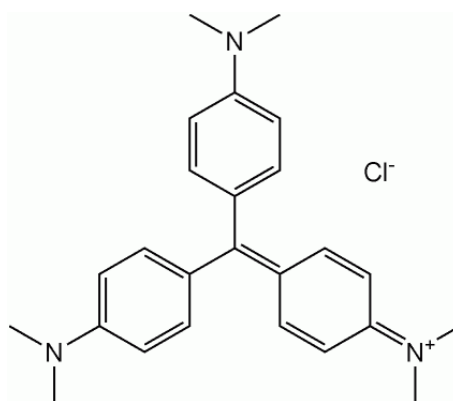
Geraniol je akrylomonoterpenalkohol. Obsažený v esenciálních olejích jako palmarásový olej, geraniový olej, olej citronové trávy. Čistý je bezbarvá olejovitá kapalina se sladkou vůní po růžích a převážně se používá v parfumerii. Po oxidaci se z něj stává geranial nebo citral. Je přírodní antioxidant s teplotou varu 230 °C, nerozpustný ve vodě, rozpustný v alkoholech a jiných běžných organických rozpouštědlech. [37]

Geraniol testovaný proti mikroorganismům ukazuje velmi dobré antibakteriální vlastnosti oproti gram pozitivním a gram negativním bakteriím. Usmrcuje taky *Escherichia*

coli, Staphylococcus aureus, Candida albicans, Aspergillus flavus, niger, fumigatus, Pseudomonas aeruginosa, Streptococcus faecalis a další. Je součástí citronových olejů (Cymbopogon citratus oil), kde umocňuje jeho antibakteriální a antimikrobiální vlastnosti. [38]

### 2.3.3 Krystalová violet

Krystalová violet neboli Genciánová violet, chemickým názvoslovím 4-{Bis[4-(dimethylamino)fenyl]metylen}-N,N-dimetyl-2,5-cyclohexadien-1-iminium chlorid je trifenylmetanové barvivo, vodorozpustná krystalická látka. Používá se u Gramovy metody klasifikace bakterií. Je to metoda pro rozlišování bakteriálních druhů ve dvou velkých skupinách, Gram pozitivní a Gram negativní bakterie. Principem je změna zbarvení jejich buněčných stěn detekcí peptidoglykenu. CV má antibakteriální, antifungicidní a protihlístové vlastnosti, které jsou důležité pro lokální desinfekce. [39]



Obr. 11: Struktura krystalové violeti.

CV dokáže zahubit i některé druhy parazitů. V jižní Americe se používá k hubení prvoka Trypanosoma cruzi, léčbě Americké trypanosomózy (Chagasova choroba). CV dokáže efektivně redukovat kolonie Staphylococcus aureus. [40]

### 3 PVP/PVA FÓLIE

PVP i PVA polymery mají výhodnou společnou vlastnost a to je jejich rozpustnost v obdobných rozpouštědlech. Důležitou roli při tvorbě této směsi sehraává voda, jako jejich společné rozpouštědlo. Vodné roztoky obou polymerů jsou neomezeně mísitelné a výhodou je jejich snadná příprava. Pro přípravu roztoku PVP způsobuje komplikace pouze smáčivost polymerního prášku, který tvoří shluky polymeru obklopené rozpouštědlem. Pokud se opomine tato skutečnost, je tento polymerní materiál velmi dobře rozpustný a difúze polymerních řetězců do rozpouštědla probíhá snadno a samovolně, poměrně za krátký časový interval. Oproti tomu PVA již má složitější zákonitosti rozpouštění, kde je třeba zvolit vhodné podmínky podle stupně hydrolyzy tohoto materiálu (viz kapitola Vodorozpustné polymery).

Z jednotlivých roztoků polymerních materiálů lze mícháním tvořit směsi libovolného poměru v závislosti na požadovaných vlastnostech. Do této směsi se snadno zakomponují kompatibilní aditiva, která jsou taktéž rozpustné v obdobných rozpouštědlech jako tyto dvě polymerní matrice (vodorozpustné), nebo které jsou v nich snadno dispergovatelné. Jako aditiva mohou být přidány například síťovací činidla, změkčovací činidla, barviva, antibakteriální přísady a mnohá další.

PVP/PVA tenké filmy se tvoří metodou odlévání do forem, na povrchy s adhezními vlastnostmi k těmto materiálům pro tvorbu kompozitních výsledných produktů nebo na jiné podklady nedisponující tak velkou adhezí pro tvorbu tenkých fólií. Sušení roztoku ve formách nejčastěji probíhá za pokojové teploty. Čisté fólie bez aditiv disponují svou vysokou pevností v tahu, čím větší je v nich zastoupení PVP, tím jsou křehčí, jsou čiré, lesklé a v čisté podobě nepříliš uplatnitelné, pouze tam, kde nebudou vystaveny mechanickému namáhání. Pro širší uplatnitelnost je třeba modifikací aditivы zmíněnými výše. Změkčovadla zvyšují odolnost v ohybu, síťovací činidla zvyšují pevnost, ale převážně snižují vodorozpustnost.

#### 3.1 Antibakteriální filmy

Doposud se příprava antibakteriálních filmů z výše uvedených materiálů soustředila na systémy obsahující anorganická aditiva. Hybridní tenké filmy založené na směsi PVA/tetraethylortosilikát (TEOS) se začleněním stříbrných nanočástic lze syntetizovat pomocí sol-gel metody. Nanočástice stříbra mají unikátní chemické a fyzikální vlastnosti a dobrou antibakteriální aktivitu, což vede v mnohém k mnohem efektivnější alternativě

pro výzkum nových antibakteriálních činidel. Je velmi dobře známo že stříbro a stříbrné ionty jsou velmi efektivní antipatogeny proti bakteriím, virům a houbám. Vyzdvihovaná antibakteriální aktivita stříbrných nanočástic je v jejich velkém povrchu poskytujícím dostatečnou kontaktní plochu s mikroorganismy. Stříbrné nanočástice mohou ochotně penetrovat do buněk bakterií, kde po reakci s jejich proteiny buňky usmrcují. [41]

Pro tvorbu těchto antibakteriálních filmů se používá PVA matrice pro její biokompatibilitu a nízkou toxicitu vůči organismu. TEOS slouží jako prekurzor vedoucí k sol-gelové metodě. Roztok polymeru, do kterého se přidá dusičnan stříbrný. Silika sol je připravován hydrolyzou TEOS v okyselené vodě použitím  $\text{HNO}_3$  katalyzátoru. Po kapkách se přidává do PVA/ $\text{AgNO}_3$  roztoku a po odlití do formy a sušení za pokojové teploty bez přístupu UV vznikne film, který se žihá hodinu při  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , což vede k tvorbě stříbrných nanočástic. Výsledný film má antibakteriální vlastnosti vůči *S. aureus*, *E. coli*, *P. aeruginosa*, *S. aureus*. [41]

Při použití směsné matrice PVA/PVP hrají pyrrolidonové skupiny hlavní úlohu pro stabilizaci kovových nanočástic, způsobenou silnou afinitou a schopností tvořit vodíkové můstky mezi polárními látkami. PVP může efektivně snižovat povrchovou energii částic a bránit tak jejich agregaci. PVP jako matrice pro různé druhy nanomateriálů, některé kovové a nekovové nanočástice mohou být úspěšně imobilizovány na površích kovů, kovových oxidů a plastů upravených PVP. [42]

### 3.2 Biosenzorní filmy

Dalším možným uplatněním PVP a jeho schopnosti tvořit tenké vrstvy a filie jsou biosenzorní filmy. Nanokrystalické ZnO/PVP nanokompozitní filmy mohou být připraveny metodou sol-gel ponorného povlakování. Tyto filmy jsou užitečné pro vývoj elektrických, optoelektronických a akustických vlnových zařízení, díky jejich širokým polovodičovým vlastnostem. Filmy založené na bázi ZnO mají potenciální aplikaci v oboru biologie jako biosenzor aniontu radikálu superoxidu ( $\text{O}_2^-$ ) v krvi a buněčném prostředí. Radikálový anion superoxidu (SOR) je počáteční forma „aktivního kyslíku“, která v biologickém systému zastává elektronový transfer z elektronových donorů do kyslíku. SOR iniciuje všechny procesy oxidativního poškození tkání a biologické hmoty díky velké reaktivitě spojené s nepárovými elektrony. Toto poškození má vliv na rakovinné buňky, podvyživenost, stárnutí kůže, kardiovaskulární onemocnění. [43], [44]

Senzorika ZnO/PVP pracuje na principu změny vodivosti nanokompozitního filmu. Vodivost filmu roste po absorpci SOR na kovové částice, kdy se uskuteční elektronový transfer ze SOR do filmu, tvořící elektronový tunel mezi kovovými částicemi v polymerní matici. [43], [44]

### 3.3 Bioaplikace

PVP/PVA fólie ve směsi s kolagenem jsou zkoumány pro množství biomedicínských a biotechnických aplikací, včetně přenosu léčiv či biokompatibilních ob vazů. Tyto biopolymery mají mnoho zajímavých, což je řadí mezi nepostradatelné materiály pro biomedicínské aplikace. Jejich nízká antigenita, nízká zánětlivost, nízká cytotoxická odezva, dobré hemostatické vlastnosti, kontrolovaná biodegradabilita a podpora buněčného růstu z nich činí vhodné adepty pro biologické využití, pokud musí být daný materiál v kontaktu s buněčnou stavbou. [45]

Kolagen s PVP/PVA je mísitelný a dohromady tvoří zajímavé biologické vlastnosti. Jejich směs umožňuje produkci nových materiálů se silnou interakcí mezi jejich syntetickou a biologickou složkou. Kolagen tvoří mnoho různých vodíkových vazeb s PVP: uhlíkové skupiny PVP s hydroxylovými skupinami kolagenu, vodíky z peptidových vazeb kolagenu s uhlíkovými skupinami PVP. Tvorba filmu probíhá standardním procesem míšení syntetického a přírodního materiálu v rozpouštědle. Směs se vlije na hladký vyleštěný povrch s nízkou adhezí k oběma materiálům a posléze suší při pokojové teplotě. Výsledný film se ozařuje UV lampou. [45]



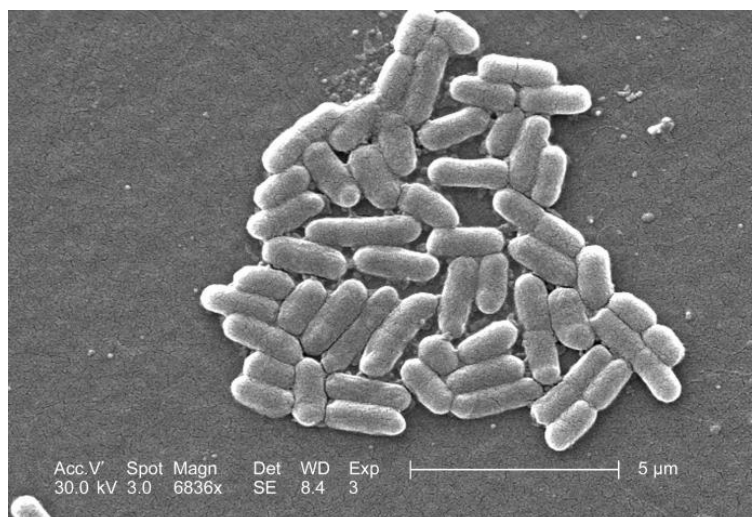
## 4 PATOGENY

Patogeny jsou biologické faktory (organismy), které mohou zapříčinit onemocnění hostitele. Tyto organismy mohou narušit normální fyziologické procesy mnohobuněčných organismů nebo narušují jakoukoli součást biologické říše. Mezi typy patogenů patří:

- Živočichové, většinou parazité jako červi a členovci.
- Prvoci, kteří mají za následek parazitické nemoci jako malárie, trypanozomiáza.
- Houby.
- Bakterie, jsou původci širokého spektra infekčních onemocnění.
- Viry, jsou nejmenšími infekčními činidly a spolu s bakteriemi tvoří nejčastější původce infekčních chorob.
- Priony, infekční proteiny vyvolávající „pomalé infekce“.

### 4.1 Escherichia coli

*E. coli* je fakultativně anaerobní gramnegativní tyčinkovitá bakterie pohybující se pomocí bičků. Je hlavním zástupcem bakteriální čeledi Enterobacteriaceae patřící do rodu *Escherichia*, jenž zahrnuje množství patogenních rodů mikroorganismů. Vyskytuje se v trávicím traktu zdravých i nemocných zvířat a lidí. Její přítomnost ve vodném prostředí naznačuje fekální znečištění. Byla objevena německo-rakouským pediatrem a bakteriologem T. Escherichem v roce 1885. [46]



Obr. 12: Mikroskopický obraz *E. coli*. [47]

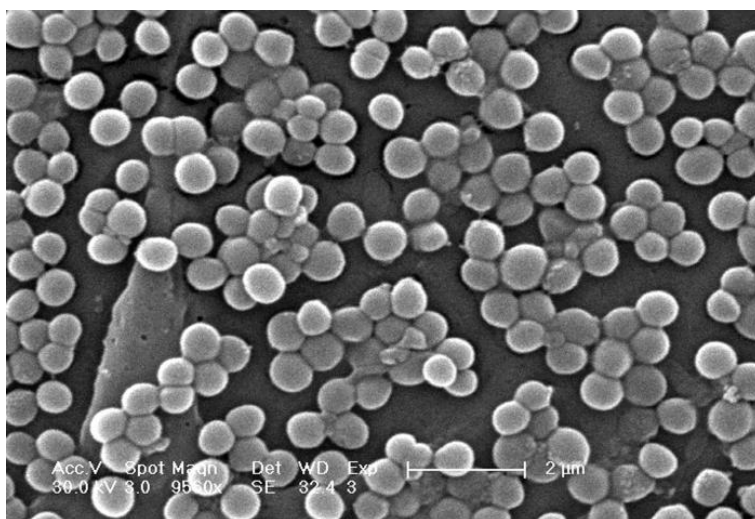
Patogenita *E. coli* vyvolává 2 typy onemocnění:

- Extraintestinální, zejména močových cest, septická onemocnění, infekce ran, hnisavé procesy.
- V intestinálním traktu infekce provázané průjmami.

