

Plazmové polymery na bázi PLA s laditelnou permeabilitou/biodegradabilitou

Bc. Liliana Kučerová

Diplomová práce
2019

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Liliana Kučerová**
Osobní číslo: **T17297**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Plazmové polymery na bázi PLA s laditelnou permeabilitou/degradabilitou**

Zásady pro vypracování:

Teoretická část:

1. Biodegradabilní polymery ? klasifikace, vlastnosti, využití/význam.
2. Plazmové polymery ? proces plazmové polymerace, metody a typy, vlastnosti a výhody plazmových polymerů/plazmové polymerace.
3. Metody charakterizace plazmových polymerů (jejich degradability, permeability) a tenkých vrstev.

Praktická část:

1. Příprava/syntéza prekurzorů na bázi PLA.
2. Charakterizace připravených prekurzorů.
3. Testování vrstev plazmových polymerů.
4. Diskuze dosažených výsledků.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. LENDLEIN, A., SISSON, A. **Handbook of Biodegradable Polymers: Isolation, Synthesis, Characterization and Applications.** Weinheim: John Wiley & Sons, 2011, ISBN 978-3-527-32441-5.
2. REN, J. **Biodegradable Poly (Lactic Acid) Synthesis, Modification, Processing and Applications,** Tsinghua University Press, 2010, ISBN 978-3-642-17596-1.
3. NORIHIRO I. **Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization,** CRC Press, 1996, ISBN 9781566763370.
4. BIEDERMAN, H. **Plasma Polymer Films,** Imperial College Press, 2004, ISBN 978-1860944673.
5. HA, C. S., GARDELLA J. A. **Surface Chemistry of Biodegradable Polymers for Drug Delivery Systems.** *Chemical Reviews* , 2005, vol. 105, no. 11, pp. 4205?4232.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Jana Sedlaříková, Ph.D.

Ústav technologie tuků, tenzidů a kosmetiky

Datum zadání diplomové práce:

2. ledna 2019

Termín odevzdání diplomové práce:

14. května 2019

Ve Zlíně dne 18. února 2019

L.S.

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

doc. Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno:

Obor:

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně

.....

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

(1) Vysoká škola 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 užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

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

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá charakterizací biodegradabilních polymerů na bázi poly-laktidu (PLA) připravených pomocí plazmochemické depozice z plynné fáze a magnetronového naprašování při různých výkonech radiofrekvenčního generátoru. Byl studován vliv depozice na molekulovou hmotnost, chemickou strukturu a smáčivost. Dále byla sledována degradabilita a v neposlední řadě permeabilita, která byla monitorována pomocí antimikrobního peptidu difundujícího skrz vrstvu deponovaného plazmového polymeru nebo z povrchu modifikovaného magnetronovým naprašováním. Bylo zjištěno, že změnami podmínek plazmové polymerace lze výrazně ovlivnit jak vlastnosti výsledného polymeru, tak i podmínky difuze aktivní látky.

Klíčová slova:

Biodegradabilní polymery, polylaktidy, permeabilita, biodegradabilita, plazmochemická depozice z plynné fáze, magnetronové naprašování.

ABSTRACT

This thesis deals with the characterization of biodegradable polylactide (PLA) - based polymers prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition and magnetron sputtering methods at different power of radiofrequency generator. The effect of deposition on molecular weight, chemical structure and wettability was studied. Furthermore, the degradability and the permeability of the antimicrobial peptide was investigated. It was found that changes in plasma polymerization conditions can significantly affect the properties of the resulting polymer as well as the rate of diffusion of active substances.

Keywords:

Biodegradable polymers, polylactides, permeability, biodegradability, plasma enhanced chemical vapor deposition, magnetron sputtering.

Touto cestou bych velmi chtěla poděkovat své vedoucí diplomové práce Ing. Janě Sedlářkové, Ph.D. za její trpělivost, ochotu, odbornou pomoc a cenné rady, díky kterým tato práce mohla vzniknout. Dále bych ráda poděkovala Ing. Zuzaně Kolářové Raškové, PhD. za její pomoc a cenné rady při testování vzorků a Mgr. Jaroslavu Kousalovi, Ph.D. za odborné rady při depozici tenkých vrstev a za možnost práce na katedře makromolekulární fyziky Univerzity Karlovy. Také děkuji své rodině, přátelům a kolegyním za podporu a psychickou pomoc.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 BIODEGRADABILNÍ POLYMERY	12
1.1 PROCES BIODEGRADACE.....	12
1.2 ROZDĚLENÍ BIODEGRADABILNÍCH POLYMERŮ.....	13
1.2.1 Polylaktid – kyselina polymléčná (PLA).....	14
1.2.1.1 Příprava PLA.....	14
1.2.1.2 Vlastnosti PLA.....	16
1.2.1.3 Využití PLA.....	17
1.2.2 Polyhydroxyalkanoáty – PHA.....	17
1.2.3 Termoplastický škrob – TPS.....	18
1.2.4 Polyvinylalkohol – PVA.....	18
1.2.5 Alifatické polyestery a kopolyestery.....	19
1.2.6 Poly- ϵ -kaprolakton – PCL.....	19
1.2.7 Polyesteramidy – PEA.....	19
2 PLAZMOVÁ POLYMERACE	21
2.1 PLAZMOCHEMICKÁ DEPOZICE Z PLYNNÉ FÁZE (PE CVD – PLASMA ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION).....	22
2.2 MAGNETRONOVÉ NAPRAŠOVÁNÍ.....	23
2.3 SYSTÉMY PRO GENERACI PLAZMATU.....	24
2.4 VLASTNOSTI A VÝHODY PLAZMOVÝCH POLYMERŮ/PLAZMOVÉ POLYMERACE.....	24
3 METODY CHARAKTERIZACE PLAZMOVÝCH POLYMERŮ	26
3.1 FTIR – INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE.....	26
3.2 XPS – RENTGENOVÁ FOTOEMISNÍ ELEKTRONOVÁ SPEKTROSKOPIE.....	26
3.3 GPC – GELOVÁ PERMEAČNÍ CHROMATOGRRAFIE.....	27
3.4 HPLC – VYSOKOÚČINNÁ KAPALINOVÁ CHROMATOGRRAFIE.....	28
3.5 DSC – DIFERENCIÁLNÍ SKENOVAČÍ KALORIMETRIE.....	29
3.6 ELIPSOMETRIE.....	30
3.7 MĚŘENÍ KONTAKTNÍHO ÚHLU.....	31
3.7.1 Povrchové napětí (γ).....	31
3.7.2 Povrchová energie (σ).....	31
3.7.3 Měření kontaktního úhlu na přisedlé desce.....	32
4 CÍLE PRÁCE	33
II PRAKTICKÁ ČÁST	34
5 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE, PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ	35
5.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE.....	35
5.2 PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ, LABORATORNÍ POMŮCKY.....	36
6 METODIKA	37
6.1 SYNTÉZA PLA.....	37
6.2 DEPOZICE TENKÝCH VRSTEV.....	39
6.2.1 Plazmochemická depozice z plynné fáze (PECVD).....	39
6.2.2 Magnetronové naprašování.....	40

6.3	CHARAKTERIZACE VZORKŮ	43
6.3.1	FTIR-ATR spektroskopie	43
6.3.2	Gelová permeační chromatografie	43
6.3.3	Měření kontaktního úhlu smáčení/ Stanovení povrchové energie	43
6.3.4	Hydrolyza kyseliny mléčné (HPLC-UV)	44
6.3.5	Permeabilita aktivní látky	44
6.3.5.1	Příprava vzorků s nisinem (PECVD)	45
6.3.5.2	Příprava vzorků s nisinem (Magnetronové naprašování)	45
6.3.5.3	Uvolňování nisinu – mikrobiologické stanovení	46
6.3.5.4	Uvolňování nisinu - stanovení pomocí HPLC-UV	46
6.3.5.5	Uvolňování nisinu - stanovení pomocí HPLC-MS	46
7	VÝSLEDKY A DISKUZE (METODA PE CVD).....	47
7.1	FTIR-ATR SPEKTROSKOPIE	47
7.2	GELOVÁ PERMEAČNÍ CHROMATOGRFIE	48
7.3	MĚŘENÍ KONTAKTNÍHO ÚHLU SMÁČENÍ/ STANOVENÍ POVRCHOVÉ ENERGIE.....	49
7.4	HYDROLÝZA KYSELINY MLÉČNÉ	51
7.5	PERMEABILITA AKTIVNÍ LÁTKY	52
7.5.1	Stanovení uvolněné látky	52
8	VÝSLEDKY A DISKUZE (METODA MAGNETRONOVÉHO NAPRAŠOVÁNÍ)	55
8.1	GELOVÁ PERMEAČNÍ CHROMATOGRFIE	55
8.2	DSC	57
8.3	MĚŘENÍ KONTAKTNÍHO ÚHLU SMÁČENÍ/ STANOVENÍ POVRCHOVÉ ENERGIE.....	59
8.4	PERMEABILITA AKTIVNÍ LÁTKY	60
	ZÁVĚR.....	66
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	68
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	68
	SEZNAM OBRÁZKŮ	77
	SEZNAM TABULEK.....	79

ÚVOD

Velký rozvoj v posledních letech zaznamenaly materiály, které jsou vyrobeny z obnovitelných zdrojů. Jejich hlavní potenciál tkví v biodegradabilitě, tj. schopnosti materiálu v přírodě se snadno rozložit, čímž by byl vyřešen velký dopad vyprodukovaného odpadu ze synteticky vyrobených plastů, které v současnosti zaplavují velkou část oceánu a pevniny.

Problémem jsou zejména jednorázové výrobky, jako jsou sáčky, kelímky, fólie nebo různé plastové láhve, které okamžitě po použití ztrácí jak svoji hodnotu, tak i mechanické vlastnosti. Rapidní nárůst spotřeby výrobků z těchto materiálů v posledních letech vede k potřebě jejich postupného nahrazování za ekologicky šetrnější biodegradabilní plasty.

Jedním z významných biodegradabilních polymerů je polylaktid, který lze snadno vyrobit polymerací kyseliny mléčné. Díky jeho složení, které tvoří 100 % obnovitelných zdrojů, je velmi dobře kompostovatelný. Další výbornou vlastností je jeho biokompatibilita a řízená biodegradabilita. Postupem času se stal konkurenceschopným vůči běžným komoditním plastům, jako jsou polyethylentereftalát (PET) nebo polyethylen (PE). Vlastnosti polymerních materiálů lze ovlivnit různými metodami. Jednou z možností je technika založená na nízkotlaké nízkoteplotní plazmochemické depozici z plynné fáze, při které dochází k tepelné degradaci prekurzoru – polymer v podobě prášku. Oligomery uvolněné z prekurzoru slouží následně jako monomery při plazmové polymeraci. Tímto způsobem lze vyrobit plazmové polymery, které mají zesíťovanou strukturu a kombinují tak vlastnosti klasicky vyrobených polymerů s těmi plazmovými.

Předmětem diplomové práce bylo připravit plazmové polymery na bázi polylaktidu a studovat vliv procesních podmínek na výsledné fyzikálně-chemické vlastnosti, stejně jako zabývat se možnostmi jejich interakce s aktivními látkami.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 BIODEGRADABILNÍ POLYMERY

Polymerní materiály představují širokou skupinu látek využívaných v mnoha průmyslových odvětvích. Vzhledem k jejich unikátním vlastnostem a dostupnosti jsou produkovány ve velkých objemech. S tím se ovšem pojí problematika jejich hromadění ve formě odpadů, které představují velkou zátěž pro životní prostředí. Z toho důvodu roste význam biologicky rozložitelných materiálů. Biodegradabilní polymery jsou přírodní materiály, které se rozkládají vlivem mikroorganismů, bez pomoci člověka, za předem stanovených fyzikálních podmínek jako je teplota, vlhkost, pH apod. Při degradaci mikroorganismy napadají chemickou strukturu organických látek a ty se pak následně rozkládají především na vodu, metan a oxid uhličitý, popřípadě biomasu [1 – 4]. Za biodegradabilní plasty ovšem nelze považovat takové materiály, u kterých se rozkládají pouze přísady neboli aditiva, nebo u kterých je rozložení pouze částečné [6].