Entropatogenní *E. coli* jsou vyvolavateli novorozeneckých průjmů, kdy dochází k dehydrataci případně smrti novorozenců. Toto onemocnění je problémem spíše v rozvojových zemích. Kolonizace střev probíhá pomocí proteinových fibrilů, které jsou druhově specifické pro člověka a jednotlivá zvířata. *E. coli* se vyskytuje převážně v teplých oblastech Mexika, Egypta a do střední Evropy se dostává při návratu cestovatelů. *E. coli* mohou produkovat dva typy enterotoxinů, a to termolabilní enterotoxin podobný cholerae a termostabilní enterotoxin. *E. coli* je citlivá primárně na většinu antibiotik, ale zejména nemocniční kmeny mají sekundární rezistenci přenosového typu. [48], [49]

## 4.2 Staphylococcus aureus

*S. aureus* se řadí mezi biologicky neaktivnější bakteriální druhy. Produkuje řadu komplexních látek buněčné stěny, exoenzymů a toxinů. Je dobře adaptovaný na kolonizaci kůže a sliznic a spolu se streptokoky patří mezi nejčastější původce pyogenních infekcí nebo intoxikací člověka i zvířat. Patří mezi grampozitivní koky, rod *Staphylococcus*, čeleď *Staphylococcaceae* a byl objeven v roce 1880 A. Ogstonou. [48], [49]

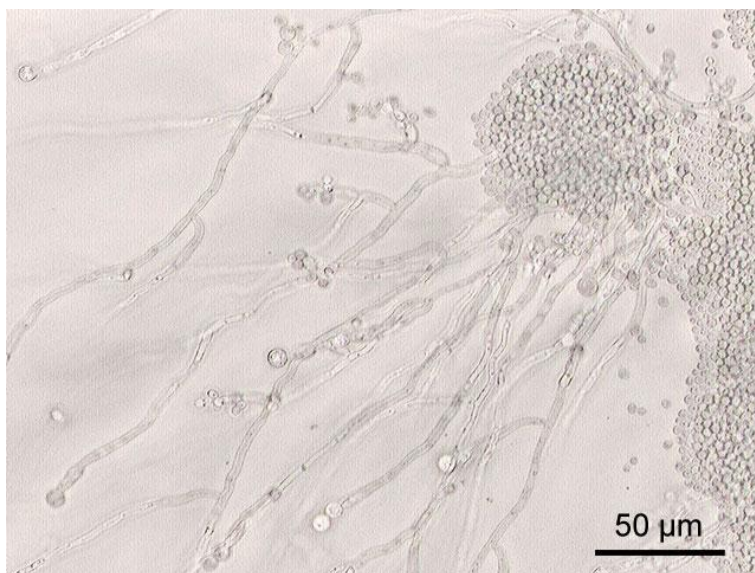


Obr. 13: Mikroskopický obraz *S. aureus*. [50]

Staphylococcus kolonizuje zejména dýchací trakt člověka a zvířat. Nosičství některých druhů stafylokoků zdravý organismus nepoškozuje, ale naopak působí jako imunizační stimulant. *S. aureus* je patogenní pro člověka a prakticky pro všechny teplokrevné živočichy. Lidský organismus je oproti jeho infekci poměrně rezistentní a k onemocnění dochází zpravidla pouze při oslabení organismu. Významným faktorem může být chirurgický zákrok, úraz, umělá náhrada, cukrovka. Většina druhů kmenů, kolem 80 % je v současné době rezistentní k penicilinu. Tento problém řeší semisyntetická penicilináza – rezistentní peniciliny (oxacilin, meticilin). [48], [49]

### 4.3 *Candida albicans*

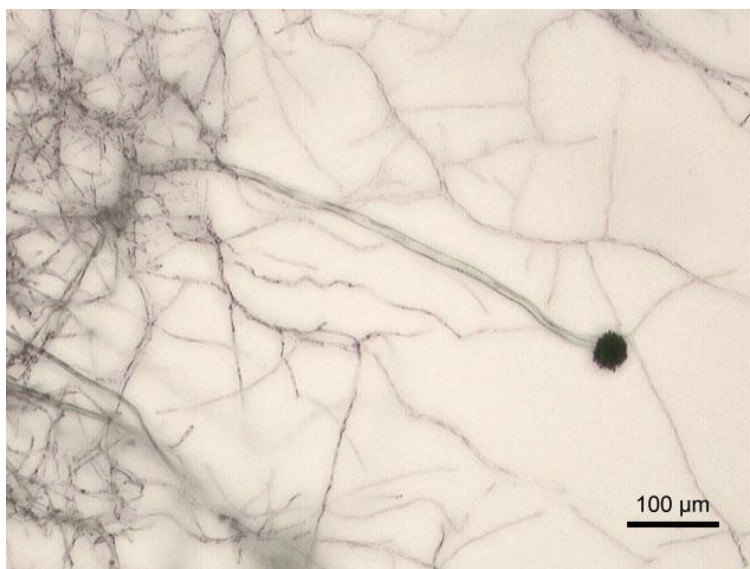
Mikroorganismy rodu *Candida* jsou prvořadými původci povrchových i systémových endogenních mykóz na celém světě a jejich význam narůstá. Nejčastějším původcem kandidózy je *C. albicans*, které jsou řazeny k dimorfním houbám mající kvasinkovité buňky oválného či kulatého tvaru velikosti 3-5  $\mu\text{m}$ . Jejich kolonie tvoří větvené řetízky, neboli pseudohyfy. Jsou to aerobní mikroorganismy množící se pučením. Osidluje i zdravé organismy, pro které jsou z 80 % neškodné. Při přemnožení jsou hlavním onemocněním kůže a sliznice. Napadá ústa, slabiny a genitálie. [48], [49]



Obr. 14: Mikroskopický obraz *C. albicans*. [51]

#### 4.4 *Aspergillus brasiliensis*

Rod *Aspergillus* zahrnuje asi 150 druhů, z nichž jen několika byl prokázán původ lidských onemocnění. Nejčastějším původcem mykóz je *A. fumigatus*, méně *A. flavus* a *A. niger*. Jedná se o vláknité houby patřící k nejrozšířenějším v prostředí, významným pro člověka. Přenos na člověka se děje vzdušnou cestou, inhalací a je možný častý výskyt v dýchacích cestách bez vzniku onemocnění. Patogenita těchto hub je způsobena produkcí mykotoxinů poškozujících játra a způsobující karcinogenitu. Mohou způsobovat i infekční onemocnění zvané aspergilóza, kdy jsou primárně postiženy dýchací cesty, a nemoc se projeví ve formě astmatu. Mají také sklon k prorůstání do cév. [48], [49]



Obr. 15: Mikroskopický obraz *A. niger*. [52]

## 5 CHARAKTERIZACE MATERIÁLŮ A JEJICH ANTIBAKTERIÁLNÍCH VLASTNOSTÍ

### 5.1 FTIR

FTIR je zkratka z anglického slovního spojení Fourier Transform Infrared (spectroscopy), které označuje experimentální spektroskopickou techniku. Pracuje na principu průchodu IR záření skrz vzorek. Část záření je absorbována vzorkem a část prochází skrz vzorek (transmise). Výsledné spektrum reprezentuje molekulární absorbanci a transmissi, tvořící molekulární otisk prstu vzorku. Molekuly o totožné struktuře produkují to samé IR spektrum. To dělá IR spektroskopii užitečnou pro několik typů analýzy. FTIR může poskytnout identifikaci neznámých materiálů, může určit kvalitu a shodu vzorků a může dát informaci o množství složek směsi. [53]

Infračervené záření je elektromagnetické záření s vlnovou délkou 780 nm až 1000  $\mu\text{m}$ , což odpovídá vlnočtu  $12\,800 - 10\text{ cm}^{-1}$ . Při průchodu záření skrz vzorek dochází ke změně rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Výstupem této techniky je grafické zobrazení funkční závislosti energie, většinou v procentech transmitance nebo jednotkách absorbance na vlnové délce dopadajícího záření. Definice transmitance (T) je poměr intenzity záření, které prošlo vzorkem k intenzitě záření vycházejícího ze zdroje. Absorbance (A) je dekadický logaritmus  $1/T$  a jelikož je závislost energie na vlnové délce logaritmická, používá se vlnočty, což je převrácená hodnota vlnové délky. FTIR přístroje používají matematickou metodu Fourierovy transformace, aby získaly klasický spektrální záznam. FTIR metoda je vhodná pro měření i silně absorbujících vzorků nebo pro měření s nástavci pro analýzu pevných či kapalných vzorků. Pro měření látek rozpustných ve vodě je vhodné používat ZnSe, Si nebo AgCl krystaly. [54]

Měřicí aparatura se skládá ze zdroje infračerveného záření, interferometru, který „kóduje“ vstupní svazek paprsků, vzorku, detektoru a počítače. Metoda je poměrně rychlá, citlivá, mechanicky jednoduchá, protože pohyblivé části jsou pouze zrcadla v interferometru a samotně se kalibrují. [55]

## 5.2 Elektronová mikroskopie

Elektronová mikroskopie, podobně jako světelná mikroskopie, je optická technika, kde proud fotonů je nahrazen proudem elektronů a místo skleněné čočky se nachází elektromagnetické čočky. Transformuje vzorek na obraz v jeho zvětšené podobě. Rozlišovací schopnosti mikroskopů jsou úměrné vlnové délce použitého záření. Elektrony mají podstatně kratší vlnovou délku, než má viditelné světlo, a proto má elektronový mikroskop mnohem vyšší rozlišovací schopnosti. Existují dva typy elektronové mikroskopie: Transmisní Elektronová Mikroskopie (TEM) a Skenovací Elektronová Mikroskopie (SEM). [56]

TEM je původní forma elektronové mikroskopie. Pracuje s elektronovým paprskem o vysokém napětí, který je vyslán z katody a ustálen na elektromagnetické čočce. Elektronový paprsek částečně prochází skrz vzorek a nese informaci o struktuře vzorku. Prostorová různorodost informace je zvětšena sérií elektromagnetických čoček a zaznamenána po nárazu na detektor: fluorescenční obrazovka, fotografická deska, světlo-senzitivní senzor jako CCD (Charge Coupled Device) kamera – zobrazení na monitoru počítače. Urychlovací napětí elektronů pro průnik vzorků u TEM je 100 – 400 kV. Používají se velmi tenké vzorky 10 – 500 nm. TEM usnadňuje analýzu na molekulární úrovni, lze jí zobrazit částice velikosti 0,2 nm. [57]

SEM používá urychlovací napětí o několik řádů nižší než TEM, 1 – 30 kV. Výsledné zobrazení funguje na principu detekce sekundárních elektronů, které jsou vyzářeny z povrchu díky excitaci primárního elektronového paprsku. Pomocí SEM lze zkoumat vzorky se statisícinásobným zvětšením, 3D obraz až do 2 nm zabrané plochy. [57]

## 5.3 Diferenciální skenovací kalorimetrie

DSC je specifický druh kalorimetrie, termoanalytické techniky, založený na principu měření teplotního rozdílu mezi vzorkem a referencí v oddělených komorách za kontrolovaných teplotních podmínek. K teplotnímu rozdílu dochází tepelnou změnou při fázovém přechodu nebo při exotermní či endotermní reakci. DSC sleduje rozdíl tepelného toku, potřebný k udržení nulového rozdílu, pro vzorek a referenční látku, které se zahřívají konstantní rychlostí. Výstupem této metody měření je DSC křivka, dávající informace o teplotě skelného přechodu  $T_g$ , teplotě krystalizace  $T_c$ , teplotě tání  $T_m$ , teplotě rozkladu  $T_d$ , měrnou tepelnou kapacitu  $c_p$  v závislosti na teplotě a kvantitativní údaje o teplech fázových změn, popřípadě obecné charakteristiky struktury materiálů. Existují dva principy měření.

Izotermní scan, kdy je teplota konstantně udržována během celého měření a dynamický scan, kdy je teplota konstantně zvyšována nastavenou rychlostí. To je důležité pro citlivost měření požadované fázové přeměny. Doporučená rychlost ohřevu pro zjištění  $T_g$  je  $20\text{ °C/min}$ , pro zjištění  $T_m$  a  $T_c$   $10\text{ °C/min}$ . [58], [59]

## 5.4 Mechanické zkoušky

Tahová zkouška se provádí v trhacím stroji, který je zařízením umožňujícím provádět deformaci vzorku různými deformačními mechanizmy až po jeho destrukci. Zkouška probíhá protahováním vzorku ve směru své hlavní osy konstantní rychlostí až do jeho porušení či přetržení nebo až napětí v tahu nebo protažení dosáhne předem zvolené hodnoty. U zkoušky se měří síla působící na těleso a jeho prodloužení. Při zkouškách se vychází z následujících norem: ČSN EN ISO 527-1, ČSN EN ISO 527-2 a ČSN EN ISO 527-3, které uvádí:

- 1) Tvar zkušebních těles - tloušťka do 1 mm – fólie - pásky  
- tloušťka nad 1 mm – deska – lopatky
- 2) Počet zkušebních těles – 5 ks.
- 3) Způsob měření rozměrů.
- 4) Upínání zkušebních těles (mechanicky, pneumaticky).
- 5) Rychlost provádění zkoušky.

## 5.5 Antibakteriální zkoušky

Nejdůležitější diagnostickou metodou přímého důkazu většiny bakterií je kultivace. Na kultivačních půdách, krom bakterií, mohou růst taky kvasinky a plísně. U antibakteriálních zkoušek používáme tzv. statickou kultivaci, kdy bakterie rostou v ohraničeném prostoru kultivační půdy, nejčastěji na ploše Petriho misky. Při kultivaci se bakterie nacházejí v umělém prostředí, kterým se pěstovaným mikroorganismům nahrazuje jejich původní přirozené podmínky, které jim poskytuje hostitelský organismus nebo prostředí jejich výskytu. K optimalizování růstu, množení a metabolismu bakterií na umělých půdách musí být k dispozici zdroj minerálních živin, řídíme kultivační atmosféru, teplotu, vlhkost prostředí, osmotický tlak, vhodné pH (pH 7 – 7,2 optimum), oxidoredukční potenciál. Základem všech kultivačních půd je masopeptonový bujon, který je sám základní tekutou půdou vhodnou pro množení bakterií. Z něj se základní pevná půda připravuje přidáním 2 – 3 % agarové řasy. Agarová půda má výhodu, že je za pokojové teploty i za vyšších teplot roso-

lovitě tuhá a rozpouští se až v blízkosti bodu varu. Většinou se půdy připravují z komerčně připravených sušených základů. Podle návodu výrobce se rozvaří potřebné množství sušené půdy a ještě za horka se tekutá směs nalévá na Petriho misky, kde chladnutím tuhne. Po vychladnutí se očkuje mikrobiálním preparátem. Očkování se provádí pomocí bakteriologické kličky, často platinový tyčinka zakončena kroužkem, používá se i sterilizovaná plastová klička. Pomocí kličky se odebere z předem připravené kultury kolonie a přenesse se na agar v Petriho misce. Vzorek se nanese nejprve ke kraji Petriho misky a opatrně rozetře, dále se postupuje podle návodu vedení očkovacích čar. Další způsoby očkování půd jsou na šikmý agar, do bujónu a očkování anaerobních bakterií. Vše se provádí v aseptickém prostředí, aby se zabránilo kontaminaci vzorku. [60], [61], [62]

Růst kolonií se zastavuje vyčerpáním živin nebo po nahromadění metabolitů mající za následek změnu pH. Proto bakterie na stejné kultivační půdě vytvoří za stejnou dobu morfologicky stejné nebo podobné kolonie. Na připravenou bakteriální půdu se vloží zkoumaná tělesa s předpokládanými antibakteriálními účinky a pomocí agarového difúzního testu se zkoumá postupné uvolňování antibakteriálních látek ze vzorku do okolí živné půdy a měří se prostor, vzniklý vyhubením bakterií, které s touto látkou přišly do styku. [60]



## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 6 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem této diplomové práce je příprava antibakteriálních fólií, jejichž složení zahrnuje vodorozpustné polymery. Z materiálového hlediska je pozornost zaměřena na PVA a PVP, jako základní polymery a PEG, DAS, TEG, geraniol a krystalová violet', jako modifikátory vlastností.

Pomocí metody odlévání z roztoků se připraví fólie z modifikované směsi polymerů. Modifikace proběhne síťovacím a změkčovacím činidlem a vlastnosti výsledných fólií budou vyhodnocovány. Fólie s nejlepšími mechanickými vlastnostmi se stanou referencí pro filmy s antibakteriálními aditivami, jejichž účinek bude zkoumán pomocí antibakteriálního testu.

## 7 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 7.1 Použité materiály a chemikálie

Při laboratorních pokusech byly použity následující chemikálie:

Polyvinylpyrrolidon	1 kg, bílý prášek, M= 1 300 000, K 29-32, SIGMA-ALDRICH. 437190
Polyvinylalkohol 6-98	1 kg, krémový granulát, M= 47 000, Pn 1000, 98 -98,8 % hydrolyzovaný, FLUKA. 10853
DAS	bronzový prášek, sířovací činidlo, M= 538, FLUKA Analytical. 33483
Polyetylglykol 400	bezbarvá kapalina, změkčovací činidlo, 1 l, M= 380 – 420, FLUKA Analytical. 81172
Trietylglykol	bezbarvá kapalina, antibakteriální činidlo, 1 l, M= 150, SIGMA-ALDRICH. T59455
Geraniol	nažloutlá kapalina, antibakteriální činidlo, 1 kg, M= 154, SIGMA-ALDRICH. W250716
Krystalová violet	hnědofialový prášek, antibakteriální činidlo, M= 408, PENTA. 50406E
Voda	H <sub>2</sub> O, rozpouštědlo

Celofánová fólie

### 7.2 Přístroje a vybavení

Sušárna Memmert UNB 400.

UV osvitná deska, unikátní kus, 4 x 8 W trubice Sylvania Blacklight 350.

Trhací stroj Testometric M350 – 5CT.

Magnetická míchačka MR Heidolph Standard.

DSC Metter Toledo Star System.

Přístroj na hermetické uzavírání pánviček Metter Toledo.

Analytické váhy RADWAG CA 52/X.

Elektronový mikroskop TESCAN LMU Vega \\\

Předvážky DENVER Instrument SI 203A

FTIR spektroskop Nicolet IS, Thermo Scientific, ZnSe krystal.

Polyetylenové formy se silikonovým těsněním.

Polymethylmetakrylátové formy.

Laboratorní sklo, pinzety.

## 7.3 Příprava materiálů

### 7.3.1 Referenční fólie – série 1

Připravily se 20% a 10% vodné roztoky PVP a PVA. Z čistých roztoků se odlily do PE, PMMA forem a na celofánový povrch různé hmotnosti těchto roztoků, v závislosti na požadované tloušťce fólie, ke zjištění optimální tloušťky pro snadnější pozdější manipulaci. Pro fólie 100  $\mu\text{m}$  byla navážka polymeru pro rozpuštění 2,538 g polymeru, fólie 200  $\mu\text{m}$  tlusté 5,076 g polymeru. Pro navážky se kalkulovalo s předpokládanou stejnou hustotou obou polymerních materiálů, a to 1,269  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

Po zjištění obtížností s manipulací zejména 100  $\mu\text{m}$  fólií byly všechny referenční fólie odlévány do PE forem na tloušťku 200  $\mu\text{m}$  z 10% roztoků rozpuštěním 5,076 g polymerů v 45,684 g vody. Roztoky se připravovaly na magnetickém míchadle, zahřátém na 90  $^{\circ}\text{C}$ , pro lepší rozpustnost PVA (viz Kapitola 1) a po rozpuštění uskladněny v ledničce v uzavřených skleněných zásobnících (kádinky o objemu 1 litr). Po vyjmutí roztoků z ledničky se vytvořila gelová struktura roztoku, který musel být opět rozpuštěn na magnetickém míchadle a poté odlit do forem. V sušárně s odtahem vzduchu, byly formy naskládány na sebe kvůli nedostatku volného prostoru a sušení probíhalo za laboratorní teploty 25 – 30  $^{\circ}\text{C}$  po dobu 48 hodin. Po vyjmutí fólií z forem se fólie dosušovaly v exikátoru. Touto metodou byly připraveny fólie s různými poměry PVA/PVP, a to 1:0 (A), 2:1 (B), 1:1 (C), 1:2 (D), 0:1 (E).

Tab. 1: Referenční fólie – série 1.

Série 1	PVA	2:1	1:1	1:2	PVP
	A	B	C	D	E

### 7.3.2 Mechanické modifikace – série 2

V této sérii byl zkoumán vliv změkčovacího činidla na čisté PVP fólie, kdy přídavek PEG byl 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 hm. % vztažených na hmotnost polymeru s přídavkem 5 hm. % DAS. Z nejlepších subjektivních výsledků koncentrace PEG se zkoumal vliv změkčovadla na PVA v koncentraci 20, 25 a 30 hm. % PEG (série 2<sup>\*</sup>) bez přídavku DAS.

Zásobní roztoky se připravily rozpouštěním navážky polymeru při 90 °C na magnetickém míchadle. Do kádinek bylo odlito 50,76 g roztoku pro 200 µm fólie, či jejich kombinace. Poté se přidala příslušná koncentrace změkčovacího činidla a míchalo se při 90 °C do rozpuštění. Všechny následující operace probíhaly v temném prostředí, za nepřítomnosti UV záření. Do připraveného roztoku polymerů se změkčovacím činidlem se odvážilo 5 hm. % DAS vztaženo na hmotnost polymeru, koncentrace síťovacího činidla doporučená literaturou. Po rozpuštění síťovacího činidla se roztok vložil na 2 minuty do ultrazvukové vany k odstranění vmíchaných bublinek vzduchu. Roztok byl odlit do PE formy a sušen v sušárně za laboratorní teploty 48 hodin. Po vyjmutí se síťovalo na UV osvitce po dobu 60 minut.

Tab. 2: Mechanicky modifikované fólie 5% DAS s PEG – série 2.

	A	B	C	D	E
<b>Série 2</b>	20, 25, 30	20, 25, 30	20, 25, 30	20, 25, 30	20, 25, 30
	PEG [%]				

### 7.3.3 Antibakteriální modifikace – série 3

Do zásobníku se připravila směs roztoků polymerů odpovídající nejlepším mechanickým vlastnostem (pracovní název D30, 1:2, PVA:PVP, 5 % DAS, 30 % PEG). Z tohoto roztoku bylo odlito do kádinek 50,76 g, což je odpovídající hmotnost pro jednu fólii. Přidalo se 30 hm. % PEG a míchalo do rozpuštění při 90 °C. Po schládnutí se přimíchaly antibakteriální činidla. Jako antibakteriální činidla byly vybrány tyto 3 zástupci: TEG, GERANIOL, CV. Přidavky činidel byly 2 hm. % organických roztoků a 0,1 hm. % iontového zástupce CV. Po rozpuštění, či dispergování se opět za nepřítomnosti světla přidalo 5 hm. % DAS a po rozpuštění a umístění do ultrazvukové vany se roztok vlil do formy, sušil za laboratorní teploty 48 hodin, vyjmul a síťoval 60 minut na UV osvitce. Dosušování před antibakteriálními testy probíhalo v exikátoru.

Tab. 3: Antibakteriálně modifikované fólie – série 3.

Série 3		TEG	GE-OL	CV		TEG	GE-OL	CV
	D30	x	x	x	D30d	x	0,052 g	0,003 g
	D30a	0,104 g	x	x	D30e	0,052 g	x	0,003 g
	D30b	x	0,104 g	x	D30f	0,052 g	0,052 g	x
	D30c	x	x	0,005 g	D30g	0,035 g	0,035 g	0,002 g

Tabulky (Tab. 1, Tab. 2, Tab. 3) shrnují připravené fólie. Pracovní označení je dále používáno pro ostatní charakteristiky materiálů. Např. označení „D30a“ znamená: 5% koncentrace DAS (toto značení se vynechává), „D“ (Tab. 1) poměr směsi PVA/PVP 1:2, „30“ koncentrace PEG (Tab. 2) a „a“ obsah antibakteriálního aditiva (Tab. 3).

## 7.4 Charakterizace materiálů

### 7.4.1 Rozpustnost a bobtnání

Pro určení vlivu doby síťování na rozpustnost PVP byly nastříhány přibližně stejně velké čtverce fólie o straně 2 cm s obsahem 5 % síťovacího činidla DAS, které byly zváženy a síťovaly se na osvitce. Vzorky fólie byly z osvitky odejmuty v časech 0, 2, 5, 8, 10, 20, 40, 60, 100 minut a uskladněny za nepřítomnosti UV. Poté byly vzorky zváženy a jednotlivě vloženy do kádinek s obsahem 50 ml H<sub>2</sub>O. Zkoumání vlivu doby síťování bylo prováděno pro čas 0, tedy pro nezesíťovanou fólii, dále pro časy síťování 2, 5, 8, 10, 20, 40, 60, 100 minut. Rozpouštění se provádělo samovolně v temném prostředí za nepřítomnosti UV záření po dobu 24 hodin. Nerozpouštěné zbytky fólií byly vyňaty a s obsahem absorbované vody zváženy a po 72 hodinách sušení při 35 °C do ustálené hmotnosti opět zváženy.

### 7.4.2 Elektronový mikroskop

Vzorky v podobě pásků čistého PVA, čistého PVP a směsi PVA:PVP 1:1 o rozměrech 80 x 10 mm byly zchlazeny v tekutém dusíku a posléze zlomeny. Na lomu se fotila struktura polymerních materiálů. Fólie byly pokoveny vrstvou AuPd pro zvýšení kvality snímání. Rozsah snímání byl od 200 do 10 μm při urychlovacím napětí 5 kV. Pro snímání byl použit SE detektor – detektoru sekundárních elektronů.

### 7.4.3 Tahové zkoušky

Pro tahové zkoušky bylo vyseknuto 10 tělísek z každé připravené fólie z 1. a 2. série o rozměrech 10 x 80 mm. Pracovní plocha přístroje (rozteč držáků) byla 30 mm a rychlost posunu 50 mm/min. Maximální síla držáku 5 000 N.

Byly zkoumány mechanické vlastnosti: Youngův modul a prodloužení při přetržení. Fólie s nejlepšími mechanickými vlastnostmi a po subjektivním posouzení pro praktické využití byla vybrána pro další sérii s antibakteriálními přísadami.

### 7.4.4 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Pomocí DSC se zkoumal vliv PVP na PVA ve směsi a změna struktury daných materiálů a jejich charakteristických teplot. Pro měření byla vybrána série 1 fólií a nejlepší z fólií série 2 dle mechanických vlastností. Z fólií byly vyseknuty tělíska kruhového tvaru o průměru 3 mm a vloženy na pánvičky. Měření bylo uzpůsobeno pro zjištění teploty skelného přechodu, tzn. hmotnost vzorků 10-20 mg, rychlost ohřevu 20 °C/min, rozmezí teplot měření 0 – 240 °C. Metoda pro toto měření byla nastavena na dva ohřevy a dvě chlazení. Po hermetickém uzavření bylo víčko pánvičky promáčknuto, pro lepší styčný kontakt materiálu s pánvičkou.

### 7.4.5 FTIR spektroskopie

Pomocí FTIR se měřily vzorky série 3 s antibakteriálními aditivy pro zjištění přítomnosti daných látek. Měření probíhalo metodou zeslabené totální reflektance – odrazová technika ATR. Z fólií byly vyseknuty tělíska kruhového tvaru o průměru 3 mm a referenční tělíska čistého PVP a PVA. Bylo provedeno 32 skenů měření pod ZnSe krystalem.

### 7.4.6 Antibakteriální testy

Z každého vzorku byla vyseknuta 3 tělíska o průměru 8mm. Ta byla umístěna na živnou půdu, do které byla před tím naočkována bakterie *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* a houby *Candida albicans*, *Aspergillus brasiliensis* v koncentraci 10 milionů CFU/ml. Po 72 hodinách inkubace při teplotě 23 °C pro houby a 24 hodinách inkubace při teplotě 37 °C pro bakterie se zjišťovala velikost inhibiční zóny (kruhová zóna, bez bakteriálního osídlení) tak, že se její průměr změnil v 5 směrech a aritmetický průměr byl používán pro další výpočty.

## 8 VÝSLEDKY A DISKUSE

### 8.1 Příprava fólií

Roztoky o koncentraci 20 % měly příliš vysokou viskozitu pro pokrytí celého povrchu formy. Z těchto roztoků nebylo možno vytvořit film o tloušťce 100  $\mu\text{m}$ , pouze 200  $\mu\text{m}$  tlustý, ale roztok se časově náročně připravoval kvůli dlouhotrvajícímu rozpouštění polymerů. Tloušťka fólie 100  $\mu\text{m}$  nebyla dostačující hlavně pro manipulaci s PVP. Fólie se při vyjmutí z formy lámala a proto jako vhodná tloušťka fólií bylo zvoleno 200  $\mu\text{m}$ .

PMMA formy se nejevily příliš vhodné pro sušení roztoků, výsledné filmy se na nich kroutily a praskaly. Taktéž bylo nevhodné odlévání filmů na celofánový povrch, jelikož po nalití roztoku se povrch zvrásnil, což mělo za následek velkou rozlišnost tloušťky fólií. Druhým aspektem nevhodnosti použití byla vysoká adheze obzvláště směsí obsahující PVA polymer. Tyto fólie nelze z povrchu celofánu odejmout a tvoří se „kompozitní film“. Ještě větší adhezi tyto materiály mají ke skleněnému povrchu, na kterém zcela ulpí a lze je odstranit pouze vymytím.

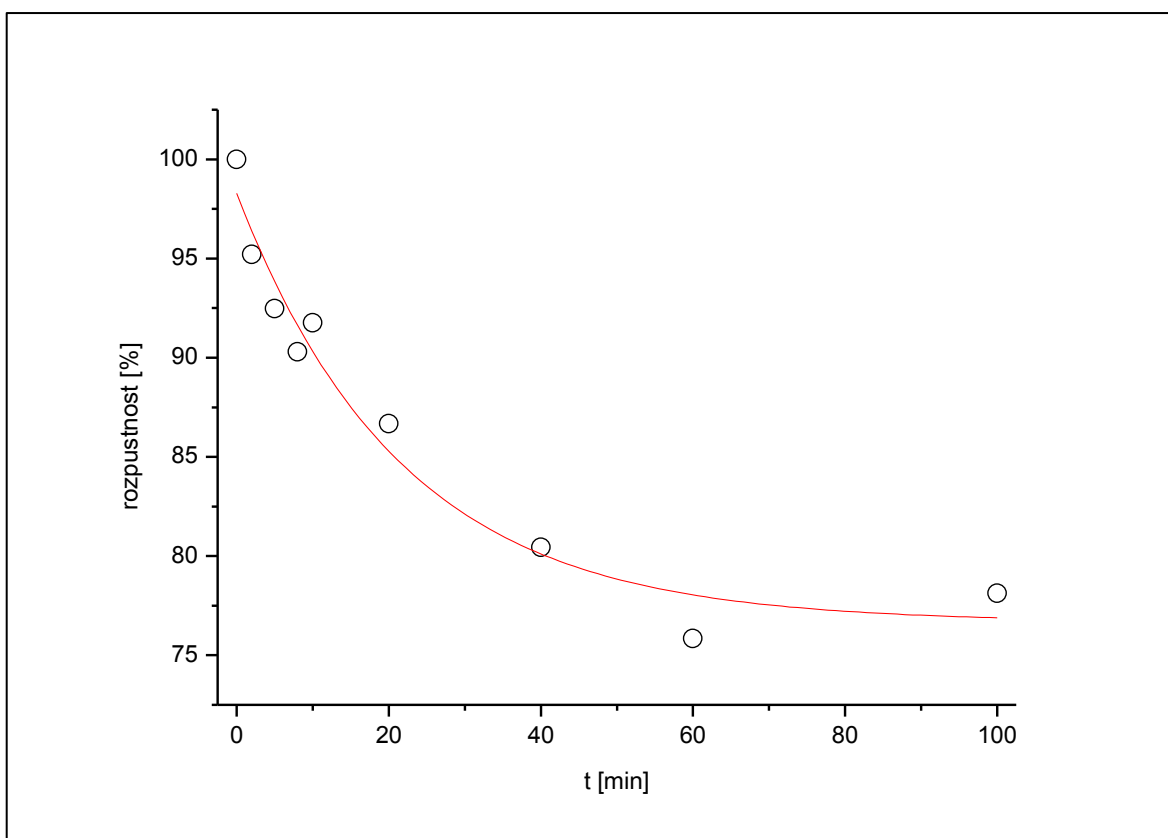
Při přípravě roztoků bylo důležité rozpustit všechny složky jeho směsi. Po rozpuštění polymerních materiálů PEG jevil nižší rozpustnost v PVA, nežli v PVP, a proto je vhodné jej použít jako první přísadu. Následovně antibakteriální činidla, kde nebylo vhodné používat roztok CV kvůli příliš vysokému objemu celého roztoku ve formě, což ztěžovalo sušení a zvyšovalo následnou nehomogenitu fólie, obzvláště v jejich tloušťce. Jako poslední přísadu bylo vhodné použít DAS v práškové formě, jelikož se ve směsi poměrně ochotně rozpouštěl. Při použití roztoku DAS nesl tento postup přípravy úskalí v nejistotě rozpouštění všech krystalů, jelikož se muselo pracovat v temném prostředí a taky se zbytečně zvyšoval objem celkového roztoku pro sušení, což mělo za následek opět velké nehomogenity. Připravené fólie ze zředěnějších roztoků nesly na svém povrchu znaky „vrstevnic“, což značilo nehomogenitu v tloušťce způsobené vznikem různých napětí při schnutí fólie.