Prvními biologicky rozložitelnými polymery byly polyolefiny smíchané buď se škrobem, anebo s jinými organickými látkami, u nichž působením mikroorganismů docházelo k rozkladu na malé fragmenty polyolefinů [2, 5].

1.1 Proces biodegradace

Biodegradace je biochemický rozklad, způsobený přirozeně se vyskytujícími mikroorganismy, jako jsou bakterie a houby [7]. Každý z těchto mikroorganismů je vhodný pro degradaci jiného typu materiálu a vyžaduje různé optimální podmínky pro svůj růst. K degradaci může docházet za aerobních nebo anaerobních podmínek. Mezi další faktory ovlivňující biodegradabilitu se řadí především vlastnosti polymeru – například molární hmotnost, takticita, krystalinita, typy substituentů a funkčních skupin polymeru a dále také přidaná aditiva [7, 8].

Při procesu degradace dochází nejdříve k rozložení polymeru na jednotlivé monomery, které jsou za současného uvolňování CO_2 přeměněny na anorganické látky – proces mineralizace.

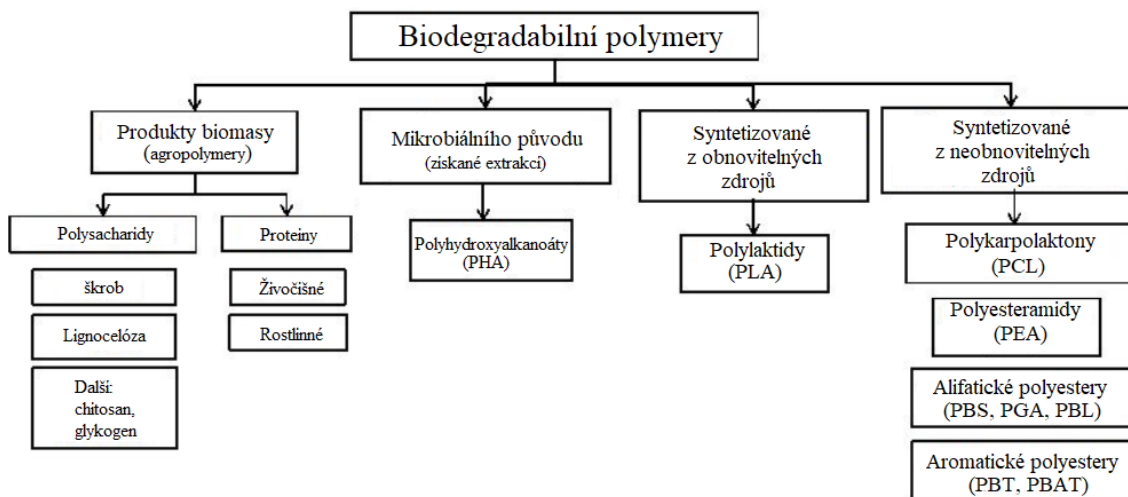
Obecně platí, že polymery s vyšší molekulovou hmotností jsou hůře biologicky rozložitelné, protože s rostoucí molární hmotností polymeru roste nerozpustnost a tím i průchod buněčnou membránou [8, 9]. Proto musí být tyto typy nejprve depolymerizovány na menší ve vodě rozpustné monomery, které mohou následně penetrovat do buněk mikroorganismů.

Existují nejméně dvě skupiny enzymů (depolymeráz) podílejících se aktivně na biologické degradaci polymerů, a to extra a intracelulární. Extracelulární enzymy rozkládají polymerní řetězce na menší molekuly s krátkými řetězci (dimery, oligomery, monomery), které jsou schopny projít vnější polopropustnou (semipermeabilní) bakteriální membránou. Pokud tento depolymerační proces vede k přeměně na CO_2 , H_2O a CH_4 , je označován jako mineralizace [9].

1.2 Rozdělení biodegradabilních polymerů

Biodegradabilní polymery lze klasifikovat podle jejich chemického složení, původu, aplikace aj. Podle původu se dělí na přírodní polymery z obnovitelných zdrojů, které jsou často získávány z plodin, jako je kukuřice, cukrová třtina, obilniny a jiné rostliny obsahující škrob, dále rostliny bohaté na celulózu, jako je len, bavlna, juta a dřevo. Patří sem například polylaktidy, polyhydroxyalkanoáty, nebo termoplastický škrob. Do druhé skupiny se řadí zástupci syntetických polymerů produkovaných z ropných surovin, jako je například polyvinylalkohol, nebo poly- ϵ -kaprolakton [10 – 12].

Rozdělení biodegradabilních polymerů podle původu je znázorněno na Obr. 1.

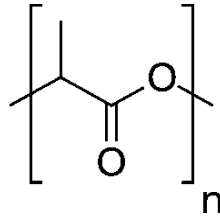


Obrázek 1 Rozdělení biodegradabilních polymerů [Převzato a upraveno dle 11].

Některé biodegradabilní polymery budou zmíněny v dalších podkapitolách, vzhledem k tématu předkládané diplomové práce bude větší pozornost zaměřena na polylaktidy.

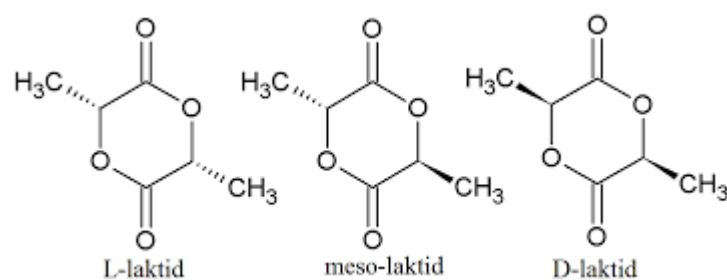
1.2.1 Polylaktid – kyselina polymléčná (PLA)

Polylaktidy se řadí do skupiny termoplastických alifatických polyesterů, které mají lineární strukturu opakujících se monomerů 2-hydroxypropanové kyseliny (Obr. 2) [13].



Obrázek 2 Struktura PLA [9].

Různými podmínkami polymerace lze připravit čistě amorfní PLA, ale i semikrystalické typy, které se vzájemně liší jak vlastnostmi, tak i použitím. Mezi důležité vlastnosti polylaktidu patří optická aktivita, proto se jeho molekula může vyskytovat ve formě L-PLA (syntetizované z L-laktidu) a D-PLA (syntetizované z D-laktidu). Také existuje amorfní struktura D,L-PLA (syntetizovaná z meso-laktidu) s vyšší tendencí k hydrolyze (Obr. 3) [9, 14].

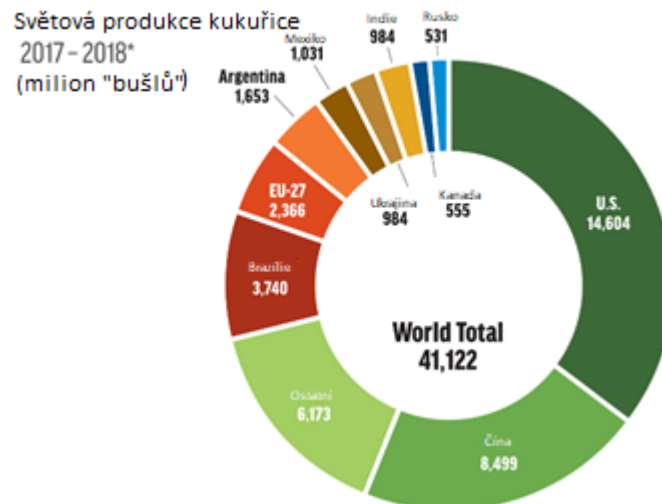


Obrázek 3 Stereoizomery laktidu [9].

1.2.1.1 Příprava PLA

Mezi suroviny používané pro výrobu PLA patří rostliny bohaté na škrob, zejména kukuřice, ze které se získává fermentací polysacharidu kyselina mléčná (LA – laktid acid), což je v přírodě nejčastěji se vyskytující kyselina [14].

Největší množství kukuřice se v současné době vypěstuje v USA, proto jsou Spojené státy americké největším producentem PLA na světě (Obr. 4).



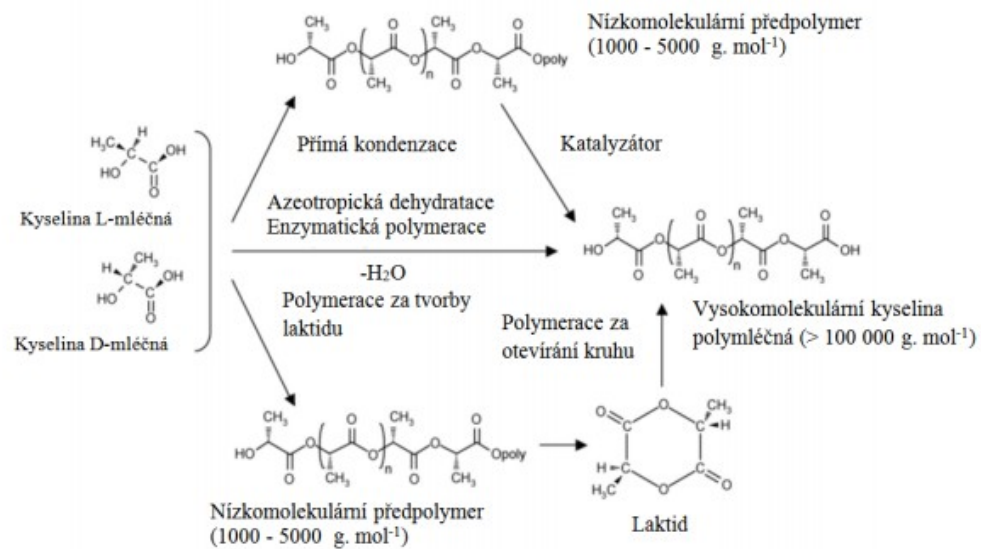
Obrázek 4 Světová produkce kukuřice 2017-2018 [Převzato a upraveno dle 15].

*1 "bušl" = cca 25,4 kg

**14 604 000 "bušlů" = cca 370 942 tun

Pro syntézu PLA lze využít dvě hlavní metody (Obr. 5). První z nich je polykondenzace kyseliny mléčné, která představuje nejčastější způsob, a to zejména z ekonomického hlediska. V důsledku problematického odstraňování vedlejšího nízkomolekulárního produktu (vody), lze připravit PLA s menšími molekulovými hmotnostmi. Vyšších molekulových hmotností je možné docílit dodržáním nízkého tlaku, teplot od 180 do 200 °C a dostatečně dlouhé doby reakce za současného použití azeotropického rozpouštědla a vhodného katalyzátoru, které zlepšují odstraňování vedlejšího nízkomolekulárního produktu [13,14].

Druhou možností je tzv. Ring-Opening Polymerization (ROP), kdy dochází k otevírání laktidového kruhu s následnou polymerací. V prvním kroku je nutno připravit laktid, který je následně polymerován, nejčastěji v tavenině (ovšem suspenzní, emulzní i roztoková polymerace je taky možná). Při ROP musí být dodrženy následující podmínky: teplota nižší než 180 °C, koncentrace iniciátoru 100–1000 ppm, doba polymerace je 2–5 hodin, přítomnost katalyzátoru. Jako iniciátory se nejčastěji používají látky obsahující hydroxyskupinu (alkoholy) a jako katalyzátory jsou využívány zejména komplexy zinku, hliníku a cínu, anebo draslíku, sodíku a lithia [16,17].



Obrázek 5 Syntéza PLA [18].

1.2.1.2 Vlastnosti PLA

Nejvýznamnější vlastností kyseliny polymléčné je její biokompatibilita (= biologická snášlivost materiálu) a schopnost zcela se biologicky odbourat při stanovených podmínkách.

Vlastnosti PLA lze významně ovlivnit při jeho syntéze, nejčastěji jde však o transparentní, semikrystalický polymer s teplotou tání kolem 160 °C. Teplota skelného přechodu je v rozmezí 55–65 °C, při pokojové teplotě je tedy křehký. Hustota PLA oproti běžným polymerům, jako je například polyethylen (hustota 0,946 kg/m³), je nepatrně vyšší (kolem 1,25 kg/m³). Polylaktid je ve vodě nerozpustný, v kontaktu s vodou ale hydrolyzuje za vzniku monomerů LA. Je dobře rozpustný v benzenu nebo chloroformu, a naopak je odolný vůči ethanolu nebo cyklohexanu [19,20]. Vybrané vlastnosti L a DL formy PLA jsou v Tab. 1

Tabulka 1 Vybrané vlastnosti L a DL formy PLA [21].