## 8.2 Charakterizace materiálů

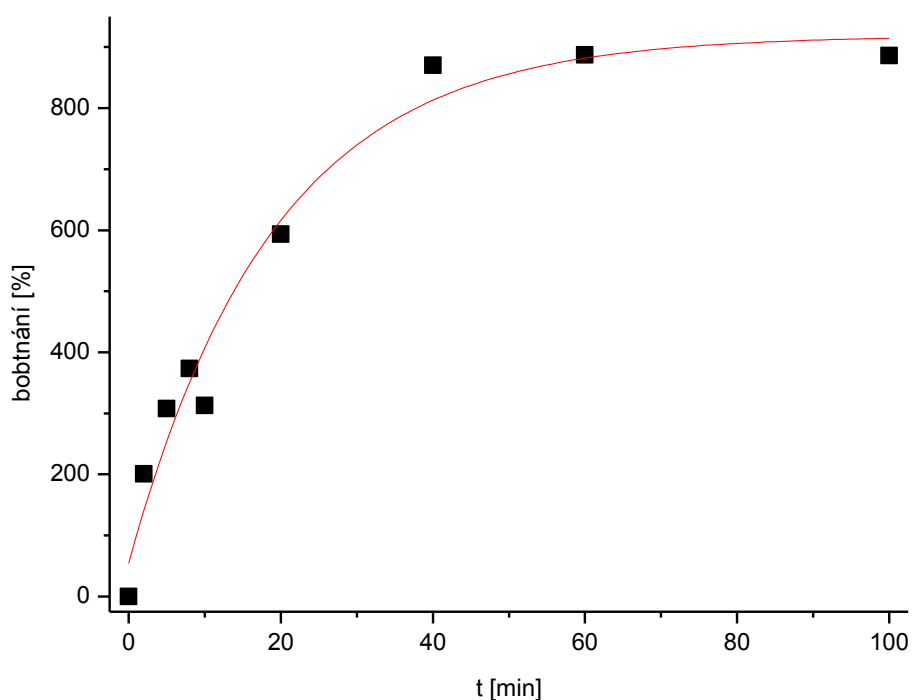
### 8.2.1 Rozpustnost a bobtnání

Cílem této části práce bylo zjištění vztahu mezi dobou síťování a rozpustností fólie. Z výsledku měření jsme zjistili, že rozpustnost PVP klesá se stoupajícím časem síťování, což je znázorněno v grafu (*Graf 1*). Rozpustnost klesá poměrně pozvolna a s rostoucím časovým intervalem se rozpustnost ustaluje. Pro PVP fólie s 5 % DAS lze tak odhadnout ideální čas úplného zesíťování fólií, kdy mezi 40 až 100 minutami nebyl velký rozdíl v rozpustnosti, což je důležité pro usjednocení postupu jejich přípravy. Dle rozpustnosti lze uvažovat, že hraniční čas pro síťování je 40 minut. Hodnota rozpustnosti při 60-ti minutách naznačuje chybu měření, kdy mohla tenká nerozpuštěná část fólie zůstat v kádince, což ovlivnilo následný výpočet, jelikož rozpustnost je vztažena na počáteční hmotnost fólie. Při 100 minutovém síťování je hodnota rozpustnosti podobná časovému intervalu 40 minut síťování, a proto lze konstatovat, že tento čas je stěžejní a při delším osvicování fólií se již hustota síťování více neprojeví.



*Graf 1: Měření rozpustnosti v závislosti na čase síťování PVP, proložená čára pouze naznačuje trend pro čtenáře.*

U bobtnání lze dojít k obdobnému závěru a graf (*Graf 2*) potvrzuje, že 40 minut síťování PVP je dostačující, jelikož se procentuální hodnota bobtnání nadále nemění. Tyto výsledky jsou zatíženy případnou menší chybovostí, jelikož jsou vztaženy na konečnou hmotnost vysušené fólie.

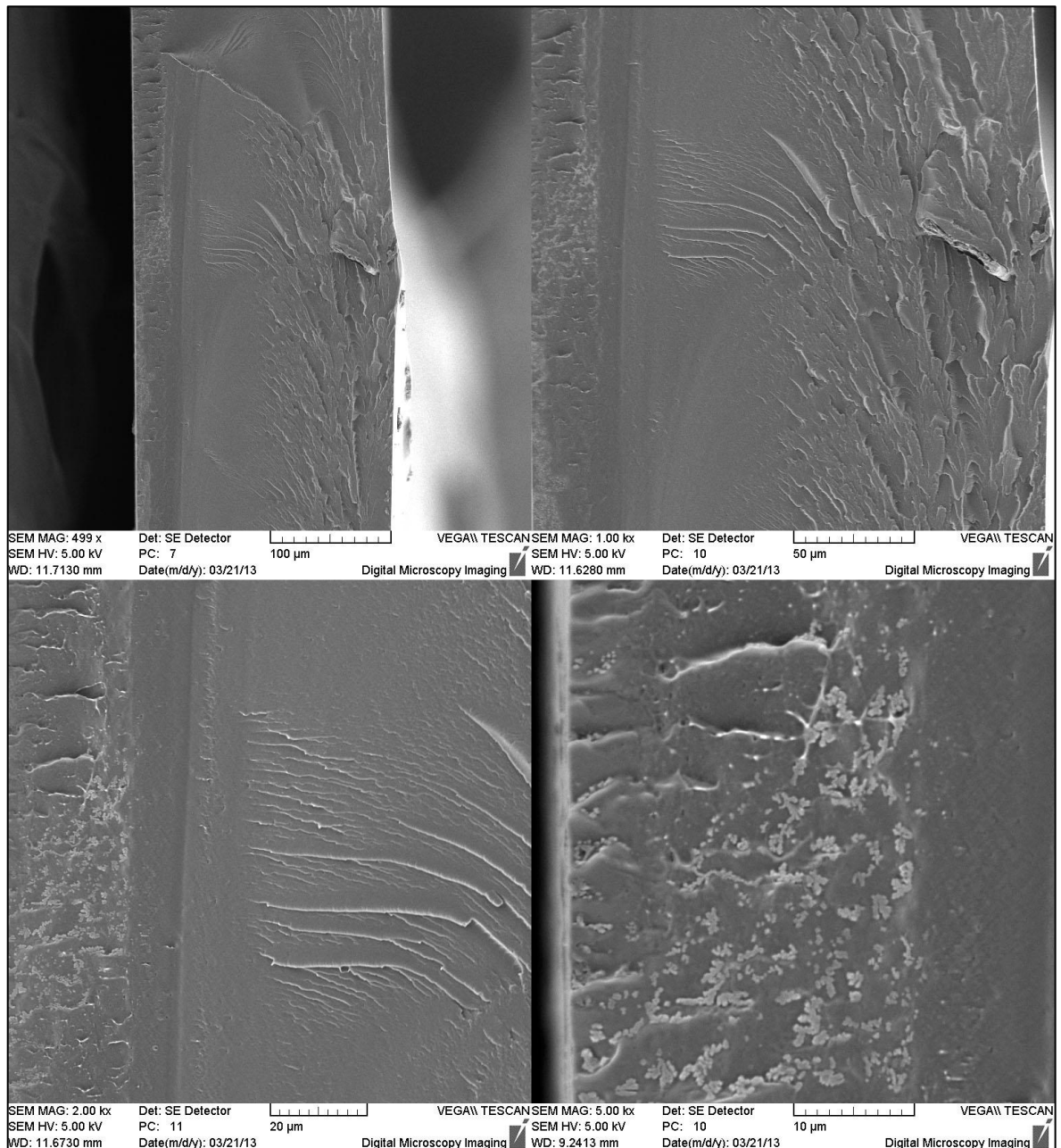


*Graf 2: Měření bobtnání v závislosti na čase síťování PVP, proložená čára pouze naznačuje trend pro čtenáře.*

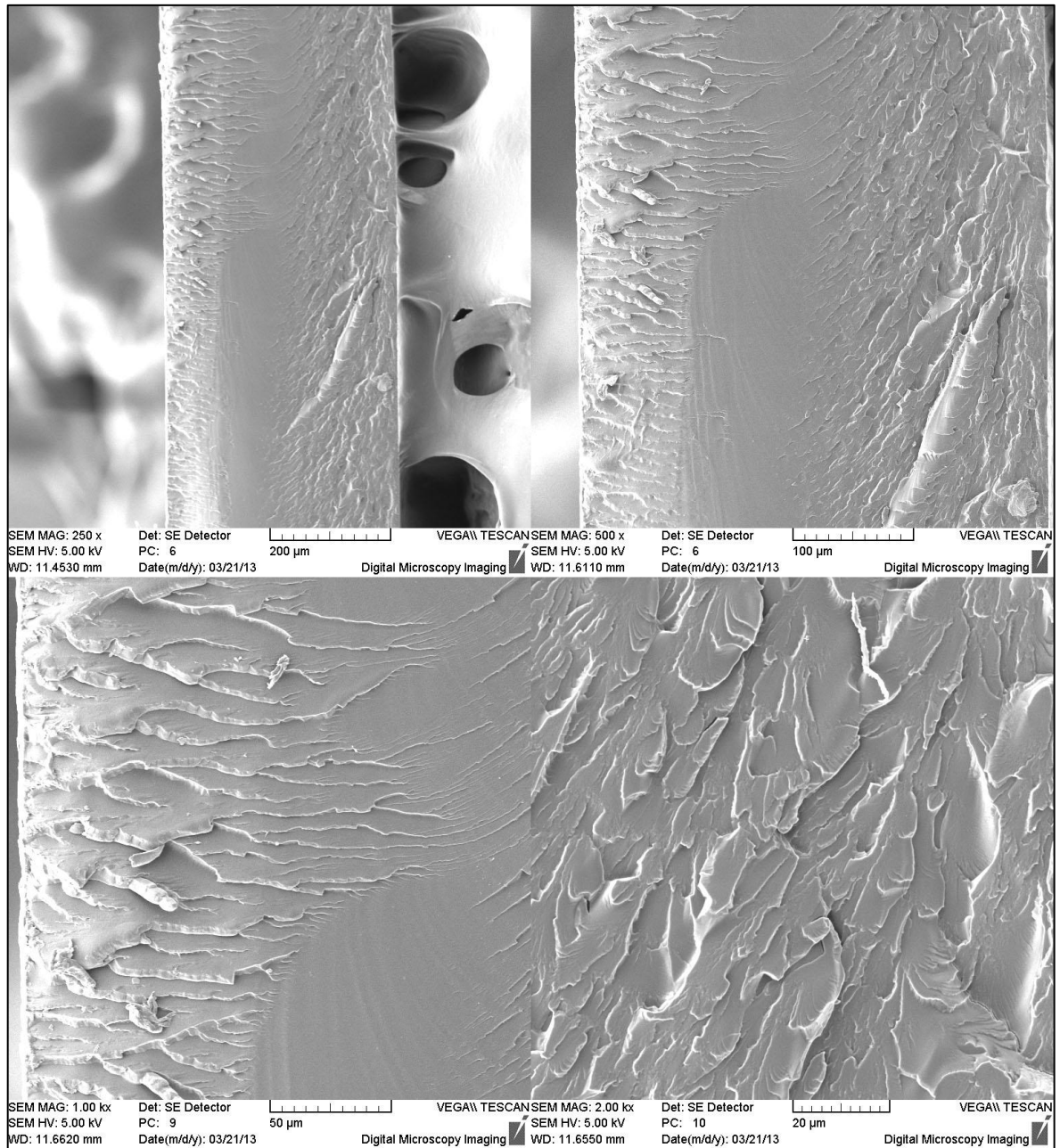
### 8.2.2 Elektronová mikroskopie

SEM experiment má prokázat přítomnost strukturálních vad uvnitř filmů. Z obrázků (*Obr. 16, Obr. 17, Obr. 18*) čistého PVA, PVP a jejich 50% směsi filmů můžeme pozorovat, že uvnitř se nenachází žádné strukturální vady v podobě disperze mikrobublinek vzduchu a jiných nečistot, které by měly důsledek na strukturální nehomogenitu filmu. Toto je důležité pro tahové zkoušky těchto fólií, jelikož mikrobubliny rozdispergované v polymeru by mohly sloužit jako agregáty napětí a hodně by zkoušky zkreslovaly. Pórovi-

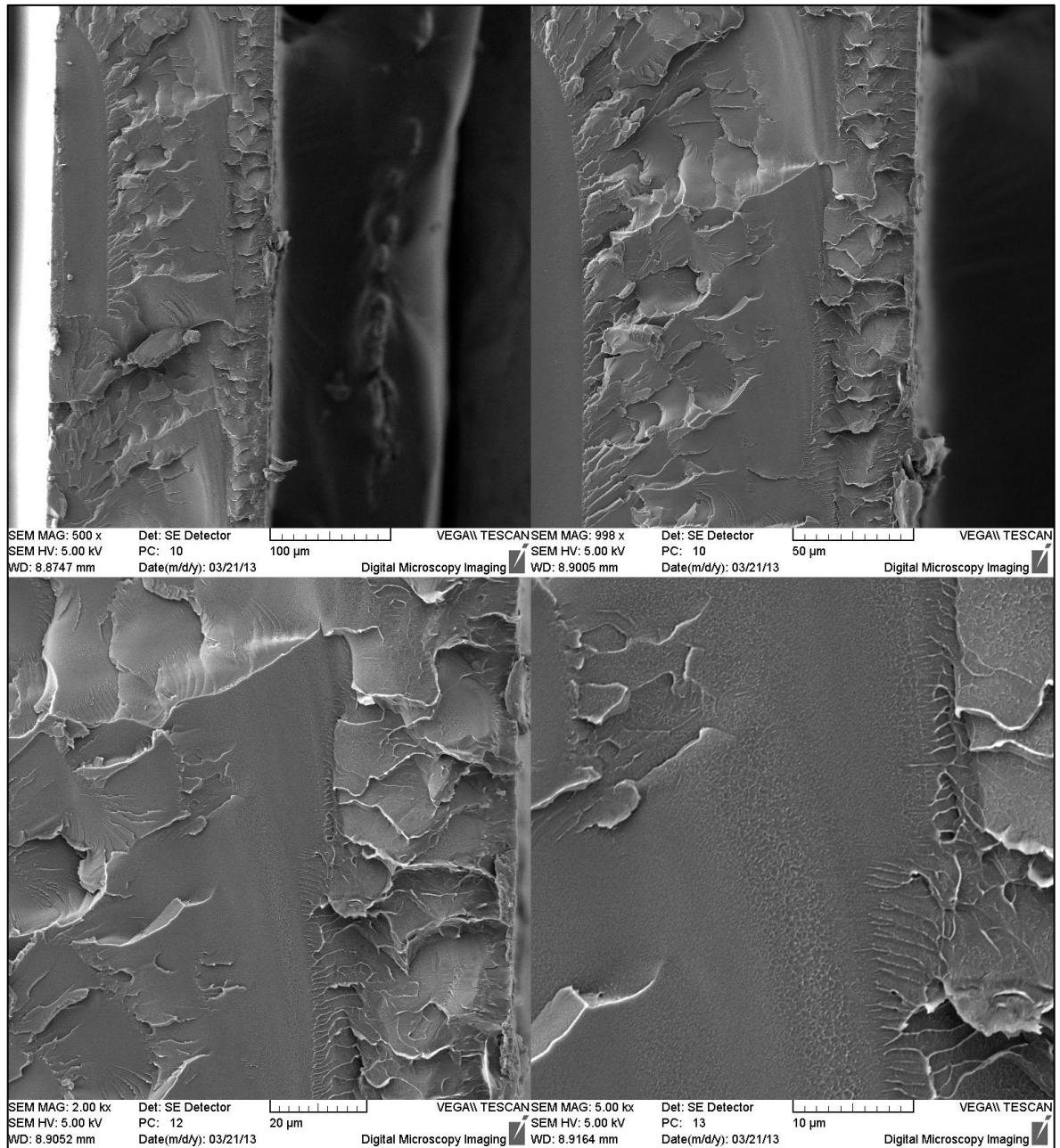
tá část s ostrým rozhraním od vzorku na snímku je mikroskopický obraz lepicí pásky, na níž byl vzorek při skenování uchycen.



Obr. 16: SEM obrazy lomu PVA fólie při zvětšení 500, 1 000, 2 000 a 5 000 x.