	L-PLA	DL-PLA
Teplota tání [°C]	160	A
Teplota skleného přechodu [°C]	65	57
Hustota [kg/m³]	1,2-1,3	1,2-1,3
Krystalinita [%]	35	A
Modul pružnosti [GPa]	3,5	1,7
Pevnost v tahu [MPa]	70-100	35
A: amorfní typ		

1.2.1.3 Využití PLA

Díky biokompatibilitě má PLA význam zejména v medicíně pro výrobu resorbovatelných nití, šroubů a implantátů, které mohou být složeny buď z čistého PLA (homopolymer), anebo z polymerní směsi PLA a PGA (kopolymer kyseliny mléčné a glykolové). Rychlost rozpadu, respektive resorpce závisí na procentuálním zastoupení jednotlivých složek kopolymeru. Kopolymer PLA a PGA obecně degradují v organismu rychleji než homopolymer PLA a jejich poločasy rozpadu jsou v řádu měsíců. PLA s nízkou molekulární hmotností lze využít ve farmacii jako nosiče léčiv.

Pro potravinářský a zemědělský průmysl se z PLA nejčastěji vyrábí vyfukováním biaxiálně orientované fólie nebo duté výrobky, které slouží jako obalový materiál s krátkou životností. Velký potenciál mají do budoucna polylaktidy pro výrobu lahví, které by tak mohly nahradit plastové lahve z PET (polyethylentereftalát) [20,22,23].

1.2.2 Polyhydroxyalkanoáty – PHA

Polyhydroxyalkanoáty jsou intracelulárně syntetizované polymery produkované řadou Gram pozitivních i Gram negativních bakterií ve formě granulí a slouží jim zejména jako zdroj energie při spotřebování externích zdrojů v nepříznivých podmínkách.

PHA jsou tvořené monomerními jednotkami složenými z polyesterů hydroxyalkanoátů. Podle počtu uhlíků na bočním řetězci se dělí na:

- PHA s krátkým bočním řetězcem (2–5 atomů uhlíku) – scl-PHA
- PHA se středně dlouhým řetězcem (6–14 atomů uhlíku) – mcl-PHA

Molekulová hmotnost polyhydroxyalkanoátů závisí na typu bakterie produkující polymer, ale obecně se pohybuje mezi 50 000–1 000 000 Da (což odpovídá stejné hodnotě v g/mol). Díky takové molekulové hmotnosti má PHA podobné polymerní vlastnosti jako řada konvenčních plastů, např. polypropylen.

Struktura PHA může být jak semikrystalická, tak amorfni. Nejvíce bakteriemi produkovaným polyhydroxyalkanoátem je PHB (poly-3-hydroxybutyrát), který byl objeven roku 1920 a vykazuje krystalinitu mezi 55–80 %.

Podobně jako u ostatních biodegradabilních polymerů, je výroba PHA ekonomicky náročnější a z toho důvodu zatím nejsou vyráběny ve větších objemech, aby mohly plně nahradit konvenční plasty v běžném životě [24,25].

1.2.3 Termoplastický škrob – TPS

Termoplastický neboli plastifikovaný škrob je polysacharid, který se nejčastěji zpracovává extruzí. Aby mohl přejít do plastického stavu, je při extruzi vystavován účinkům vyšších teplot. Samotný škrob má teplotu tání (T_m) mezi 220–240 °C, avšak degradace nastává již v rozmezí teplot 200–220 °C. Proto musí být před zpracováním smíchán s nízkomolekulární látkou, tzv. plastifikátorem za účelem snížení teploty skelného přechodu (T_g). Nízkomolekulární látka zvyšuje plastičnost a zpracovatelnost škrobu, protože proniká mezi jeho molekuly a narušuje tak vodíkové vazby mezi řetězci polymeru. Typickými plastifikátory jsou látky obsahující hydroxylovou skupinu jako je voda nebo glycerol [26,27].

Škrob ve své struktuře obsahuje amylozu a amylopektin a je produkován řadou rostlin, kdy představuje zásobárnu energie. Mikroorganismy snadno štěpí jeho chemické vazby, a proto je v přírodě velmi dobře rozložitelný [28]. TPS je nejvíce využíván na výrobu tašek, pytlů, fólií, jednorázového nádobí apod [29].

1.2.4 Polyvinylalkohol – PVA

Polyvinylalkohol je semikrystalický polymer bílé barvy ve formě prášku. Řadí se do skupiny polymerů s čistě uhlíkovým páteřním řetězcem. PVA se získává polymerací vinylacetátu a následnou hydrolyzou homopolymeru PVAc (polyvinylacetátu). Rozpustnost polyvinylalkoholu je závislá na stupni acetylce (obsah nezhydrolyzovaného PVA), teplotě a

střední molekulové hmotnosti. S rostoucí molekulovou hmotností rozpustnost klesá, naopak se zvyšující se teplotou rozpustnost roste [30].

PVA patří mezi biodegradabilní polymery, u kterých dochází ke štěpení hydroxylových skupin buď vlivem enzymatické oxidace, nebo za anaerobních podmínek pomocí určitého druhu mikroorganismů [31,32].

Díky svému chování připomíná v mnoha ohledech želatinu. V potravinářském průmyslu má využití pro přípravu ovocných želé, v chemické průmyslu jej lze využít jako zahušťovadlo nátěrových hmot, ochranný koloid při suspenzní polymeraci, lepidlo ve směsi se škrobem nebo jako impregnační hmoty odolné vůči rozpouštědlům (olej, benzin atd.) [32].

1.2.5 Alifatické polyestery a kopolyestery

Hlavním zástupcem skupiny alifatických polyesterů je polybutylen sukcinát (PBS), který se vyrábí polykondenzací 1,4-butandiolu s kyselinou jantarovou. PBS má díky své struktuře podobné vlastnosti jako PET (polyethylentereftalát), na rozdíl od PET je ale biologicky rozložitelný. Má výborné mechanické vlastnosti, využívá se pro výrobu fólií, plastových láhví a kelímků, nebo rybářského náčiní.

Dalšími zástupci této skupiny jsou především kopolyestery polybutylen sukcinát adipát (PBSA), polyethylen sukcinát adipát (PESA), polyethersulfon (PES) [33,34].

1.2.6 Poly- ϵ -kaprolakton – PCL

Poly- ϵ -kaprolakton je biokompatibilní termoplastický polymer, který se vyrábí z ϵ -kaprolaktonu. PCL je semikrystalický lineární polyester, nejvíce využívaný hlavně ve farmaceutickém průmyslu, jako hlavní nosič léčiv pro jejich řízené uvolňování [35].

1.2.7 Polyesteramidy – PEA

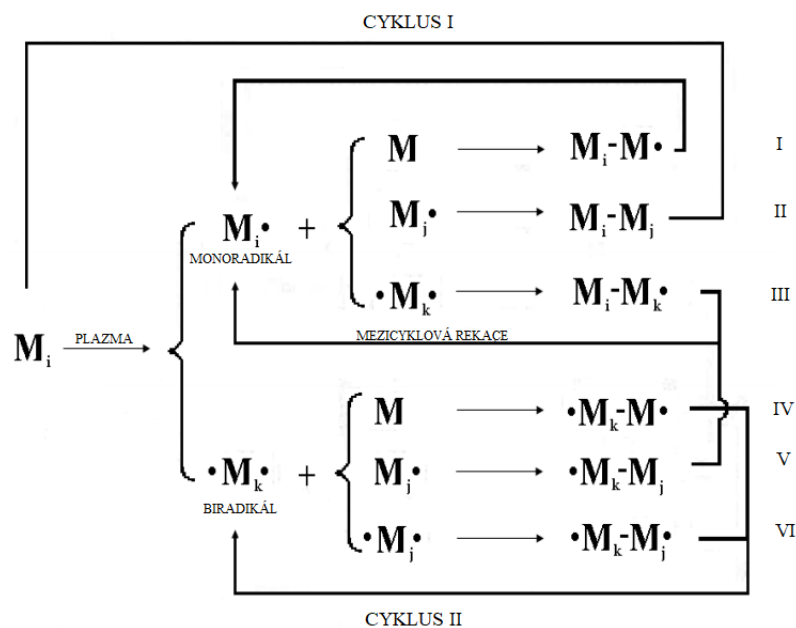
Polyesteramidy představují nově vznikající skupinu biologicky odbouratelných polymerů, které mohou být uplatněny jak v komoditních, tak speciálních aplikacích. PEA obsahují ve své struktuře esterovou i amidovou skupinu, které mají biodegradabilní charakter a poskytují danému materiálu dobré mechanické a tepelné vlastnosti [35].

PEA mohou být syntetizovány z mnoha různých monomerů podle různých výrobních metod, které vedou ke vzniku náhodně uspořádaných ministruktur. Tím může být docíleno různých vlastností jako je hydrofilita, hydrofobita a biodegradabilita [36].

Stejně jako PCL jsou PEA využívány jako nosiče léčiv pro řízené uvolňování, dále jako hydrogely a lepidla v tkáňovém inženýrství [37].

2 PLAZMOVÁ POLYMERACE

Plazmová polymerace je jedna z mnoha metod přípravy tenkých polymerních vrstev, kterou lze dosáhnout tloušťky vrstvy okolo desítek nm. Plazmová polymerace je speciálním typem radikálové polymerace (mechanizmus je na Obr. 6), která využívá k aktivaci monomeru a jeho fragmentaci elektrický výboj v plazmatu [41, 42].



Obrázek 6 Reakční mechanismus radikálové polymerace [Převzato a upraveno dle 42].

Popis reakcí při radikálové (plazmové) polymeraci [42]:

- I. Monoradikal spojující se s neutrální molekulou za vzniku nového radikálu
- II. Rekombinace monoradikálu s dalším monoradikálem za vzniku neutrální molekuly
- III. Rekombinace monoradikálu s biradikálem za vzniku monoradikálu
- IV. Biradikal spojující se s neutrální molekulou za vzniku nového biradikálu
- V. Rekombinace biradikálu s monoradikálem za vzniku monoradikálu
- VI. Rekombinace biradikálu s biradikálem za vzniku nového biradikálu

Řada potenciálních reakcí jak v plazmě, tak na povrchu substrátu vede ke vzniku složité, vysoce rozvětvené a zesíťované struktury výsledné vrstvy. Na rozdíl od běžné polymerace není struktura plazmového polymeru pravidelná a molekula monomeru nemusí obsahovat více vazeb [41,43,44].

Plazmové polymery byly intenzivně studovány od šedesátých let minulého století, zejména pro přípravu speciálních povlaků na kovech. Bylo zjištěno, že povlaky mají některé výhodné vlastnosti, jako je dobrá přilnavost, konformní kryt substrátu, chemická inertnost a nízká relativní permitivita. Navíc je tento postup přípravy vrstev jednostupňový a relativně jednoduchý [42, 44].

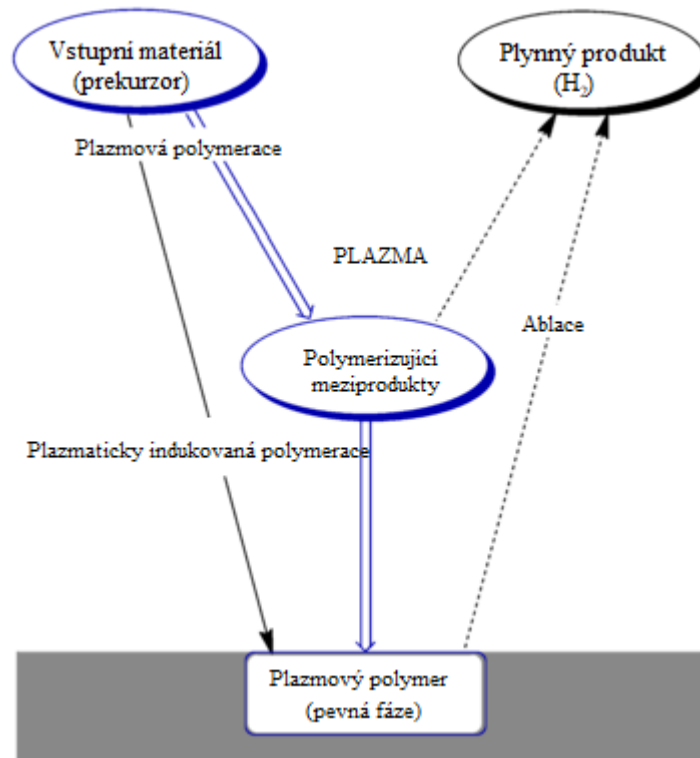
2.1 Plazmochemická depozice z plynné fáze (PE CVD – Plasma enhanced chemical vapor deposition)

Tento proces představuje speciální typ chemické plazmové polymerace, při které dochází k depozici (kondenzaci) polymeru z plynného stavu na pevný substrát. Při PE CVD v depoziční komoře hoří doutnavý výboj, který je vyvolán v atmosféře pomocí elektronů o energii v řádu jednotek eV [41].