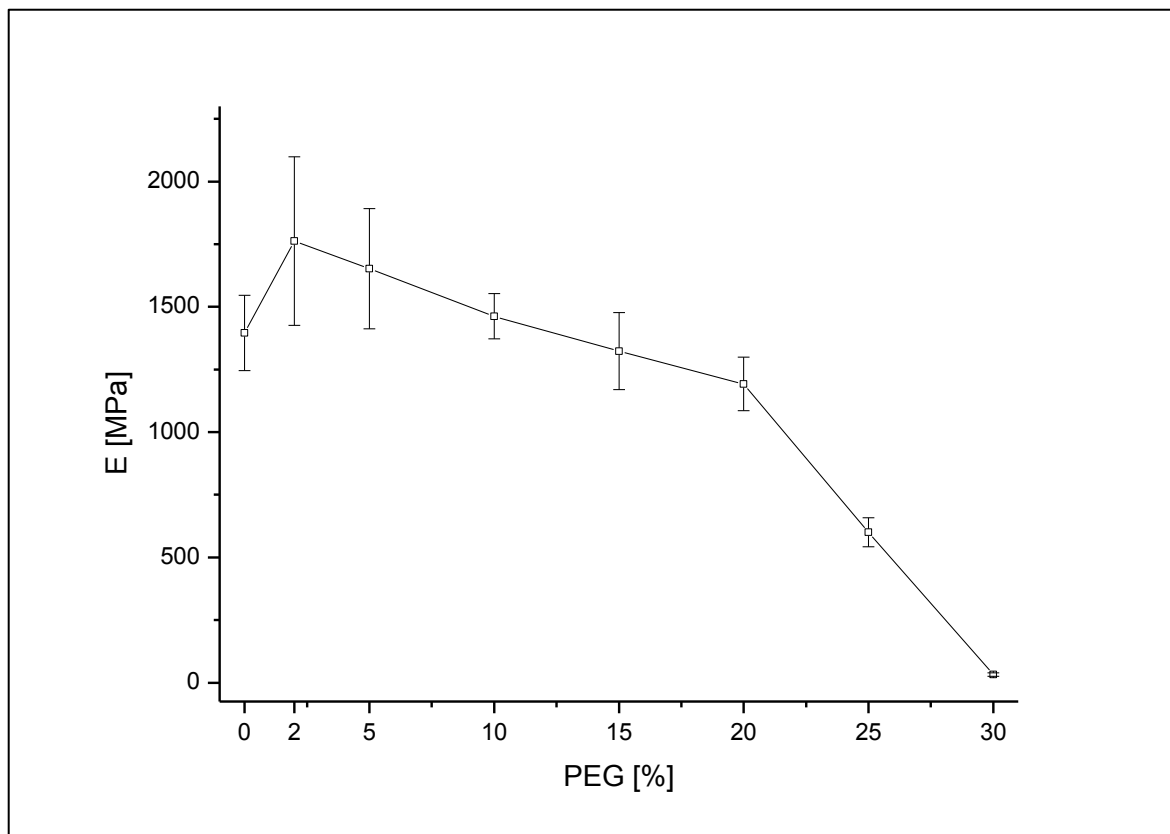
Obr. 17: SEM obrazy lomu směsné fólie PVA/PVP, 1:1 při zvětšení 250, 500, 1 000 a 2 000 x.



Obr. 18: SEM obrazy lomu PVP fólie při zvětšení 500, 1 000, 2 000 a 5 000 x.

### 8.2.3 Tahové zkoušky

Cílem této části práce bylo určit fólii o nejlepších mechanických vlastnostech pro následnou antibakteriální modifikaci. Důležité pro celkovou orientaci vlivu aditiv na mechanické vlastnosti je zjištění, jaký má vliv síťování a změkčování na PVP.

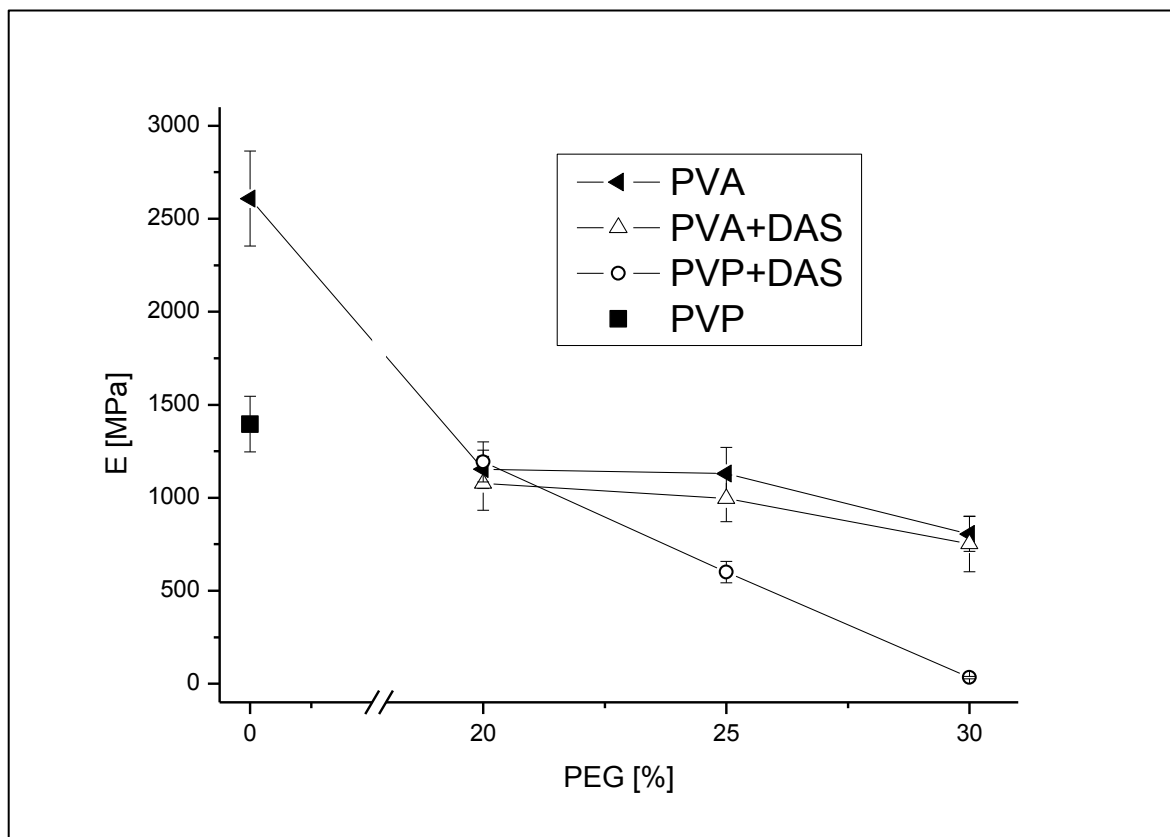


Graf 3: Vliv DAS a PEG na Youngův modul PVP fólie.

Graf (Graf 3) ukazuje, že přidavkem 5 % DAS vzroste nepatrně (intervalové odhady se částečně překrývají) Youngův modul materiálu, i když je v něm přidáno 2 hm. % PEG jako změkčovacího činidla. Materiál bez PEG je odlitá fólie z čistého PVP bez aditiv. Se vzrůstajícím přidavkem PEG klesá Youngův modul a zvyšuje se flexibilita až do milníku 20 hm. % PEG, kdy pokles Youngova modulu je strmější. Z tohoto měření vyplývá, že nejlepší mechanické vlastnosti pro praktické využití mají PVP fólie, připravené z materiálu o  $M = 1\,300\,000$  g/mol, s obsahem PEG 20 – 30 hm. %.

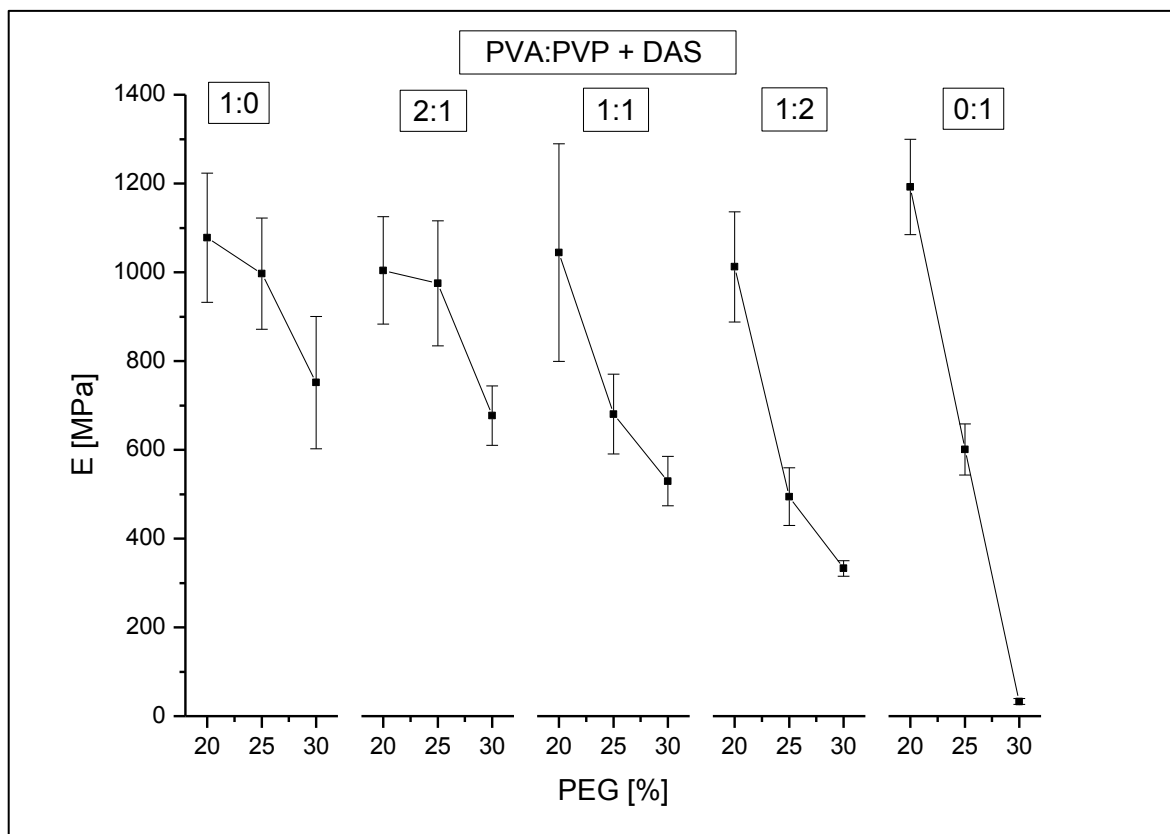
Jelikož vyrobené fólie byly směsné fólie, kde jako součást vystupoval PVA, je důležité zjistit vliv DAS a PEG i na tento materiál. V grafu (Graf 4) pozorujeme, že PEG je vhodné změkčovací činidlo i pro PVA, zatímco DAS nesíťuje tento polymer a má na něj nepatrný změkčující účinek nízkomolekulární látky (intervalové odhady se překrývají, ale

střední hodnoty jsou vždy nižší – plné a prázdné trojúhelníkové symboly). V grafu (*Graf 4: Vliv PEG na Youngův modul PVA fólie ve srovnání s PVP fólií. Graf 4*) je to znázorněno na křivkách PVA a PVA + DAS.



*Graf 4: Vliv PEG na Youngův modul PVA fólie ve srovnání s PVP fólií.*

Při majoritním podílu PVA ve směsi mají křivky téměř totožný průběh. S přírůstkem PVP části ve směsi PVA/PVP fólie má PEG čím dál větší vliv, viz graf (*Graf 5*). Tendence poklesu je ale u všech připravených materiálů znatelná, a proto je PEG vhodným změkčovacím činidlem jak pro PVA i pro PVP. PVP má vyšší Youngův modul díky tomu, že je zesíťován DAS, který na PVA nepůsobí. Z tohoto měření lze vybrat fólii o nejlepších mechanických vlastnostech. Po zvážení i subjektivních aspektů nejlepší kombinaci Youngova modulu a flexibility má fólie D30, která se skládá z 5 % DAS, 30 % PEG a to vše rozmícháno ve směsi PVA/PVA 1:2 a ta byla vybrána jako reference pro antibakteriální modifikace.

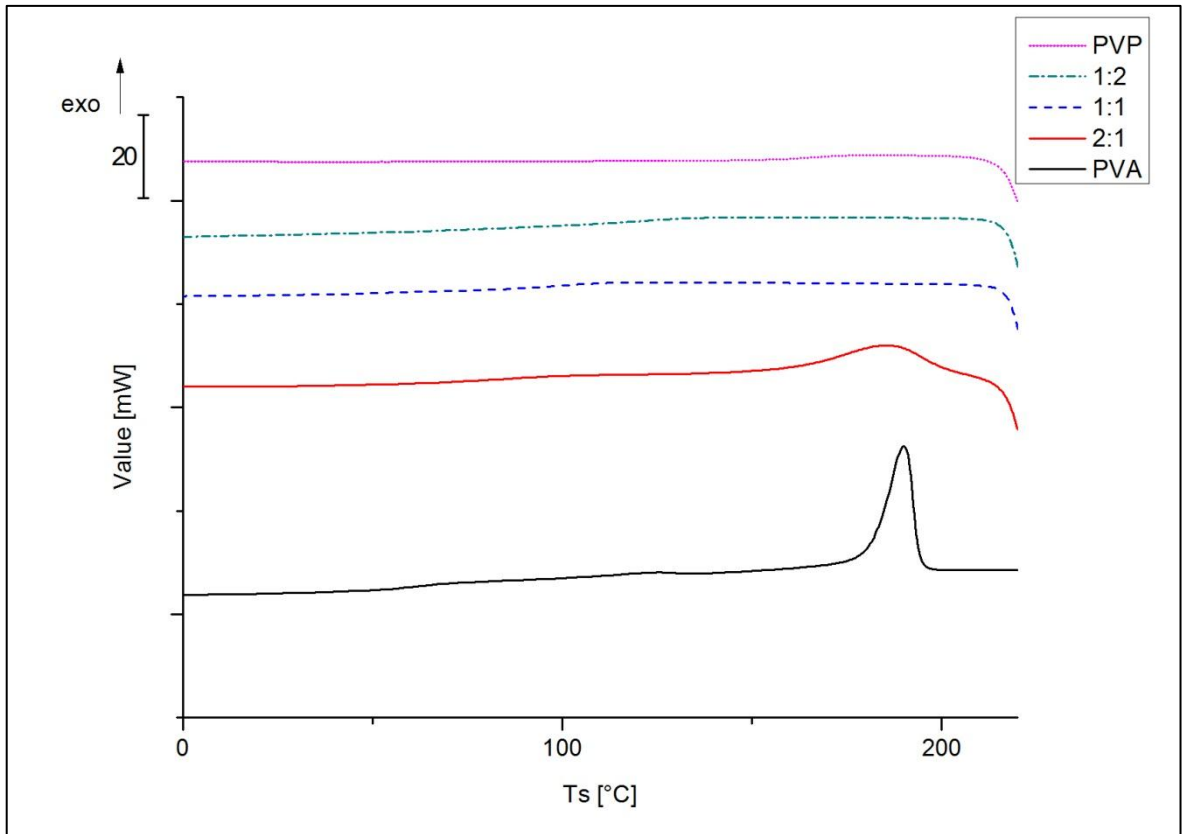


Graf 5: Youngův modul připravených modifikovaných fólií.