Obecně akceptovaný koncept atomové polymerizace byl navržen profesorem Yasudou, který dělal rozsáhlý výzkum v této oblasti a vyvodil závěr, že molekuly monomeru jsou fragmentovány (štěpeny) v plazmě na malé fragmenty, eventuálně na atomy (monoradikály, či biradikály). Tyto aktivované radikály pak rekombinují, případně pomocí přesmyku umožňují tvorbu makromolekul v plynné fázi nebo na povrchu substrátu. Tento proces je doprovázen konkurenční ablací způsobenou pohlcovači (F, O, N) nebo energetickými ionty přicházejícími k povrchu, což vede ke snížení podílu vodíku v deponovaném plazmovém polymeru (Obr. 7) [42, 43, 45].

Fragmentace molekul a následná rekombinace je dána energetickou úrovní plazmatu, díky které lze připravit polymery odlišnými vlastnostmi při použití stejného výchozího monomeru. Průběh i rychlost plazmové polymerace tedy závisí hlavně na depozičních podmínkách, jako je výkon generátoru a výboje, nebo průtok monomeru [43].

Výhodou PE CVD je využití nízkoteplotního plazmatu, kterým lze deponovat i na polymery, které by jinak za vysoké teploty degradovaly. Toto plazma lze budit jak pomocí vysokofrekvenčního, tak i stejnosměrného nebo mikrovlnného elektrického pole [44]. Nevýhodou naopak je, že při plazmové polymeraci je deponovaná polymerní vrstva na povrchu substrátu vystavena působení plazmatu, což může vést k degradaci nebo fragmentaci – ablací [45].

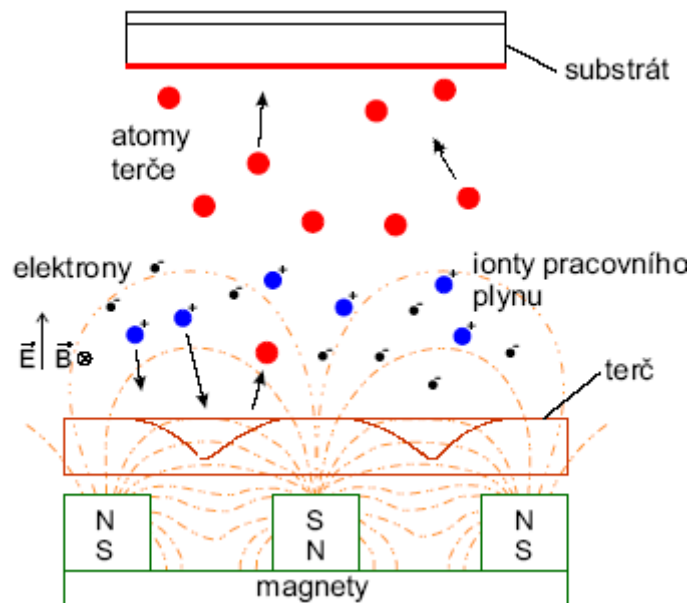


Obrázek 7 Zjednodušené schéma PE CVD [Převzato a upraveno dle 46].

Pomocí plazmochemické depozice lze deponovat buď monomery, nebo pomocí tepelného rozkladu polymeru nechat kondenzovat ve vysokém vakuu oligomery na danou podložku/substrát [45].

2.2 Magnetronové naprašování

Magnetronové naprašování patří mezi netepelné fyzikální metody přípravy tenkých vrstev. Při tomto procesu dochází tehdy, když se ion s vysokou aktivační energií v plazmatu srazí s povrchem materiálu – terčem, vlivem nárazu pak dojde k odštěpení fragmentu materiálu. Fragmenty jsou disociovány, ionizovány a vznikají tak radikály, které se následně deponují na substrát, kde vytváří tenkou vrstvu (Obr. 8). Magnetron zvyšuje účinnost ionizace iontů, vytvoří magnetické pole, na které působí v kolmém směru elektrické pole, což způsobuje pohyb elektronů po šroubovici. Tím se prodlouží dráha i doba letu nabitých částic v oblasti terče [45,46].



Obrázek 8 Schéma magnetronového naprašování [46].

2.3 Systémy pro generaci plazmatu

Pro generaci plazmatu je vyžadován vakuový systém s reakční komorou (reaktorem) a zdroj energie pro ionizaci plynu. Nejčastěji je plazma generováno elektrickým výbojem, zapálením či řízenou jadernou reakcí. V běžné praxi se využívá hlavně střídavý elektrický proud pro vysokofrekvenční doutnavý výboj buď induktivně buzený nebo kapacitně buzený o frekvenci 10 nebo 20 kHz – audiofrekvence, 13,56 MHz – radiofrekvence (RF) nebo 2,45 GHz – mikrovlnná frekvence [41].

Aby byl zajištěn stabilní výboj a efektivní odstraňování residuálních plynů, pracuje se hlavně ve vakuu, je ale možné použít i výboj při atmosférickém tlaku [43].

2.4 Vlastnosti a výhody plazmových polymerů/plazmové polymerace

Díky energeticky aktivním částicím (ion, elektron, radikál, atd), které se vyskytují v plazmatu, mohou probíhat chemické reakce s vysokou aktivační energií, které způsobují sražení částic oligomerů v plazmě. Velkou výhodou plazmové polymerace je nízká teplota, ve které plazma může existovat, a proto lze modifikovat i povrchy s nízkými teplotami tání, jako jsou například plasty či slitiny hliníku. Díky plazmové polymeraci je možno deponovat velmi tenké filmy na bázi organických sloučenin, které za běžných podmínek nepolymerují. Hlavní smysl je modifikace povrchových vlastností, zvýšení povrchové energie za účelem zvýšení adheze pro následné aplikace [42,43].

Na rozdíl od jiných procesů povrchových úprav je proces plazmové polymerace snadno aplikovatelný, proveditelný v podstatě v jednom kroku. Navíc, není třeba využívat žádná rozpouštědla a výsledný polymer není nutno přečišťovat. V neposlední řadě je velkou výhodou úprava vlastností povrchu při malých změnách procesních parametrů plazmové polymerace [44, 45]. V případě některých metod, jako je například magnetronové naprašování, je možno aplikovat velké depoziční rychlosti, které mohou dosahovat až 1000 nm/min, v závislosti na velikosti výboje generátoru. Následně lze zajistit ještě lepší adhezi výsledných vrstev v porovnání s ostatními metodami [46].

Hlavní nevýhodou pro použití plazmatu jsou velké pořizovací náklady na samotné zařízení a vakuový systém, který je při procesu využíván. Dalším kritickým aspektem je obecně poměrně složitá problematika týkající se studia a aplikace plazmatu, tzn. kontrola celého procesu i výsledných vlastností deponované vrstvy může být z tohoto důvodu obtížná [47].

3 METODY CHARAKTERIZACE PLAZMOVÝCH POLYMERŮ

3.1 FTIR – Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie je tradiční metoda využívaná především pro analýzu materiálového složení hmoty jak v chemickém, tak i biologickém nebo medicínském průmyslu.

Patří mezi nedestruktivní metody, protože podstatou FTIR je pouze interakce mezi IR (infračervené záření) a zkoumaným vzorkem, proto tedy nedochází k žádnému jeho poškození.

Absorpci IR záření popisuje Lambertův-Beerův zákon:

$$I_x = I_0 e^{-kcd} \quad (1)$$

(I_0 – počáteční intenzita svazku záření, I_x – koncová intenzita svazku záření, k – absorpční koeficient, d – tloušťka vzorku, c – koncentrace absorbujících center)

Pro emitaci světelného paprsku využívá FTIR žárovkový zdroj, který je v rozsahu vlnových délek od 760 nm do 1 mm. Tento paprsek je následně rozdělen pomocí interferometru (rozdělovač paprsku) na dva, které jsou odraženy na jedno statické a jedno pohyblivé zrcadlo, odtud se vrací a míří do detektoru. Oba paprsky mají jinou optickou dráhu, tudíž jinou interferenci, která je převedena na signál. Tento detekovaný signál je úměrný rozdílu optické dráhy dvou paprsků a polohy pohyblivého zrcadla během analýzy.

Každá organická sloučenina má své specifické IR spektrum závislé na její molekulární struktuře. Díky absorpci IR záření dochází ke generování charakteristických vibrací meziatomových vazeb. Vibrace jsou buď valenční (stretching), kdy dochází ke změně délky vazby, anebo deformační (bending), při kterých se mění valenční úhel v důsledku změny elektrického dipólu. Díky vibraci vazby, resp. hodnotě vlnočtu, které má každá vibrace jinou, lze určit, o jakou vibraci a chemickou skupinu se jedná [48 – 50].

3.2 XPS – Rentgenová fotoemisní elektronová spektroskopie

XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), též ESCA (Electron spectroscopy for chemical analysis), česky rentgenová fotoemisní elektronová spektroskopie je metoda založená na emisi vnitřních elektronů atomů při rentgenovém záření, které má vysokou energii. K excitaci elektronu dochází jen u elektronů o vazebné energii od 0 do 1500 eV a jsou emitovány pouze ty, které se nachází v povrchové vrstvě vzorku. Ozáření vzorku probíhá

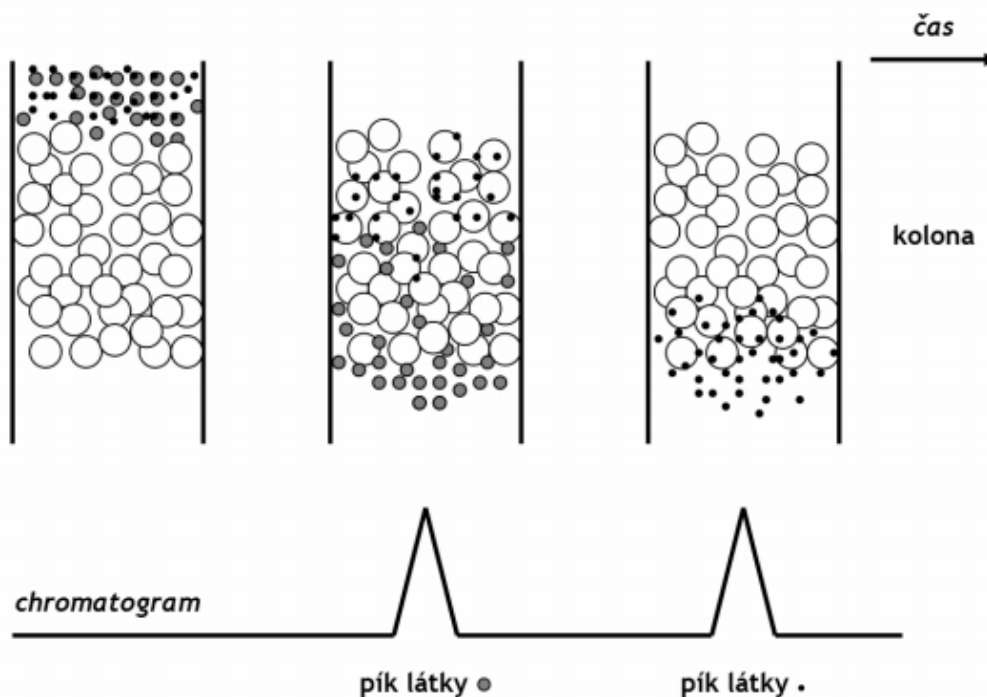
ve vakuu a měří se množství fotoelektronů emitovaných ze vzorku a jejich energie [51, 52].

Tato metoda je využívána pro kvalitativní, kvantitativní i strukturní analýzu vzorku [51].

3.3 GPC – Gelová permeační chromatografie

GPC neboli gelová permeační chromatografie je jedním z typů kapalinové chromatografie, která se využívá pro stanovení molární hmotnosti a její distribuce především u syntetických polymerů a biopolymerů.

Při analýze GPC záleží pouze na rozdílných velikostech molekul v testovaném vzorku. Volbou hydrofobního nebo hydrofilního gelu a elučního činidla lze měnit chemické vlastnosti separovaných látek. Je důležité zvolit vhodný typ rozpouštědla. Charakteristickým prvkem pro GPC je chromatografická kolona, která obsahuje zrnka gelu s póry o různých rozměrech. Prostor pak mezi nimi vyplňuje mobilní fáze – rozpouštědlo. Celý proces analýzy detekuje vhodný detektor, který především sleduje výstupní koncentraci eluátu z kolony. Principem této metody je separace molekul podle velikostí, molekuly s nejmenší velikostí difundují do nitra gelu, proto jsou zde zadržovány nejdéle. Středně velké molekuly difundují jen do pórů o větších rozměrech a molekuly, které jsou větší, než jsou rozměry pórů, prochází kolonou bez zadržení a jsou okamžitě vyloučeny z gelu jako první. Následně dochází k vyloučení molekul o menších molárních hmotnostech [53, 54]. O pořadí vyloučených molekul tedy rozhoduje jejich velikost (Obr. 9).



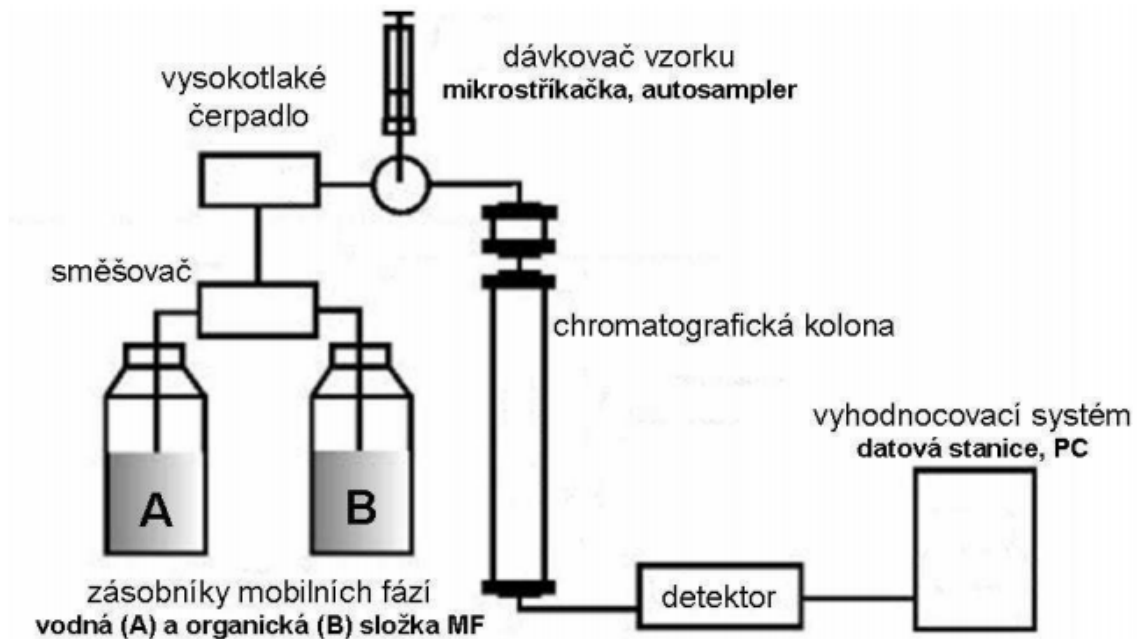
Obrázek 9 GPC - Separace molekul chromatografickou kolonou [53].

3.4 HPLC – Vysokoučinná kapalinová chromatografie

HPLC (High-performance liquid chromatography), česky vysokoúčinná kapalinová chromatografie je chromatografická metoda využívaná k identifikaci a kvantifikaci jednotlivých složek směsi pomocí separace částic hlavně v analytické chemii a biochemii.

Hlavním znakem HPLC je stacionární (SF) a mobilní fáze (MF), mezi kterými probíhá distribuce látek určená k analýze. SF může být buď tuhá látka, nebo kapalina, která je uložena v chromatografických kolonách s protékající mobilní fází poháněnou vysokotlakým čerpadlem. Zatímco MF musí být vždy tekutina.

Zařízení pro dávkování vzorku je umístěno mezi čerpadlem a kolonou, odkud je vzorek unášen pomocí mobilní fáze na kolonu, na jejímž konci je umístěn detektor. Ten následně posílá signály do počítače, kde probíhá vyhodnocení výsledků (Obr. 10). Principem této metody je opakovaný dynamický proces sorpce a desorpce analyzovaných látek, který charakterizuje distribuční konstanta (KD), jež je pro každou látku jiná. KD charakterizuje poměr rovnovážné koncentrace látky v SF ku koncentraci látky v MF, přičemž k rozdělení obou látek je nutné, aby hodnoty KD byly dostatečně odlišné [55, 56].



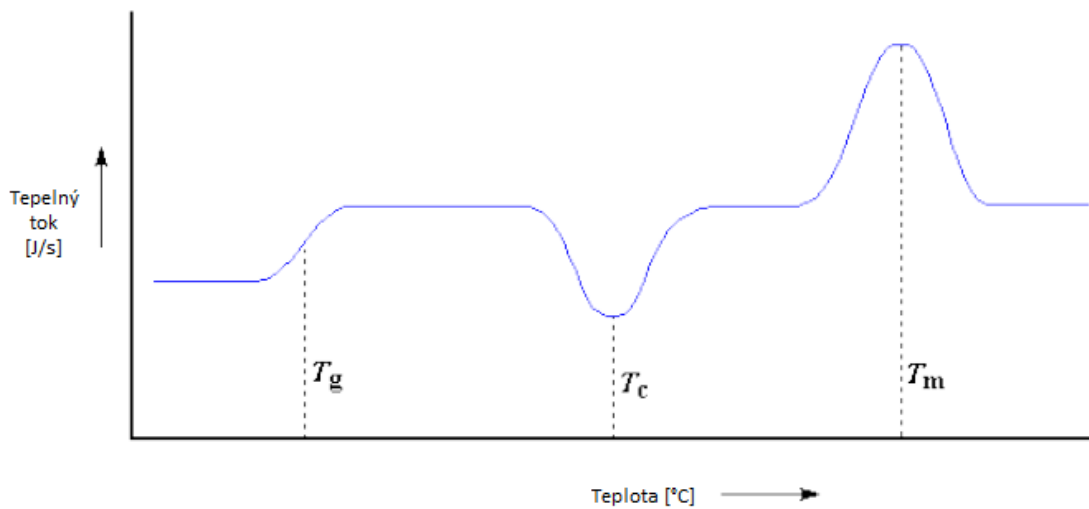
Obrázek 10 Schéma HPLC [56].

3.5 DSC – Diferenciální skenovací kalorimetrie

DSC neboli diferenciální skenovací kalorimetrie je metoda, při které se zkoumají tepelné vlastnosti materiálů, jako je teplota tání, skelného přechodu a také průběh krystalizace (Obr. 11) [60].

Při DSC dochází ke konstantní rychlosti ohřevu, resp. ochlazení stanovovaného a referenčního vzorku, mezi kterými se měří množství dodaného tepla během definovaného programu. Jako referenční vzorek slouží inertní materiál, ve kterém nedochází k žádné fázové změně (většinou vzduch), protože u analyzovaného materiálu se sledují fázové transformace I. a II. řádu projevuující se skokovou změnou v křivce [57, 58].

- Teplota skelného přechodu (T_g) – dochází při ní k pohybu segmentů uvnitř molekul, díky kterému se mění vnitřní struktura materiálu. Z křehkého a tvrdého materiálu se stává pružný a houževnatý.
- Teplota krystalizace (T_c) – projevuje se záporným píkem, který je spojen se snížením dodaného tepla (exotermický proces).
- Teplota tání (T_m) – charakteristická pro krystalické polymery, které při teplotě tání přechází ze skupenství pevného do skupenství kapalného. Dochází k absorpci tepla vzorkem a tím přeměně energie v tání (endotermický proces) [59, 60].

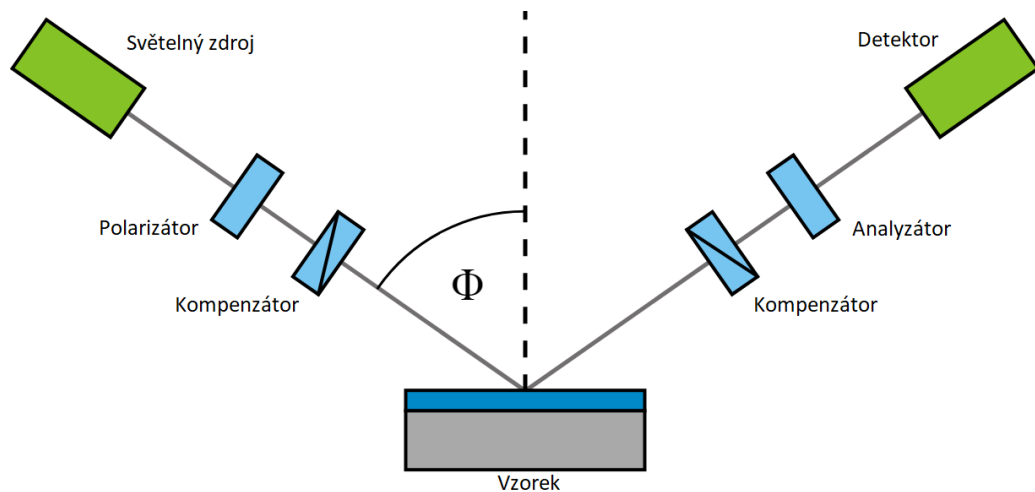


Obrázek 11 Ukázka průběhu DSC křivky pro T_g (teplota skelného přechodu), T_c (teplota krystalizace), T_m (teplota tání) [60].

3.6 Elipsometrie

Elipsometrie patří mezi nedestruktivní metody, při kterých se měří změna polarizace světla na rozhraní dvou opticky různých prostředí. Primárně se využívá pro určení tloušťky filmu a optických konstant, ale také pro charakterizaci složení, drsnosti, krystalinity nebo elektrické vodivosti [61].

Tato metoda je použitelná pro vrstvy s tloušťkou menší než nanometr až do několika milimetrů. Světelný zdroj (většinou laser) emituje elektromagnetické záření lineárně polarizující polarizátorem, které prochází kompenzátorem a následně dopadá na vzorek. Odtud se odráží a prochází přes kompenzátor, analyzátor do detektoru sledující intenzitu světla (Obr. 12) [61, 62].



Obrázek 12 Schéma elipsometrického experimentu [61].

3.7 Měření kontaktního úhlu

Měření kontaktního úhlu (θ) se provádí za účelem studia vlastností na rozhraní 3 skupenství (látka/kapalina/plyn). Pokud dochází k interakci kapalina/pevná látka, vzniká tak kontaktní úhel pomocí tečny k povrchu kapky na rozhraní. Při měření kontaktního úhlu smáčení nejvíce záleží na povrchové energii (σ) pevného skupenství a povrchovém napětí kapaliny [63, 64].

3.7.1 Povrchové napětí (γ)

Povrchové napětí vzniká na rozhraní kapalina-vzduch, jelikož mezi molekulami kapaliny (v důsledku kohezních sil) existují silnější interakce než mezi molekulami vzduchu. V důsledku toho vytváří kapalina na povrchu jakoby elastickou membránu a snaží se minimalizovat svou plochu a tím i povrchovou energii. Čím je tedy povrchové napětí kapaliny větší, tím snáze se na ní udrží různá drobná tělesa. Jednotka povrchového napětí je N/m [64].