#### 8.2.4 DSC

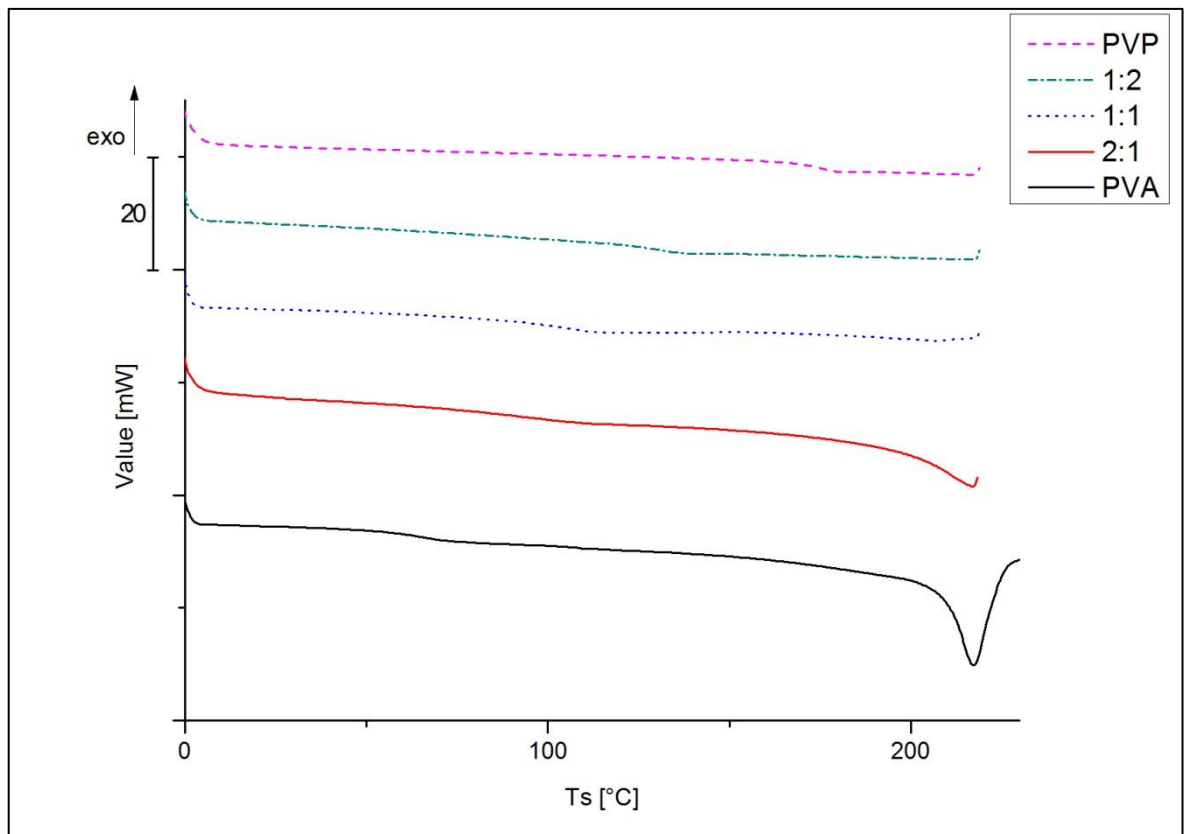
Pomocí DSC se zjišťoval vliv, jaký na sebe mají jednotlivé složky směsi PVA/PVP filmů bez modifikátorů, a jaký vliv má PEG na D směs PVA/PVP 1:2. Teplota krystalizace PVA byla stanovena na 190 °C. Přídavkem PVP do směsi se tato teplota snižuje a po dosažení obsahu 50% zcela vymizí, viz graf (Graf 6). Zde PVP brání PVA v krystalovém uspořádání a materiál se poté jeví jako zcela amorfni.





Graf 6: Křivky chlazení při DSC znázorňující změny  $T_c$  v PVA/PVP směsích.

Stejný vliv má přírůstek PVP v PVA/PVP fóliích i na teplotu tání. PVA fólie má teplotu tání při 217 °C, která postupně mizí obdobně jako  $T_c$ . Ale na křivce druhého ohřevu DSC lze pozorovat i změny teplot skelného přechodu. Fólie se zvyšující se koncentrací PVP ve směsi zvyšují svoji  $T_g$ , viz graf (Graf 7). Se zvyšující se koncentrací změkčovadla nepatrně snižují svoji  $T_g$ .



Graf 7: Křivky DSC znázorňující změny  $T_g$  a  $T_m$  PVA/PVP připravených fólií.

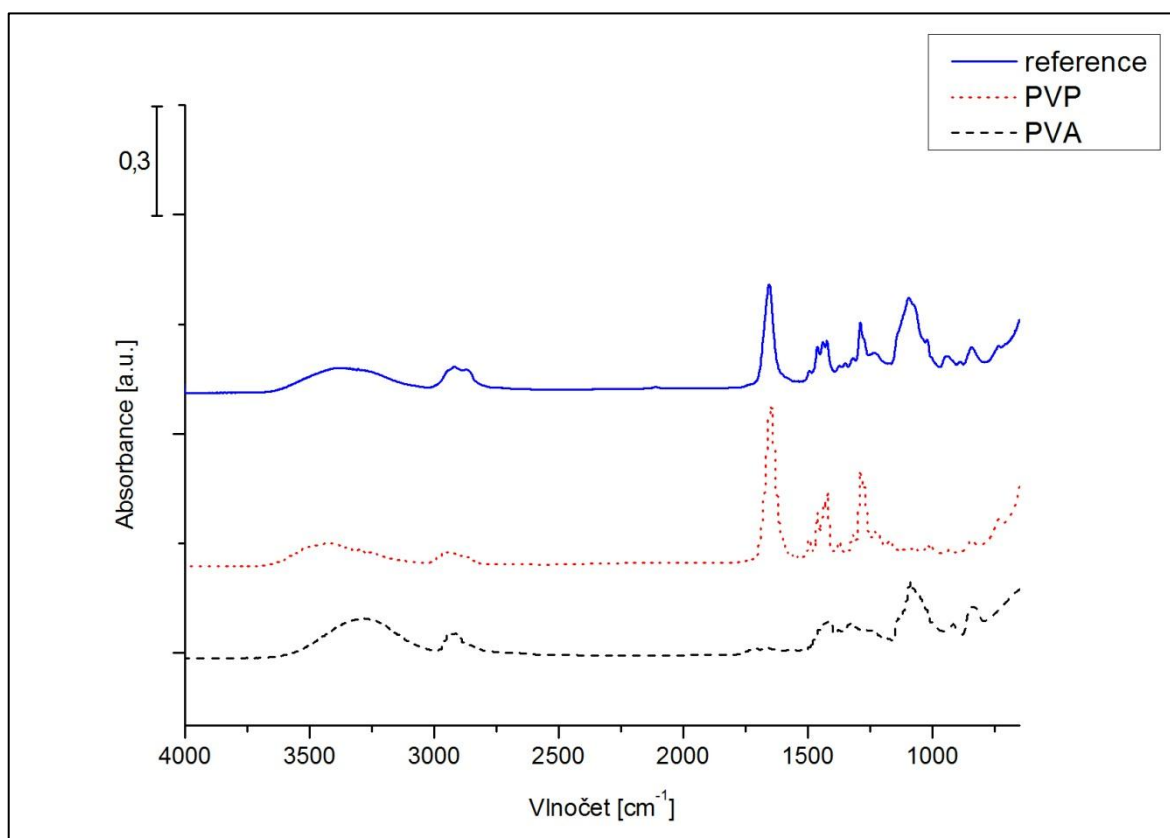
Tab. 4: Přechodové teploty získané z DSC směsí polymerů a směsi s přidavkem změkčovadla.

Vzorek	$T_g$ [°C]	$T_c$ [°C]	$T_m$ [°C]	PVA/PVP 1:2	$T_g$ [°C]	$T_c$ [°C]	$T_m$ [°C]
PVA	64	190	218	20 % PEG	ND	ND	ND
2:1	98	186	217	25 % PEG	90	ND	ND
1:1	107	ND	ND	30 % PEG	89	ND	ND
1:2	131	ND	ND				
PVP	176	ND	ND				

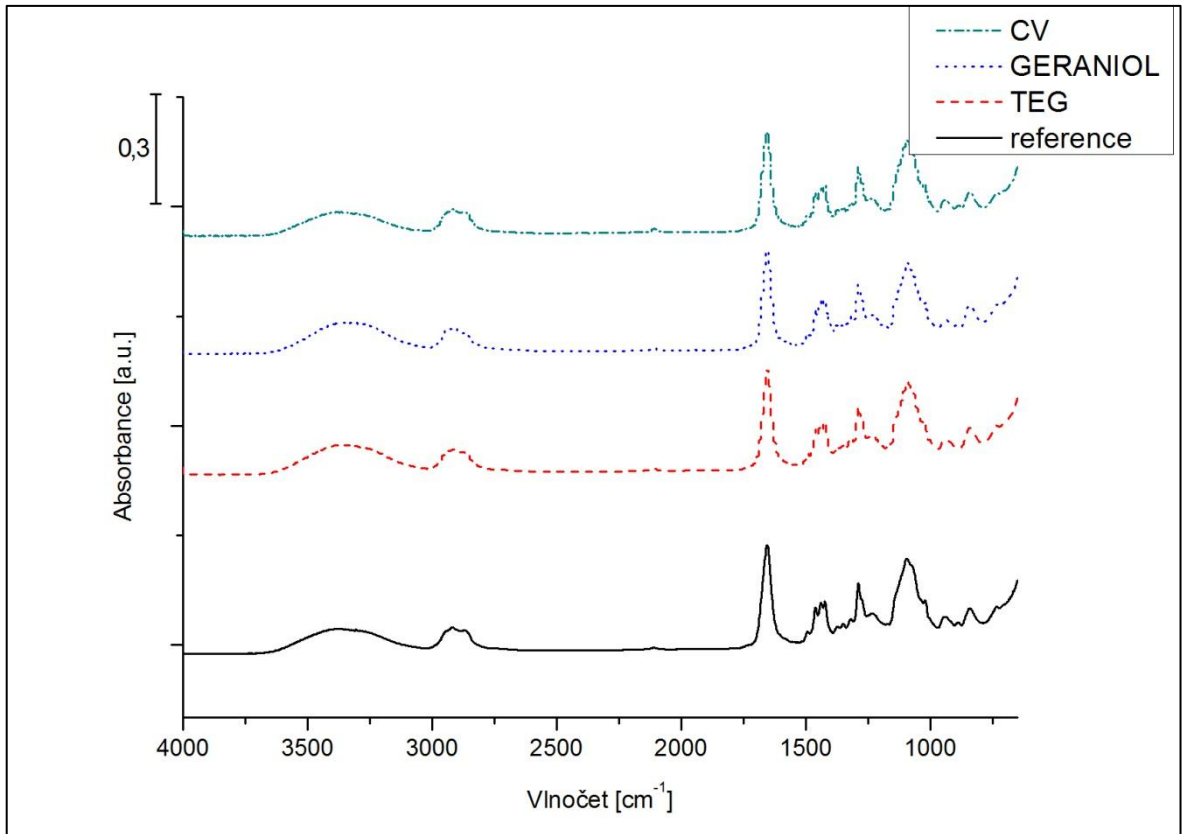
### 8.2.5 FTIR

FTIR spektroskopie měla za úkol zjistit molekulární obsah vzorků, pomocí presence či absence specifických skupin. Na vlnočtu  $3\,200 - 3\,500\text{ cm}^{-1}$  se vyskytují valenční vibrace  $-\text{OH}$  skupiny a vodíkové vazby, které jsou přítomny jak v PVP, tak v PVA i jejich směsi. Další charakteristickou skupinou pro oba polymery jsou na vlnočtu  $2\,850 - 3\,000\text{ cm}^{-1}$ , zde se nachází  $-\text{CH}$ ,  $-\text{CH}_2$  a  $-\text{CH}_3$  valenční vibrace skupin. Vibrace na vlnočtu přibližně  $1\,650\text{ cm}^{-1}$  značí  $\text{C}=\text{O}$  skupinu charakteristickou pro PVP, malý pík je viditelný i ve FTIR spektru PVA u kterého se vyskytují i deformační vibrace  $-\text{OH}$  skupin na vlnočtu  $1\,100\text{ cm}^{-1}$ . Vyhodnocováno dle literatury [63].

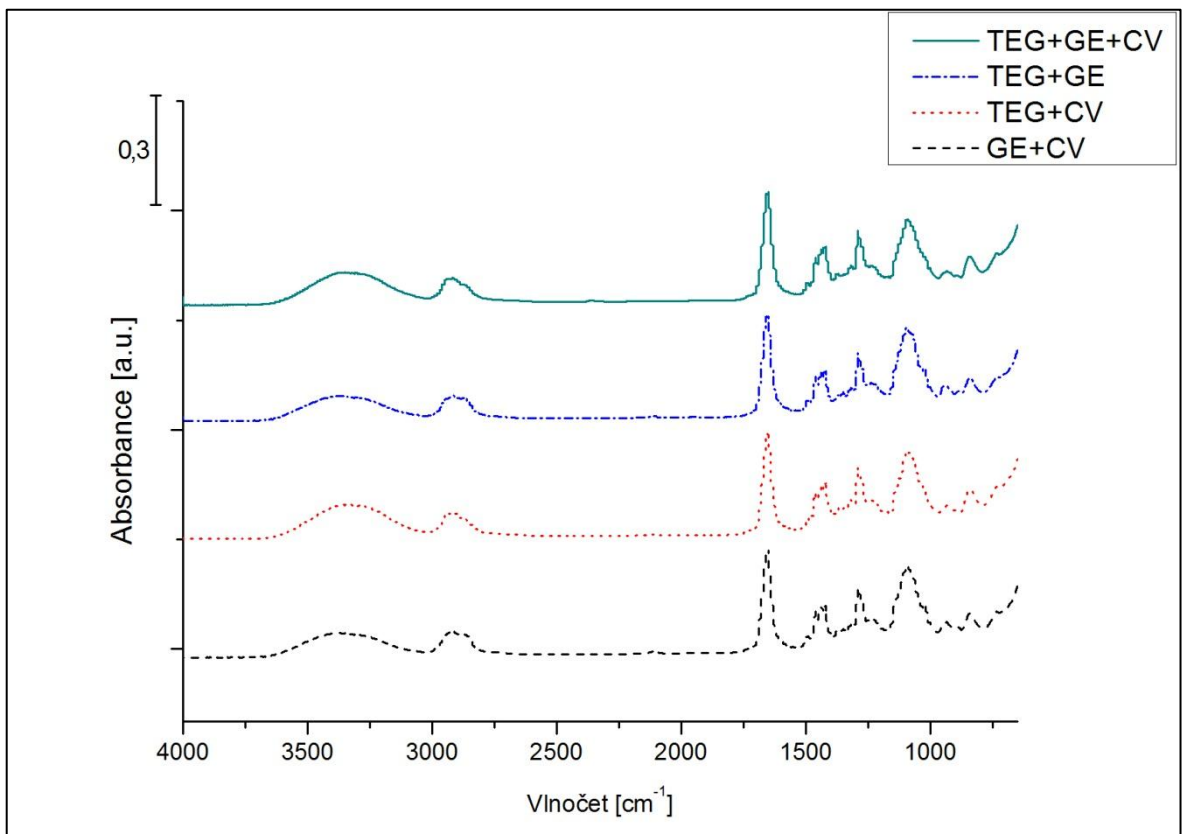
Po zhlédnutí grafu (*Graf 9*) můžeme pozorovat, že při překryvu spekter PVA a PVP se tyto spektra sčítají, a jejich výslednicí je spektrum fólie D30, tedy fólie směsi PVA/PVP a zároveň reference pro antibakteriální filmy.



*Graf 8: FTIR PVA, PVP a referenční fólie pro antibakteriální aditiva.*



Graf 9: FTIR referenční fólie a fólií s přísávkem TEG, GERANIOL, CV.