3.7.2 Povrchová energie (σ)

Povrchová energie může být definována jako energetický rozdíl mezi objemem materiálu a jeho povrchem. Jde o energii potřebnou ke zvětšení povrchu o jednotkovou plochu. Pokud se povrchová energie snižuje (zvyšuje), zmenšuje (zvětšuje) se celkový povrch kapky. Jednotka povrchové energie je J/m^2 [64, 66].

Měření kontaktního úhlu lze provádět různými metodami: [64,65]

1. Přímé goniometrické měření
 - a. Měření kontaktního úhlu na naklánějící se destičce
 - b. Měření kontaktního úhlu na přisedlé kapce
2. Nepřímé měření – založené na geometrické analýze tvaru menisku
 - a. Stanovení kontaktního úhlu na drsných površích
 - b. Stanovení kontaktního úhlu z rozměrů kapky

Vzhledem k metodě využitě v experimentální části této práce (měření kontaktního úhlu na přisedlé desce), bude tato vysvětlena podrobněji.

3.7.3 Měření kontaktního úhlu na přisedlé desce

Pomocí tohoto měření se zjišťuje statický kontaktní úhel na rozhraní pevná látka/kapalina/plyn. Kapka kapaliny se umístí na zkoumaný povrch látky a hodnotí se kontaktní úhel, který tato kapka svírá s povrchem.

Pokud je hodnota kontaktního úhlu v rozmezí 0 až 90°, tak dochází ke smáčení povrchu. Zatímco pokud je θ v intervalu od 90° do 180°, kapalina daný povrch nesmáčí (Obr. 13). V případě vodných roztoků bude na hydrofobním povrchu naměřen velký kontaktní úhel a nedojde tedy ke smáčení povrchu touto kapalinou. Naopak pokud bude substrát hydrofilní, s polárními skupinami na povrchu, kontaktní úhel bude malý v důsledku dobré afinity k vodě [66,67].



Obrázek 13 - 1) $\theta > 90^\circ \rightarrow$ nedochází ke smáčení, 2) $\theta < 90^\circ \rightarrow$ dochází ke smáčení, 3) $\theta = 0^\circ \rightarrow$ dochází k dokonalému smáčení [67].

4 CÍLE PRÁCE

Cíle této diplomové práce jsou:

- Příprava tenkých vrstev PLA pomocí nízkotlaké plazmochemické depozice a magnetronového naprašování s různými výkony RF generátoru.
- Charakterizace připraveného/syntetizovaného prekurzoru PLA pomocí metody FTIR, GPC.
- Charakterizace deponovaných vrstev plazmových polymerů.
- Použití aktivní látky – nisinu pro zhodnocení permeability deponované vrstvy
- Diskuze dosažených výsledků.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE, PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ

5.1 Použité chemikálie

80% kyselina mléčná (Pentachemicals)

Katalyzátor MSA (Sigma-Aldrich)

Aceton (Pentachemicals)

Methanol (Pentachemicals)

Destilovaná voda

Křemíkové, skleněné destičky (wafery)

PLA 2003D (Ingeo – NatureWorks)

PLA 7000D (Ingeo – NatureWorks)

PLA 2500HP (Ingeo – NatureWorks)

Nisin (Sigma-Aldrich)

PVA (Pentachemicals)

Ethylen glykol (Sigma-Aldrich)

Diiodomethan (Sigma-Aldrich)

Bakterie *Listeria monocytogenes* (CCM 4699)

Bakterie *Micrococcus luteus* (CCM 732)

Mueller-Hintonův agar M173 (HIMEDIA)

5.2 Přístrojové vybavení, laboratorní pomůcky

Centrifuga (THERMO Scientific – Multifuge X1R)

Sušárna (BINDER FDL115)

RG generátor 13,56 MHz (Dessler Caesar) s automatickou ladící jednotkou (MFJ-962D)

Mini extruder (HAAKE MiniLab – Thermo electron corporation)

Vysokofrekvenčního reaktor DIENER Pico 40 kHz

Vakuová komora

Olejová pumpa (KIF lab)

Analytické váhy (DENVER INSTRUMENT SI64)

FLOW BOX (THERMO Scientific – HERA safe)

Inkubátor (memmert)

Přístroj pro měření kontaktních úhlů (Advex Instruments)

Spincoater (Essol Scientific Labs)

FTIR-ATR (Nicolet iS5)

GPC (HT-GPC 220 system – Agilent Technologies)

Termostat (memmert)

Automatické mikropipety

Laboratorní sklo

Magnetické míchadlo

6 METODIKA

6.1 Syntéza PLA

Aparatura pro syntézu PLA (Obr. 14) musí obsahovat rotační olejovou pumpu, magnetické míchadlo, olejovou lázeň, 2x destilační baňku, chladič, manometr.



Obrázek 14 Aparatura pro syntézu PLA.

PLA bylo syntetizováno ze 100 g 80% kyseliny mléčné, která byla po dobu 1 hodiny zahřívána na 110 °C. Poté bylo za stálého míchání přidáno po kapkách 0,5 hm. % katalyzátoru MSA (methylnsulfonová kyselina) a teplota ohřevu byla zvýšena na 130 °C. Po uplynutí další hodiny byl snížen tlak pomocí olejové pumpy na 20 kPa, aby došlo k odpaření veškeré vody. Po dalších 60 minutách byl tlak snížen pod 1 kPa a reakce probíhala po dobu 24 hodin. Výsledný produkt byl ochlazen na pokojovou teplotu a následně rozpouštěn v acetonu (Obr. 15). Roztok polymeru byl vysrážen 600 ml roztoku methanol – voda (v/v = 1/10). PLA muselo být odstředěno pomocí centrifugy (Obr. 16), při 10000 ot/min, v důsledku malého rozměru částic. Dále bylo PLA 2x promyto roztokem methanol – voda a následně destilovanou vodou. Nakonec bylo po dobu 48 hodin sušeno v sušárně při 60 °C, čímž vznikl bílý prášek (Obr. 17).



Obrázek 15 Roztok polymeru a acetonu.

Obrázek 16 Centrifuga (THERMO Scientific – Multifuge X1R).



Obrázek 17 Výsledný produkt syntézy (PLA).

6.2 Depozice tenkých vrstev

Depozice tenkých vrstev probíhala na pracovišti matematicko-fyzikální fakulty Univerzity Karlovy v Praze. Pro přípravu vzorků byly využívány dvě metody, a to plazmochemická depozice z plynné fáze a magnetronové naprašování.

6.2.1 Plazmochemická depozice z plynné fáze (PECVD)

Pro depozici tenké vrstvy na substrát byl použit polymerní prekurzor PLA. Plazmová polmerace probíhala buď na křemíkových nebo skleněných deskách (wafery) o rozměrech cca 1x1 cm (Obr. 18).

Proces depozice probíhal buď bez přítomnosti plazmového výboje (o výkonu 0 W), nebo za přítomnosti výboje o výkonu plazmatu 5 a 20 W. Pro vytvoření vysokého vakua (10^{-5} Pa) byla použita rotační i difúzní vývěva a jako podpůrný plyn byl použit argon, při průtoku 5 sccm (=standard cubic centimeters per minute/kubický centimetr za minutu) a tlaku 1 Pa. Pro nabuzení výboje byl použit vysokofrekvenční generátor o frekvenci 15,56 MHz (Dessler Caesar) s automatickou ladicí jednotkou (MFJ-962D). Rychlost depozice byla 60 Hz/min. Po samotné depozici byly vzorky ponechány 30 min ve vakuu, aby došlo k re-kombinaci přítomných radikálů a stabilizaci filmu.



Obrázek 18 Křemíkové wafery s deponovanou vrstvou PLA metodou PECVD.

6.2.2 Magnetronové naprašování

Pro magnetronové naprašování tenké vrstvy na substrát byly použity komerční vzorky PLA 2500 HP, PLA 7000D a PLA 2003D od firmy Nature Works (Tabulka 2). Polymery byly nejdříve samostatně zamíchány v mini extruderu (HAAKE MiniLab – Thermo electron corporation (Obr. 19) a následně byly vytlačené struny vylisovány na terče o průměru 10 cm (Obr. 20). Lisování probíhalo při teplotě 180 °C po dobu 5 minut.

Tabulka 2 Komerční PLA a jejich vlastnosti [68 – 70].

Obchodní označení	Výrobce	ITT [g/10 min] (210 °C, 2,16kg)	Tg [°C]	Tm [°C]	Doporučené aplikace
PLA 2003D	NatureWorks	6	55	145-160	potravinové obaly
PLA 7000D	NatureWorks	6	52-58	145-155	vyfukované láhve pro mléko, olej
PLA 2500HP	NatureWorks	8	54	165-180	potisk

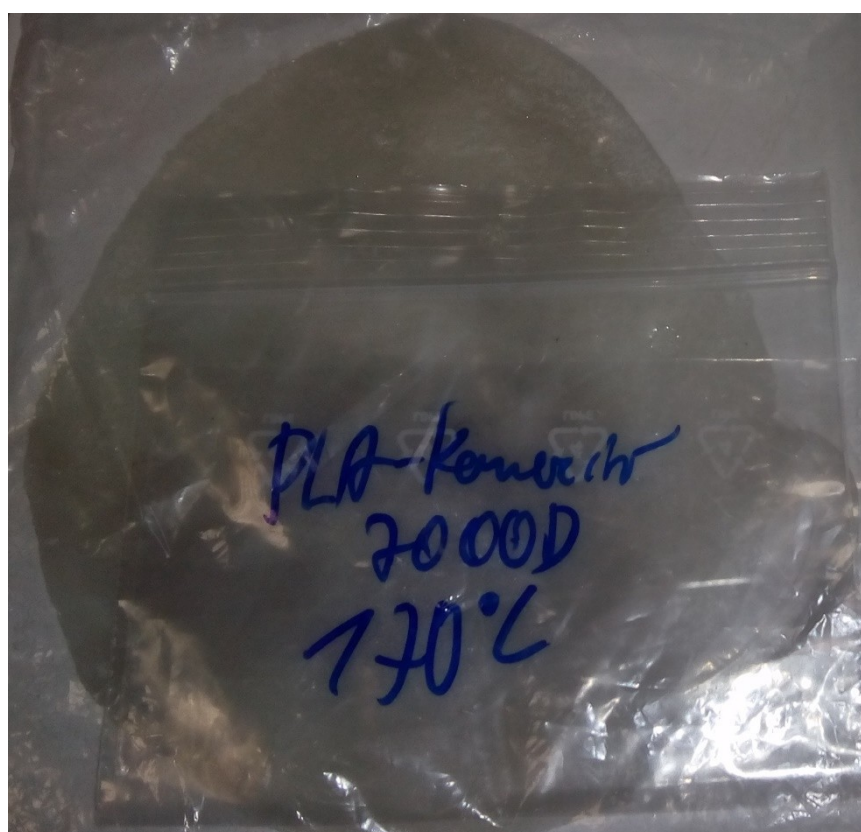
*ITT (Index toku taveniny – množství taveniny, které proteče kapilárou o definovaných rozměrech v gramech za 10 minut.

Při magnetronovém naprašování byl terč umístěn do kruhového držáku připevněné pod magnetronem (Obr. 21). Naprašování probíhalo ve vysokém vakuu (10^{-5} Pa) ve vakuové komoře (Obr. 22), které bylo vytvořeno pomocí rotační a difúzní vývěvy při maximálním výkonu 140 W. PLA bylo naprašováno na křemíkové wafery, které byly uchyceny držákem pod terčem ve vzdálenosti 5 cm. Jako podpůrný plyn byl stejně jako při PECVD použit argon při průtoku 5 sccm a tlaku 1 Pa. Pro nabuzení výboje byl použit vysokofrekvenční generátor o frekvenci 15,56 MHz (Dessler Caesar) s automatickou ladící jednotkou (MFJ-962D). Rychlost depozice byla 60 Hz/min. Po samotné depozici byly vzorky ponechány 30 min ve vakuu, aby došlo k rekombinaci přítomných radikálů a stabilizaci filmu.

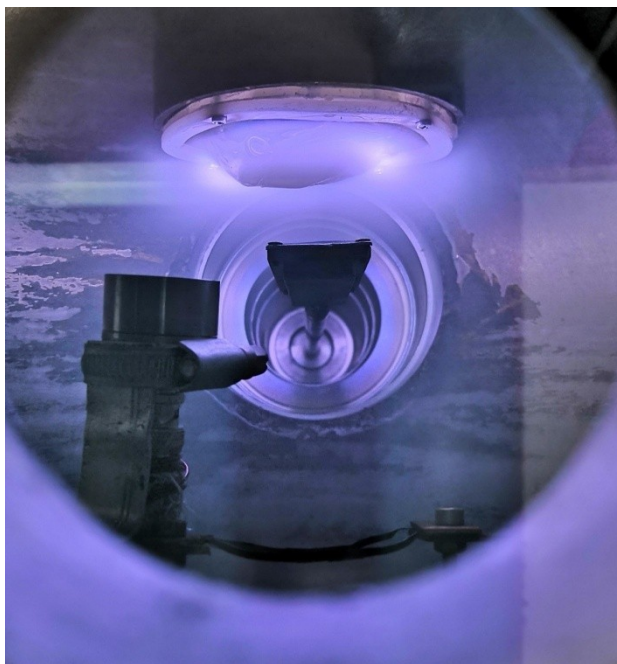
Před dalšími experimenty byly vzorky uchovávány v exsikátoru při teplotě 5°C.



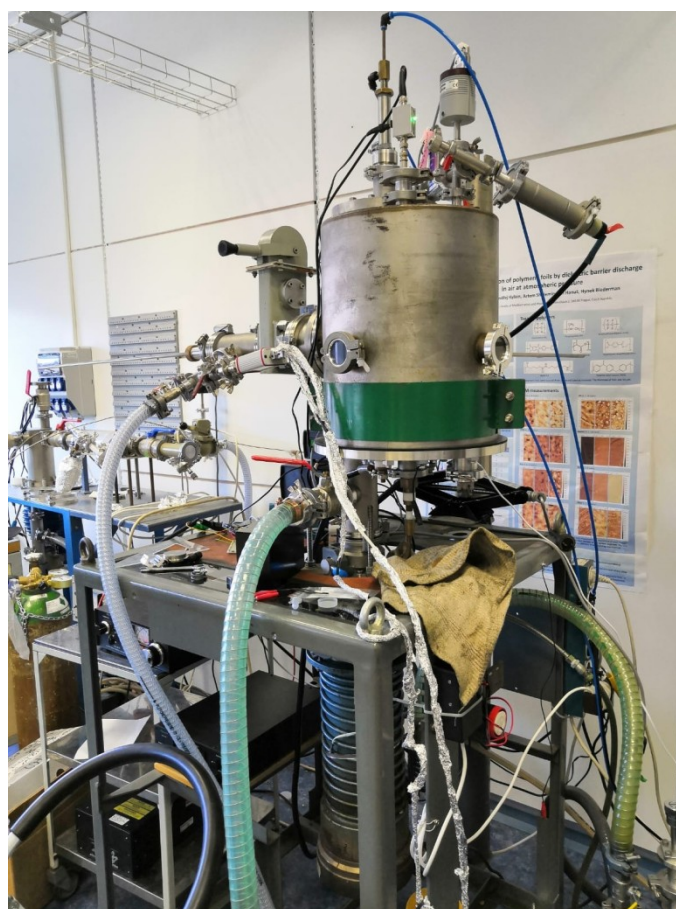
Obrázek 19 Mini extruder (HAAKE MiniLAB).



Obrázek 20 Ukázka vylisovaného terče z PLA 7000D.



Obrázek 21 Magnetronové naprašování PLA na substrát.



Obrázek 22 Vakuová komora pro magnetronové naprašování.

6.3 Charakterizace vzorků

6.3.1 FTIR-ATR spektroskopie

Pro stanovení složení analyzovaných vzorků PLA byla použita metoda FTIR-ATR, jejíž podstatou je přiřazení hodnot vlnočtů absorpčních pásů nalezeným funkčním skupinám. FTIR-ATR byl měřen na přístroji Nicolet iS5 v rozsah 530-4000 cm^{-1} . Použitý krystal byl z germania, kvůli jeho vyššímu indexu lomu, který se rovná 4, protože krystal by měl mít index lomu vyšší, než je index lomu křemíku ($n=3,4$), který byl použit jako substrát pro deponované vrstvy PLA. Použitím jiného typu krystalu by mohlo dojít ke zkreslení spektrálních znaků, které by se mohli projevit snížením symetrie píku atd. U každého měření bylo provedeno 64 skenů s rozlišením 4 cm^{-1} .

6.3.2 Gelová permeační chromatografie

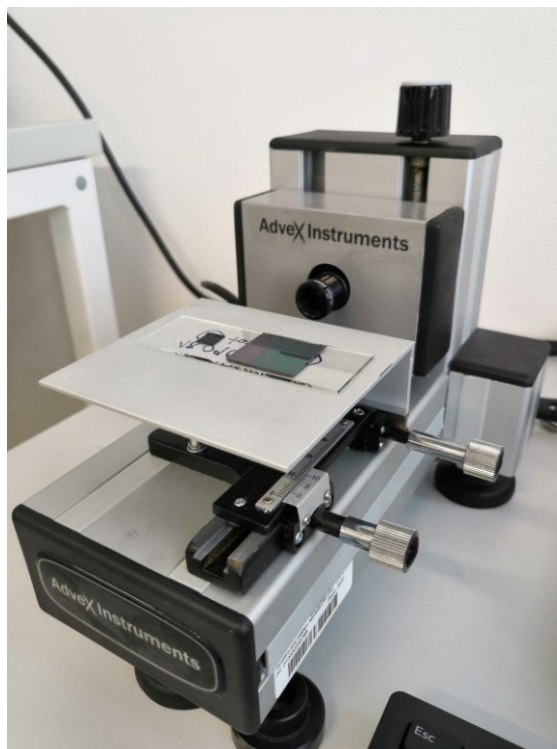
Molekulová hmotnost analyzovaných vzorků PLA byla stanovena pomocí gelové permeační chromatografie. Poskytuje komplexní informace o molekulových hmotnostech a výsledný chromagraf může naznačit, zda se jedná o lineární, či větvenou polymerní strukturu.

GPC analýza byla provedena na přístroji HT-GPC 220 system, od firmy Agilent Technologies, který obsahuje. GPC system byl kalibrován pomocí polystyrenových standardů.

Vzorky PLA byly rozpuštěny v 1 ml THF (tetrahydrofuranu $\sim 2 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$) a následně filtrovány. Separace a detekce byla provedena při teplotě 30 °C pomocí kolony PLgel MiniMix-E (250 mm x 4,6 mm x 3 μm). Průtoková rychlost byla nastavena na 0,5 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ a injekční objem byl 10 μl . Jako mobilní fáze byla použita směs THF s BHT (butylhydroxytoluen). Z výsledných píků lze odečíst průměrnou molární hmotnost.

6.3.3 Měření kontaktního úhlu smáčení/ Stanovení povrchové energie

Kontaktní úhel smáčení byl měřen pomocí přístroje See systém 7.0 (Surface Energy Evaluation System – Advex Instrument, Obr. 23) metodou přisedlé kapky. Na analyzovaný vzorek PLA byla mikropipetou nanášena kapka vody/ethylenglykolu/diiodomethanu o objemu 5 μl . Kapka byla snímána a vyfocena pomocí digitální CCD kamery a následně byl pomocí příslušného softwaru vyhodnocen kontaktní úhel a vypočítána povrchová energie (dle Acid-Base modelu). Pro každou kapalinu bylo měření provedeno třikrát.



Obrázek 23 Přístroj pro měření kontaktních úhlů smáčení (Advex Instruments).

6.3.4 Hydrolýza kyseliny mléčné (HPLC-UV)

Hydrolýza byla provedena na vzorcích, které byly deponovány na skleněných waferech. Vzorky se extrahovaly v 15 ml 0,1% kyselině mravenčí a následně byly odebírány alikvotní podíly 0,5 ml ve 4 pravidelných intervalech. Pomocí HPLC-UV byla analyzována kyselina mléčná s použitím kolony C18 (4.6×250 mm, Waters 250 mm) a jako mobilní fáze byla použita směs pufru a acetonitrilu v poměru 88:12 v/v, jejíž koncentrace byla po celou dobu separace konstantní (izokratická eluce) při průtoku $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Stanovení bylo provedeno UV-Vis detektorem při vlnové délce 220 nm. Objem vstříkovaných vzorků byl 20 μl .

6.3.5 Permeabilita aktivní látky

Permeabilita byla testována pomocí aktivní látky – nisinu. Nisin je polycyklický antibakteriální peptid produkovaný bakteriemi mléčného kvašení, který se používá nejčastěji jako konzervační látka pro potraviny za účelem potlačení účinků Gram pozitivních i Gram negativních bakterií [13,27].

6.3.5.1 Příprava vzorků s nisinem (PECVD)

Na skleněné sklíčko byl před plazmovou polymerací nejdříve pomocí Spincoateru (Obr. 24) při 1500 ot/min aplikován roztok PVA (5 hm. %) s nisinem (koncentrace nisinu 125 µg/ml). Vzorky byly inkubovány po dobu 20 minut při pokojové teplotě a vysušeny. Následně byla na MF UK v Praze provedena depozice PLA prostřednictvím metody PECVD.



Obrázek 24 Spincoater (Controller Module SC-950P).

6.3.5.2 Příprava vzorků s nisinem (Magnetronové naprašování)

Na skleněné sklíčko cca 1x1 cm (pomocí Spincoateru (Obr. 24) při 1500 ot/min byl aplikován 1 ml roztoku PVA (5 %hm.) s nisinem (koncentrace nisinu 100 µg/ml) Vzorky byly inkubovány po dobu 20 minut při pokojové teplotě a vysušeny. Mezi vlastní depozicí a následným luhováním byly vzorky uloženy několik dní v lednici v exikátoru při teplotě 5 °C. Následně byl proveden test na uvolňování aktivní látky.

6.3.5.3 Uvolňování nisinu – mikrobiologické stanovení

Vzorky byly uchovávány v lednici v exikátoru při 5 °C a před samotným stanovením byly připravené vzorky luhovány v 10 ml destilované vody, při laboratorní teplotě (22 °C). Postupně byly v definovaných časových intervalech odebírány alikvotní podíly (1 ml) vzorku. Každá nádoba se vzorkem byla utěsněna parafinovým filmem, aby nedocházelo k odpaření vody.

Mikrobiologické stanovení probíhalo pomocí agar-difúzní metody. Na sterilní Petriho misky bylo nalito 20 ml agaru (Müller-Hintonův) o teplotě 45 °C a přidán 1 ml bakteriální suspenze o koncentraci 10^6 - 10^7 cfu/ml (*Listeria monocytogenes*, CCM 4699, *Micrococcus luteus*, CCM 732). Vzniklý roztok byl řádně promíchán a nechal se ztuhnout (10 minut). Do zatuhlé živné půdy byly vykrojeny jamky o průměru 8 mm, do nichž se následně nadávkovalo 100 µl vzorku. Uzavřená Petriho miska se nechala inkubovat po dobu 24 hodin (35 °C pro bakterii *Listeria monocytogenes*, 30 °C pro bakterii *Micrococcus luteus*). Po uvedené době inkubace byly odečítány inhibiční zóny v mm, jako mezikruží okolo jamky.

6.3.5.4 Uvolňování nisinu - stanovení pomocí HPLC-UV

Před stanovením byly připravené deponované vzorky extrahovány v 5 ml destilované vody a následně byly v definovaných časech (0,5; 2 a 4 hodin) odebírány alikvotní podíly (0,5 ml) ve 3 odebíracích časech. Analýza pomocí HPLC probíhala s použitím kolony Aeris Widedpore XB-C8 (4,6 × 150 mm, 3,6 µm) a mobilní fáze na bázi směsi: A) 0,1% HCOOH (kyselina mravenčí), B) acetonitril, jejíž koncentrace se v průběhu separace měnila (gradientová eluce) při průtoku 1 ml.min⁻¹. Objem nástřiku byl u všech vzorků 40 µl.