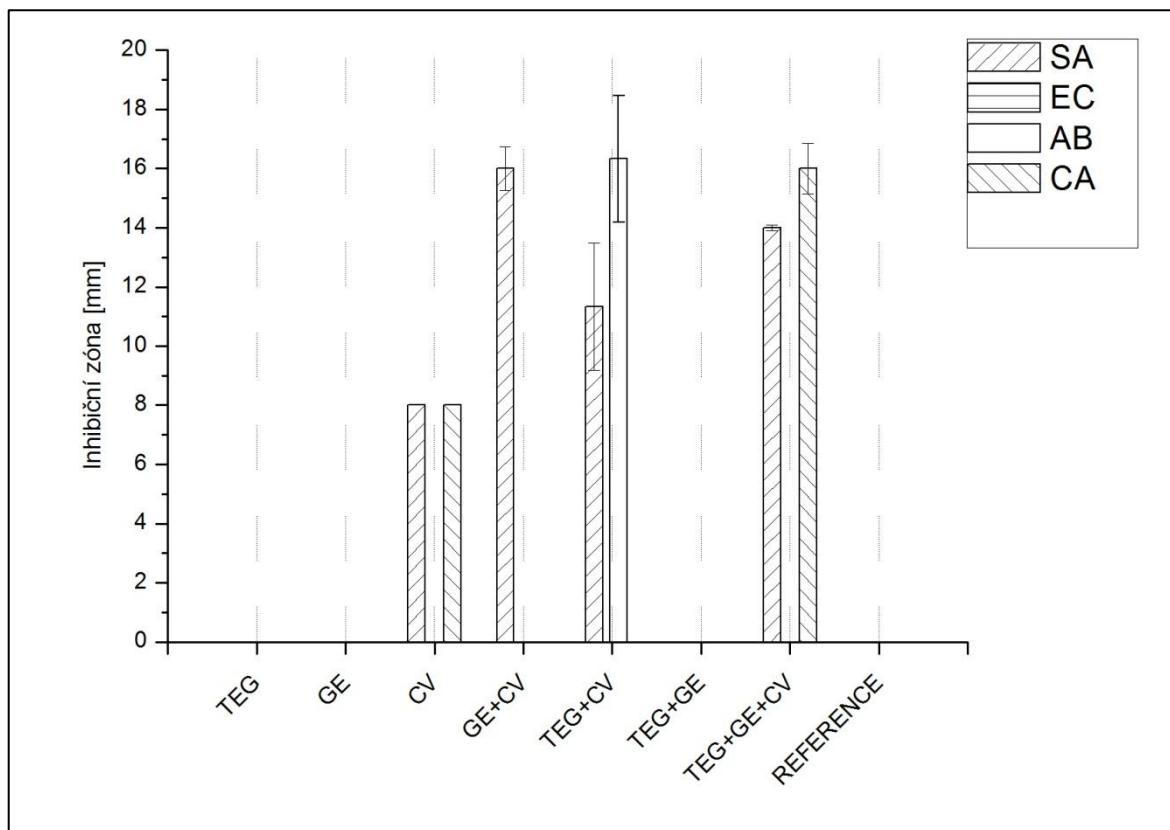


Graf 10: FTIR PVA/PVP fólií s kombinací antibakteriálních aditiv.

Spektra referenční fólie a všech antibakteriálně modifikovaných fólií mají stejný průběh, viz grafy (*Graf 9*, *Graf 10*), a není na nich patrný velký rozdíl, který by charakterizoval skupinu v referenci se nenacházející. Jelikož všechny antibakteriální přísady mají obdobné složení skupin a ve fólii se nachází pouze v malém množství, nelze je pomocí FTIR s dostatečnou přesností detekovat.

### 8.2.6 Antibakteriální zkoušky

Pro zjištění antibakteriálních vlastností přísad vůči vybraným kmenům bakterií a hub. Antibakteriální vlastnosti měly pouze fólie, ve kterých byla obsažena krystalová violet' nebo kombinace krystalové violeti s TEG a GERANIOLEM. Samotný TEG a GERANIOL ve fóliích neměly vliv na bakteriální kolonie ani na houby. Samotná CV byla účinná proti *S. aureu* a *C. albicans*. Nedošlo však k difúzi antibakteriálních látek do okolí, ale fólie jevila antibakteriální účinek při styku s bakterií a houbou. Antibakteriální vlastnosti se projevily v kombinaci CV+TEG kde kromě *S. aureus* se vyhubila i kolonie houby *A. braziliens*, CV+GERANIOL měl antibakteriální účinek pouze proti *S. aureus* a kombinace všech tří antibakteriálních přísad likvidovaly *S. aureus* a *C. albicans*. Velikost inhibičních zón, tedy antibakteriální účinky, jsou pozorovatelné v grafu (*Graf 11*).



*Graf 11: Rozměry inkubačních zón patogenů.*

## ZÁVĚR

Na základě zadání diplomové práce byly připraveny fólie na bázi vodorozpustných polymerů PVA a PVP. Ty se posléze modifikovaly pomocí DAS a PEG pro zlepšení jejich mechanických vlastností. Příprava byla provedena rozpouštěním polymerních materiálů ve vodě za zvýšené teploty a smícháním jich ve stanovených poměrech 1:0, 2:1, 1:1, 1:2, 0:1 a přidáním výše zmíněných chemikálií. Pro práci s DAS musela být příprava umístěna do temného prostředí bez přítomnosti UV záření. Tváření fólií se provádělo metodou odlévání z roztoků do PE forem a jako vhodná tloušťka fólie byla zvolena 200  $\mu\text{m}$ , dle toho byly uzpůsobeny jednotlivé navážky polymerních materiálů. Další aditiva se přidávala v hm. % vztažených na hmotnost polymeru.

Analýzou rozpustnosti a bobtnání na délce času síťování byla určena optimální doba síťování, po kterou se nechávali síťovat všechny fólie z 2. a 3. série s obsaženým DAS. Experiment byl prováděn rozpouštěním fólie s různou hustotou sesíťování ve vodě s výsledkem, že po čtyřiceti minutách síťování a v časech nastávajících měly fólie takřka konstantní rozpustnost, což bylo potvrzeno i zkouškou absorpce vody. Optimální čas síťování byl trochu naddimenzován, a to na jednu hodinu. Zesíťované fólie pomocí DAS oproti nemodifikovaným čirým mají bronzové zbarvení a bez přídavku změkčovadla jsou nadále dosti křehké. Bylo zjištěno, že PVA filmy nevykazují takovou křehkost jako PVP filmy. Výsledné fólie kombinací směsí jsou tvrdé a křehké, díky těmto vlastnostem bez valné praktické aplikace. Modifikované fólie po přídavku DAS a hlavně se změkčovadlem jsou měkké, flexibilní a zcela ztrácí svoji křehkost.

Tahovými zkouškami se vyhodnocovaly závislosti přídavku aditiv na PVA, PVP a jejich směsi. Bylo zjištěno, že DAS nemá na pevnost PVA žádný vliv a PEG je vhodné změkčovadlo pro oba typy polymerních materiálů, ale u PVP klesá Youngův modul s přídavkem PEG o něco rychleji. Nicméně tahovými zkouškami byla vybrána fólie, která měla nejlepší mechanické vlastnosti pro praktické využití a stala se tím referencí pro antibakteriální modifikace. Jako nejlepší poměr směsi pro tvorbu PVA/PVP filmů byl 1:2 s přídavkem 30 % PEG. Z dřívější zkušenosti s obsahem PEG pro zlepšení mechanických vlastností závisí na molární hmotnosti polymerních materiálů a hodnotu 20 % PEG nelze uvažovat jako konstantní navážku pro přípravu jakýchkoli PVA/PVP směsí.

Diferenciální skenovací kalorimetrie odhalila zvyšování teploty skelného přechodu se zvyšující se koncentrací PVP ve směsi. Dalším zajímavým aspektem bylo mizení teplo-

ty krystalizace a teploty tání se zvyšující se koncentrací PVP ve směsi. Přídavek změkčovacího činidla naopak nepatrně snižoval teplotu skelného přechodu. Směsi s převládající koncentrací PVP mají čistě amorfni charakter.

FTIR analýzou byly potvrzeny charakteristické strukturní skupiny materiálů obsažených ve směsi. Spektroskopická křivka směsi byla výslednicí součtu spektroskopických křivek čistých materiálů. Jelikož veškerá aditiva mají obdobnou chemickou strukturu, tedy skládají se ze stejných atomů či obdobných atomárních skupin, nebylo prokazatelné, zda v antibakteriálních fóliích jsou či nejsou dané látky obsaženy. FTIR spektra antibakteriálních filmů takřka kopírovaly referenční měření, bez přídavku antibakteriálních přísad.

Antibakteriálními testy jsme zjistili, že pouze filmy s obsahem krystalové violeti a její kombinace s jinými antibakteriálními aditivami mají antibakteriální účinek. Ve všech případech byla CV účinná vůči *S. aureus* a samotná CV ve fóliích má účinnost proti *S. aureus* a *C. albicans*, s TEG i proti houbě *A. brasiliensis*. Z naměřených dat by tedy mělo plynout, že GERANIOL nemá žádné měřitelné antibakteriální vlastnosti vůči zkoumaným patogenům, ale literatura tvrdí, že je účinný proti všem čtyřem a to samé tvrdí literatura i o TEG. Ze získaných dat se lze domnívat, že ve fóliích zůstává začleněno pouze iontové aditivum CV, u kterého se projevují antibakteriální účinky, a ostatní kapalná aditiva zamíchaná do PVA/PVP směsi z filmů vyprchají při sušení nebo 2 hm. % je příliš malá koncentrace na projevy účinku. Přídavek TEG ovšem potencuje účinek CV, tudíž ho jisté reziduální množství v připravených materiálech musí zůstávat.

Jelikož literatura tvrdí, že tyto látky mají účinek vůči zkoumaným patogenům, pro tvorbu fólií se zachováním antibakteriálních vlastností bude třeba dále upravit postup výroby, aby dané látky nedifundovali do prostředí. Snadnější metodou by mohlo být zvýšení koncentrace antibakteriálních přísad nebo použití nosiče k fixaci přísad do směsi polymerů.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] VOLLMERT, B. *Základy makromolekulární chemie*. 1. Praha: ČSAV, 1970. ISBN 104-21-825.
- [2] FINCH, C. *Polyvinyl alcohol: developments*. Chichester: John Wiley & Sons, 1992. ISBN 0471998508.
- [3] AMJAD, Z. *Water Soluble Polymers: Solution Properties and Applications* [online]. London: Kluwer Academic Publishers, 2002. ISBN 0-306-45931-0.
- [4] BASF CORPORATION. PVP and more... LUVITEC®, LUVICROSS® and COLLACRAL® VAL: Versatile specialty polymers for technical applications. [online]. 2009 Dostupné z: <http://www.basf.com/group/corporate/en/literature-document:/Brand+Luvitec-Brochure--PVP+and+more+Versatile+specialty+polymers+for+technical+applications-English.pdf>
- [5] BÜHLER, V. *Polyvinylpyrrolidone Excipients for Pharmaceuticals, Povidone, Crospovidone and Copovidone* [online]. Berlin: Springer, 2005. ISBN 3-540-23412-8.
- [6] ROBINSON, B. *PVP: a critical review of the kinetics and toxicology of polyvinylpyrrolidone (povidone)*. G.B.: Lewis Publishers, 1990. ISBN 0-87371-288-9.
- [7] LEWIS, R. J. Sr. *Hawley's Condensed Chemical Dictionary (15th Edition)*. John Wiley & Sons, 2007. ISBN 0471768650.
- [8] Green Chemistry in Teaching Laboratory: Synthesis of Polyvinylpyrrolidone (PVP). [online]. Dostupné z: [http://web.njit.edu/~mitra/green\\_chemistry/EXP\\_2.htm](http://web.njit.edu/~mitra/green_chemistry/EXP_2.htm)
- [9] SPECIALCHEM. Polyvinylpyrrolidone Center. What is PVP? [online]. Dostupné z: <http://www.specialchem4adhesives.com/tc/polyvinylpyrrolidone/index.aspx>
- [10] MATHIAS, S. P., TAVARES, M. I. B. Solution NMR Evaluation of Polyvinylpyrrolidone and Collagen Interaction. [online]. 2003, roč. 2, č. 3, s. 68–69. Dostupné z: [http://www.auremn.org.br/Annals/2003-vol2-num3/AMR2003\\_v2iss3\\_68-69.pdf](http://www.auremn.org.br/Annals/2003-vol2-num3/AMR2003_v2iss3_68-69.pdf).
- [11] PVP (Polyvinylpyrrolidone) [online]. S.l.: s.n. Dostupné z: <http://online1.ispcorp.com/Brochures/Performance Chemicals/PVP.pdf>.



- [12] MARK, E. J. *Polymer Data Handbook* [online]. Oxford: Oxford University Press, 1999. Dostupné z: [http://www.google.cz/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&ved=0CEIQFjAB&url=http%3A%2F%2Fbib.convdocs.org%2Fv21789%2F%3Fdownload%3D1&ei=wENwUa4gxNWzBqT0gOAB&usq=AFQjCNF66eTPJGTMoq5u1kzClh8u1FG31Q&sig2=Gvrr\\_2e68Tjs1sTS8\\_ayyA&bvm=bv.45373924,d.Yms](http://www.google.cz/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&ved=0CEIQFjAB&url=http%3A%2F%2Fbib.convdocs.org%2Fv21789%2F%3Fdownload%3D1&ei=wENwUa4gxNWzBqT0gOAB&usq=AFQjCNF66eTPJGTMoq5u1kzClh8u1FG31Q&sig2=Gvrr_2e68Tjs1sTS8_ayyA&bvm=bv.45373924,d.Yms)
- [13] FOLTTMANN, H. and A. QUADIR. Polyvinylpyrrolidone (PVP) – One of the Most Widely Used Excipients in Pharmaceuticals: An Overview. *Drug Delivery Technology* [online]. 2008, roč. 8, č. 6, s. 22–27. Dostupné z: [http://www.pharma-ingredients.basf.com/Documents/ENP/Review Articles/DDT-June-2008.pdf](http://www.pharma-ingredients.basf.com/Documents/ENP/Review%20Articles/DDT-June-2008.pdf).
- [14] *Mowiol Polyvinyl Alcohol* [online]. Sulzbach: Clariant GmbH, 1999, Dostupné z: <http://www2.cbm.uam.es/confocal/Manuales/mowiol.pdf>
- [15] DUCHÁČEK, V. *Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 2. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2006. ISBN 8070806176.
- [16] JOBISH, J., N. CHAROEN and P. PRAVEEN. Dielectric properties and AC conductivity studies of novel NR/PVA full-interpenetrating polymer networks. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. April 2012, roč. 358, č. 8, s. 1113–1119. [vid. 28. March 2013]. doi 10.1016/j.jnoncrysol.2012.02.003. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309312000671>.
- [17] SAXENA, S. K. Polyvinyl Alcohol ( PVA ). *Chemical and Technical Assessment* [online]. 2004, roč. 1, č. 3, s. 3–5. Dostupné z: <http://www.fao.org/fileadmin/templates/agns/pdf/jecfa/cta/61/PVA.pdf>.
- [18] MURPHY, J. *Additives for Plastics Handbook*. 2nd. Oxford: Elsevier, 2001. ISBN 1-85617-370-4.
- [19] WYPYCH, G. *Plasticizers Use and Selection for Specific Polymers* [online]. Toronto: ChemTech Publishing, 2004. ISBN 978-1-895198-50-8.
- [20] PRITCHARD, G. *Plastics Additives - An A-Z Reference*. London: Chapman & Hall, 1998. ISBN 041272720X.
- [21] WILKES, Ch. E., Ch. A. DANIELS and W. SUMMERS. *PVC Handbook*. Munich: Hanser, 2005. ISBN 3446227148.
- [22] CHEMINDUSTRY. Polyethylene Glycol. [online]. Dostupné z: <http://archive.is/er9j>

- [23] FELDSTEIN, M. M., G. A. SHANDRYUK and N. A. PLATE. Relation of glass transition temperature to the hydrogen-bonding degree and energy in poly ( N-vinyl pyrrolidone ) blends with hydroxyl-containing plasticizers . Part 1 . Effects of hydroxyl group number in plasticizer molecule. *Polymer* [online]. 2001, roč. 42, s. 971–979. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386100004456>.
- [24] FELDSTEIN, M M, S A KUPTSOV, G A SHANDRYUK and N A PLATE. Relation of glass transition temperature to the hydrogen-bonding degree and energy in poly ( N-vinyl pyrrolidone ) blends with hydroxyl-containing plasticizers . Part 2 . Effects of poly ( ethylene glycol ) chain length. *Polymer* [online]. 2001, roč. 42, s. 981–990. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386100004390>.
- [25] MLEZIVA, J. a J. ŠŇUPÁREK. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přeprac. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 8085920727.
- [26] MIRZATAHERI, M. Controlled Networks in Polyvinylpyrrolidone. *Iran Polymer and Petrochemical Institute*. s. 14965.
- [27] LU, J., Q. NGUYEN, J. ZHOU and Z. PING. Poly ( vinyl alcohol )/ Poly ( vinyl pyrrolidone ) Interpenetrating Polymer Network : Synthesis and Pervaporation Properties. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2003, roč. 89, č. 10, s. 2808–2814. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.12486/full>.
- [28] LAHUTA, R. *Příprava a vlastnosti fólií z PVP*. S.l., 2011. UTB ve Zlíně.
- [29] GEBBEN, B. and W. A. HANS. Intramolecular crosslinking of poly(vinyl alcohol). *Polymer* [online]. 1985, roč. 26, s. 1737–1740. Dostupné z: <http://doc.utwente.nl/67255/1/intramolecular.pdf>.
- [30] WANG, Y. and Y. HSIEH. Crosslinking of Polyvinyl Alcohol ( PVA ) Fibrous Membranes with Glutaraldehyde and PEG Diacylchloride. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2010, roč. 116, č. 6, s. 3249–3255. doi 10.1002/app. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.31750/abstract>.
- [31] GAUTHIER, M. A., J. LUO, D. CALVET, C. NI, X. X. ZHU, M. GARON and M. D. BUSCHMANN. Degree of crosslinking and mechanical properties of crosslinked poly(vinyl alcohol) beads for use in solid-phase organic synthesis. *Polymer* [online]. November 2004, roč. 45, č. 24, s. 8201–8210. [vid. 20. April 2013].

- doi 10.1016/j.polymer.2004.09.055. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386104009280>.
- [32] KUŘITKA, I. Antimikrobiální aditiva do plastů. *Medicínská výroba*. 2013, s. 22–23.
- [33] Triethylene Glycol. [online]. Dostupné z:  
[http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh\\_004d/0901b8038004d042.pdf](http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_004d/0901b8038004d042.pdf).
- [34] LESTER, W., E. DUNKLIN and H. ROBERTSONZ. Bactericidal Effects of Propylene and Triethylene Glycol Vapors on Airborne. *Science Magazine*. 1952, roč. 115, č. 2988, s. 379–382.
- [35] HAMBURGER, M. The effect of triethylene glycol vapor on air-borne beta hemolytic streptococci in hospital wards. *The Journal of Infection Diseases* [online]. 1945, roč. 76, č. 3. Dostupné z:  
<http://www.jstor.org/discover/10.2307/30061605?uid=3737856&uid=2129&uid=2&uid=70&uid=4&sid=21102139725601>.
- [36] LESTER, W. THE RATE OF BACTERICIDAL ACTION OF TRIETHYLENE GLYCOL VAPOR ON MICROORGANISMS DISPERSED INTO THE AIR IN SMALL DROPLETS. *American Journal of Epidemiology*. 1949, roč. 50, č. 2, s. 175–188.
- [37] CHEMICALLAND21. Geraniol. [online]. Dostupné z:  
<http://chemicalland21.com/specialtychem/perchem/GERANIOL.htm>
- [38] ARPUTHA, M., P. SELVAMANI and S. LATHA. In-Vitro antimicrobial evaluation of extracts, oil and fractionated geraniol of cymbopogon citratus-an aromatic grass. *International Journal of Environmental Sciences* [online]. 2012, roč. 3, č. 1, s. 583–590. doi 10.6088/ijes.2012030131057. Dostupné z:  
<http://www.ipublishing.co.in/ijesarticles/twelve/articles/volthree/EIJES31057.pdf>.
- [39] MITTAL, A., J. MITTAL, A. MALVIYA, D. KAUR and V. K. GUPTA. Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials. *Journal of colloid and interface science* [online]. 15. March 2010, roč. 343, č. 2, s. 463–73. [vid. 3. May 2013]. doi 10.1016/j.jcis.2009.11.060. Dostupné z:  
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20045526>.

- [40] CLARK, M. *Handbook of Textile and Industrial Dyeing, Volume 2 - Applications of Dyes*. [online]. S.l.: Woodhead Publishing, 2011. Dostupné z: [http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?\\_EXT\\_KNOVEL\\_DISPLAY\\_bookid=4570&VerticalID=0](http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=4570&VerticalID=0)
- [41] BRYASKOVA, R., D. PENCHEVA, G. M. KALE, U. LAD and T. KANTARDJIEV. Synthesis, characterisation and antibacterial activity of PVA/TEOS/Ag-Np hybrid thin films. *Journal of colloid and interface science* [online]. 1. September 2010, roč. 349, č. 1, s. 77–85. [vid. 4. May 2013]. doi 10.1016/j.jcis.2010.04.091. Dostupné z: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20557895>.
- [42] LI, Z., Y. LI, X. QIAN, J. YIN and Z. ZHU. A simple method for selective immobilization of silver nanoparticles. *Applied Surface Science* [online]. August 2005, roč. 250, č. 1-4, s. 109–116. [vid. 6. May 2013]. doi 10.1016/j.apsusc.2004.12.039. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433204018525>.
- [43] ILEGBUSI, O. J., H. SONG and R. CHAKRABARTI. Biocompatibility and Conductometric Property of Sol-Gel Derived ZnO/PVP Nanocomposite Biosensor Film. *Journal of Bionic Engineering* [online]. September 2010, roč. 7, s. S30–S35. [vid. 15. March 2013]. doi 10.1016/S1672-6529(09)60214-6. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1672652909602146>.
- [44] DU, T and O J ILEGBUSI. Synthesis and morphological characterization on PVP / ZnO nano. *Journal of Material Science* [online]. 2004, roč. 39, s. 6105–6109. Dostupné z: <http://link.springer.com/article/10.1023%2FB%3AJMSC.0000041712.35581.4c?LI=true#page-1>.
- [45] SIONKOWSKA, A., M. WISNIEWSKI, H. KACZMAREK, J. SKOPINSKA, P. CHEVALLIER, D. MANTOVANI, S. LAZARE and V. TOKAREV. The influence of UV irradiation on surface composition of collagen/PVP blended films. *Applied Surface Science* [online]. December 2006, roč. 253, č. 4, s. 1970–1977. [vid. 4. April 2013]. doi 10.1016/j.apsusc.2006.03.048. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433206002960>.
- [46] CDC. *Escherichia coli (E. coli)*. [online]. Dostupné z: <http://www.cdc.gov/ecoli/general/index.html>

- [47] CDC suspects 29 E.coli cases linked to Topps beef. [online]. Dostupné z: <http://www.reuters.com/article/2007/10/04/us-beef-recall-illnesses-idUSN0435109220071004>
- [48] BEDNÁŘ, M. *Lékařská Mikrobiologie*. S.l.: Triton, 1996. ISBN 80-238-0297-6.
- [49] GLADWIN, M. and B. TRATTLER. *Clinical Microbiology Made Ridiculously Simple*. 5th. Miami: Medmaster, 2011. ISBN 1935660039.
- [50] Staphylococcus aureus. [online]. Dostupné z: [http://cs.m.wikipedia.org/wiki/Staphylococcus\\_aureus](http://cs.m.wikipedia.org/wiki/Staphylococcus_aureus)
- [51] Candida albicans. [online]. Dostupné z: [http://cs.wikipedia.org/wiki/Candida\\_albicans](http://cs.wikipedia.org/wiki/Candida_albicans)
- [52] Aspergillus niger. [online]. Dostupné z: [http://en.wikipedia.org/wiki/Aspergillus\\_niger](http://en.wikipedia.org/wiki/Aspergillus_niger).
- [53] GRIFFITHS, P. R. and J. A. HASETH. *Fourier Transform Infrared Spectrometry* [online]. 2nd. New Jersey: John Wiley & Sons, 2007. ISBN 9780471194040.
- [54] Infračervená spektroskopie. [online]. Dostupné z: <http://lms.vscht.cz/Zverze/Infrared.htm#Výběr>
- [55] Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry. [online]. 2001, Dostupné z: <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf>.
- [56] GOODHEW, P. J., J. HUMPHREYS and R. BEANLAND. *Electron Microscopy and Analysis*. 3rd. London: Taylor & Francis, 2001
- [57] Microscopy. [online]. Dostupné z: [http://www.jic.ac.uk/microscopy/intro\\_em.html](http://www.jic.ac.uk/microscopy/intro_em.html)
- [58] HOHNE, G. W. H., W. F. HEMMINGER and H. J. FLAMMERSHEIM. *Differential scanning calorimetry* [online]. 2nd. Berlin: Springer, 2003. ISBN 354000467.
- [59] EGRENSTEIN, G. W., G. RIEDEK and P. TRAWIEL. *Thermal Analysis of Plastics*. Cincinnati: Hanser, 2004
- [60] NOVÁKOVÁ, A. *Antibakteriální účinek tavící soli HBS (polyfosforečnan s dlouhým lineárním řetězcem)*. S.l., 2006. UTB ve Zlíně.
- [61] SMÍŠEK, J. Kultivace bakterií na pevných půdách. [online]. Dostupné z: [http://old.lf3.cuni.cz/mikrobiologie/bak/vseob/P1v/kultivace\\_vs.pdf](http://old.lf3.cuni.cz/mikrobiologie/bak/vseob/P1v/kultivace_vs.pdf)

- [62] RYŠKOVÁ, O. *Návody k praktickým cvičením z lékařské mikrobiologie*. Praha: Karolinum, 1997. ISBN 80-7184-307-5.
- [63] SOCRATES, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*. 3rd. Chichester: John Wiley & Sons, 2001. ISBN 0470093072.

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

°C	Stupeň Celsia
AB	Aspergillus braziliens
AgNO <sub>3</sub>	Dusičnan stříbrný
AIBN	2,2'-azobisisobutyronitril
CA	Candida albicans
CCD	Zařízení na detekci náboje
CFU	Colony form unit
cm	Centimetr
c <sub>p</sub>	Tepelná kapacita
CV	Krystalová violet'
DADMAC	Poly diallyldimethyl amonium chlorid
DAS	Tetrahydrátu disodné soli 4,4'-diazidostilben-2,2'-disulfonové kyseliny
DFM	Dimethylformaldehyd
DMF	Dimethylformamid
DP	Německý patent
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
E	Youngův modul
EC	Escherichia coli
EP	Epichlorohydrin
FTIR	Fourierova transformační infračervená spektroskopie
g.cm <sup>-3</sup>	Jednotka hustoty
g/mol	Jednotka molární hmotnosti
GA	Glutaraldehyd
GE	Geraniol
H <sub>2</sub> O	Voda

---

hm. %	Hmotnostní procenta
HNO <sub>3</sub>	Kyselina dusičná
-CH, -CH <sub>2</sub> , -CH <sub>3</sub>	Uhlovodíkové skupiny
kV	Kilovolt
M	Molární hmotnost
min	Minuta
N <sub>2</sub>	Molekula dusíku
NaOH	Hydroxid sodný
ND	Not Detected
nm	Nanometr
-OH	Hydroxylová skupina
Pa.s	Jednotka viskozity
PE	Polyetylen
PEG	Polyetylenglykol
PEO	Polyetylenoxid
pH	Označení kyselosti/zásaditosti
PMMA	Polymethylmetakrylát
POE	Polyoxoetylen
PVA	Polyvinylalkohol
PVAc	Polyvinylacetát
PVP	Polyvinylpyrrolidon
PVPP	Polyvinylpolypyrrolidon
R-OH	Alkohol
SA	Staphylococcus aureus
SE	Sekundární elektron
SEM	Skenovací Elektronová Mikroskopie



---

SOR	Radikálový anion superoxidu
T	Teplota
T <sub>c</sub>	Teplota krystalizace
T <sub>d</sub>	Teplota rozkladu
TEG	Triethylenglykol
TEM	Transmisní Elektronová Miskroskopie
TEOS	Tetraetyt ortosilikát
T <sub>g</sub>	Teplota skelného přechodu
T <sub>m</sub>	Teplota tání
USP	Americký patent
UV	Ultrafialové záření
ZnO	Oxid zinečnatý
ZnSe	Zinek-Selenový
ΔG	Rozdíl Gibbsovy energie
ΔH	Rozdíl vnitřní energie
ΔS	Rozdíl entropie
μm	Mikrometr

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

<i>Obr. 1: Reppeho syntéza PVP. [6]</i> .....	15
<i>Obr. 2: Mechanismus radikálové polymerizace N-vinylpyrrolidonu ve vodě. [6]</i> .....	16
<i>Obr. 3: Mechanismus radikálové polymerizace N-vinylpyrrolidonu v propanolu. [6]</i> .....	17
<i>Obr. 4: Přeměna vinylalkoholu na acetaldehyd a polyvinylalkohol. [15]</i> .....	19
<i>Obr. 5: Výroba polyvinylalkoholu z polyvinylacetátu. [14]</i> .....	20
<i>Obr. 6: Struktura PEG.</i> .....	23
<i>Obr. 7: Mechanismus síťování PVP. [27]</i> .....	26
<i>Obr. 8: Mechanismus síťování PVA. [16]</i> .....	26
<i>Obr. 9: Struktura TEG.</i> .....	28
<i>Obr. 10: Struktura Geraniolu.</i> .....	28
<i>Obr. 11: Struktura krystalové violeti.</i> .....	29
<i>Obr. 12: Mikroskopický obraz E. coli. [47]</i> .....	33
<i>Obr. 13: Mikroskopický obraz S. aureus. [50]</i> .....	34
<i>Obr. 14: Mikroskopický obraz C. albicans. [51]</i> .....	35
<i>Obr. 15: Mikroskopický obraz A. niger. [52]</i> .....	36
<i>Obr. 16: SEM obrazy lomu PVA fólie při zvětšení 500, 1 000, 2 000 a 5 000 x.</i> .....	51
<i>Obr. 17: SEM obrazy lomu směsné fólie PVA/PVP, 1:1 při zvětšení 250, 500, 1 000 a 2 000 x.</i> .....	52
<i>Obr. 18: SEM obrazy lomu PVP fólie při zvětšení 500, 1 000, 2 000 a 5 000 x.</i> .....	53

**SEZNAM GRAFŮ**

<i>Graf 1: Měření rozpustnosti v závislosti na čase síťování PVP, proložená čára pouze naznačuje trend pro čtenáře.</i> .....	49
<i>Graf 2: Měření bobtnání v závislosti na čase síťování PVP, proložená čára pouze naznačuje trend pro čtenáře.</i> .....	50
<i>Graf 3: Vliv DAS a PEG na Youngův modul PVP fólie.</i> .....	54
<i>Graf 4: Vliv PEG na Youngův modul PVA fólie ve srovnání s PVP fólií.</i> .....	55
<i>Graf 5: Youngův modul připravených modifikovaných fólií.</i> .....	56
<i>Graf 6: Křivky chlazení při DSC znázorňující změny <math>T_c</math> v PVA/PVP směsích.</i> .....	57
<i>Graf 7: Křivky DSC znázorňující změny <math>T_g</math> a <math>T_m</math> PVA/PVP připravených fólií.</i> .....	58
<i>Graf 8: FTIR PVA, PVP a referenční fólie pro antibakteriální aditiva.</i> .....	59
<i>Graf 9: FTIR referenční fólie a fólií s přídavkem TEG, GERANIOL, CV.</i> .....	60
<i>Graf 10: FTIR PVA/PVP fólií s kombinací antibakteriálních aditiv.</i> .....	60
<i>Graf 11: Rozměry inkubačních zón patogenů.</i> .....	61

**SEZNAM TABULEK**

<i>Tab. 1: Referenční fólie – série 1.....</i>	<i>44</i>
<i>Tab. 2: Mechanicky modifikované fólie 5% DAS s PEG – série 2. ....</i>	<i>45</i>
<i>Tab. 3: Antibakteriálně modifikované fólie – série 3.....</i>	<i>46</i>
<i>Tab. 4: Přechodové teploty získané z DSC směsí polymerů a směsi s přídavkem změkčovadla. ....</i>	<i>58</i>