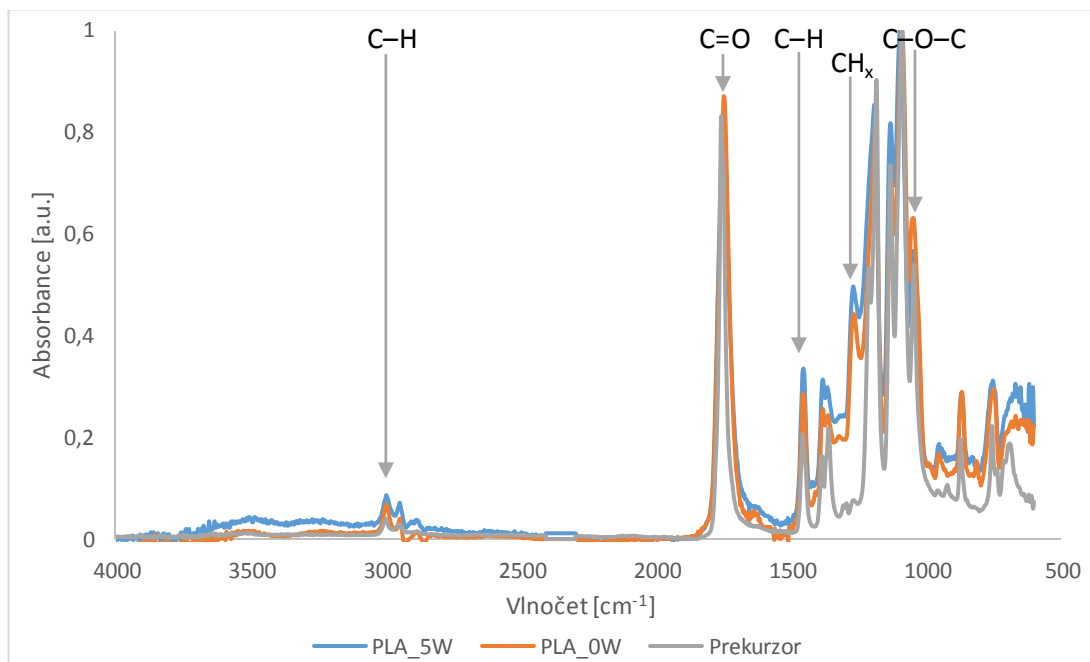
6.3.5.5 Uvolňování nisinu - stanovení pomocí HPLC-MS

Identifikace nisinu byla provedena metodou vysokoúčinné kapalinové chromatografie s hmotnostní detekcí za následujících podmínek: kolona Aeris Widedpore XB-C8 column (150 mm × 4,6 mm i.d., 3,6 µm) (Phenomenex); mobilní fáze 0,1% kyselina mravenčí ve vodě, acetonitril (gradientová eluce), průtok 1 ml/min, objem nástřiku 5 µl.

7 VÝSLEDKY A DISKUZE (METODA PE CVD)

7.1 FTIR-ATR spektroskopie

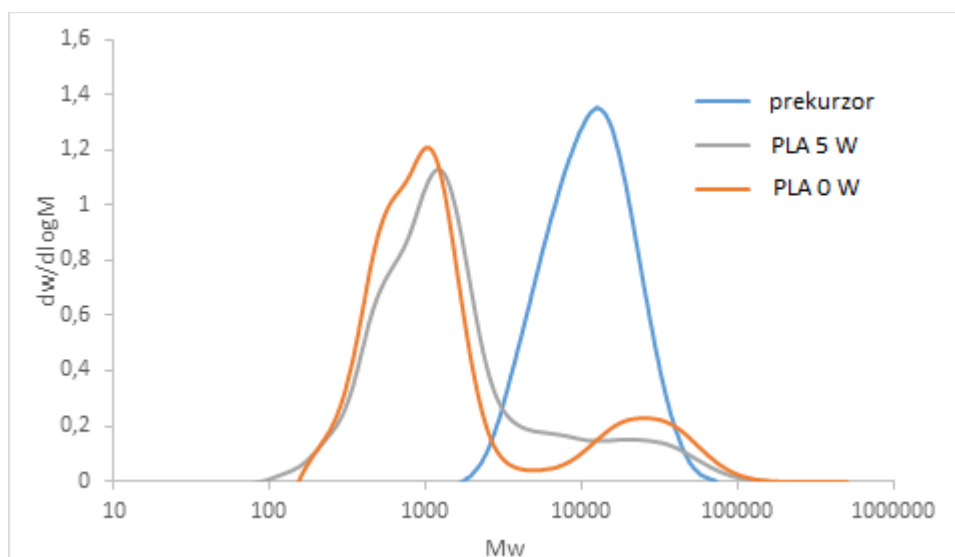
Vliv plazmové depozice na chemickou strukturu PLA polymeru byl sledován pomocí spektroskopické analýzy. Na obrázku 25 lze vidět spektra PLA prekurzoru připraveného dle postupu v kapitole 6.1. v porovnání s deponovanými tenkými vrstvami na bázi PLA při různých podmínkách, bez výkonu a s výkonem 5 W. Je zřejmé, že chemická struktura kyseliny polymléčné byla dobře zachována. Na obrázku jsou patrné píky charakteristické pro tento polymer, 2994 cm^{-1} (C–H), 1746 cm^{-1} (C=O), 1448 cm^{-1} (C–H), esterová vazba (C–O–C) je patrná při 1045 cm^{-1} . Pouze při výkonu RF generátoru 5 W lze sledovat mírné rozšíření absorpčních píků, což by mohl být důsledek fragmentace původního polymeru. S rostoucím výkonem došlo také ke zvýšení zastoupení CH_x skupin (pík při 1267 cm^{-1}).



Obrázek 25 FTIR-ATR spektra pro prekurzor PLA a PLA tenké vrstvy připravené bez a s výkonem plazmatu.

7.2 Gelová permeační chromatografie

Vliv plazmové depozice na distribuci molekulových hmotností PLA polymeru je ukázán na Obr. 26. Jak lze vidět, zdrojový polymer vykazuje relativně úzkou distribuční křivku, zatímco v případě plazmově deponovaných vrstev se distribuce molekulových hmotností, a tedy i stupeň polydisperzity zvyšuje. Tento fakt potvrzuje i Tabulka 3, z níž je patrné, že hodnoty M_w i PDI se ještě zvyšují s výkonem RF generátoru. Důvodem může být fragmentace prekurzorového polymeru, repolymerace a zesíťování radikálů z řetězců uvolněných během tepelné degradace zdrojového polymeru [71]. Nízkofrekvenční výkon 5 W mění molekulovou hmotnost pouze mírně.



Obrázek 26 GPC křivky distribuce molekulových hmotností pro prekurzor PLA a vzorky PLA při výkonu 0 a 5 W.

Tabulka 3 GPC analýza PLA deponovaných metodou PECVD

Vzorek	M_n [g·mol ⁻¹]	M_w [g·mol ⁻¹]	PDI
PLA2-00	712	977	1.37
PLA2-05	798	1356	1.70

(M_w – hmotnostně střední molekulová hmotnost, M_n – početně střední molekulová hmotnost, PDI – index polydisperzity)

7.3 Měření kontaktního úhlu smáčení/ Stanovení povrchové energie

Hydrofilita, resp. hydrofobicita polymerních filmů zásadně ovlivňuje následné aplikační možnosti, případné navázání různých aktivních látek apod. Tyto vlastnosti lze sledovat pomocí měření kontaktního úhlu, který svírá vektor povrchového napětí kapalně fáze s rozhraním. Za hraniční hodnotu smáčení je považován úhel 90° . Kontaktní úhel θ může být vyjádřen z Youngovy rovnice jako:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (2)$$

($\cos \theta$ – kontaktní úhel, γ_{SG} – povrchové napětí na rozhraní pevná látka/plyn [mN/m], γ_{SL} – povrchové napětí na rozhraní pevná látka/kapaliny [mN/m]. γ_{LG} – povrchové napětí na rozhraní kapalina/plyn [mN/m]) [72].

Hodnoty kontaktních úhlů naměřené pro vzorky PLA připravené o různých výkonech plazmové depozice jsou shrnuty v Tabulce 4. Je zřejmé, že s rostoucím výkonem radiofrekvenčního generátoru docházelo k růstu kontaktního úhlu pro vodu a poklesu smáčivosti. Naměřené kontaktní úhly pro vodu se pohybovaly v rozmezí od 53 do 59° v závislosti na podmínkách plazmové depozice. Tyto výsledky jsou v souladu s měřením FTIR, které prokázalo vyšší přítomnost méně polárních skupin $-CH$ v důsledku plazmové depozice. Dochází tedy k hydrofobizaci povrchu. Tento fakt dokládá i Obr. 27, na němž jsou zobrazeny fotky kapek vody nanesených na povrchy vzorků upravených pomocí různých výkonů.

Tabulka 4 Naměřené hodnoty kontaktních úhlů pro různé typy PLA připravené pomocí plazmochemické depozice o výkonu 0, 5 a 20 W (V destilovaná voda, E etylenglykol, DI diiodometan)

Vzorek	θ_V [°]	θ_E [°]	θ_{DI} [°]
PLA_0W	53,5	33,7	43,5
PLA_5W	55,1	21,2	40,5
PLA_20W	59,5	31,6	31,7



Obrázek 27 Přisedlá kapka vody na deponované vrstvě PLA (PECVD) pro výkon 0; 5 a 20 W.

Podobný trend byl zaznamenán ve studii, kde byl sledován vliv studené plazmy na fyzikálně-chemické a biodegradabilní vlastnosti PLA filmů. Kontaktní úhel u modifikovaných vzorků vzrostl ze 74 to 88°, což mohlo být způsobeno morfologickými změnami (zvýšením drsnosti povrchu), které vedly k nárůstu hydrofobicity [73].

V Tabulce 4 jsou shrnuty hodnoty povrchových energií počítané na základě acid-base modelu, a to pro tři kapaliny (voda, diiodometan, etylenglykol). Celkovou povrchovou energii – γ^{TOTAL} lze rozdělit na dvě složky, disperzní γ^{LW} a polární γ^{AB} (Rovnice 3). Pro polární složku pak na základě teorie Acid base platí rovnice 4, kde γ^+ je akceptorová a γ^- je donorová část.

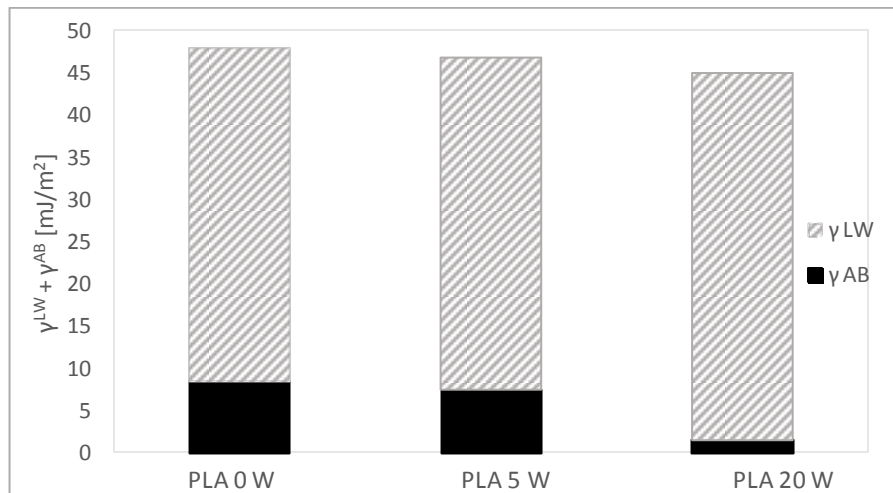
$$\gamma^{TOTAL} = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad (3)$$

$$\gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma^+\gamma^-} \quad (4)$$

Z tabulky je zřejmé, že složka γ^{AB} klesá s rostoucí s rostoucím výkonem plazmatu, a to o více jak 80 % při srovnání vzorků připravených při výkonu 0 a 20 W. Tento jev opět potvrzuje přítomnost hydrofobnějších skupin na povrchu deponovaného vzorku. Zároveň dochází k poklesu celkové povrchové energie γ^{TOTAL} .

Tabulka 5 Hodnoty povrchové energie pro různé typy PLA připravené pomocí plazmochemické depozice o výkonu 0, 5 a 20 W.

Vzorek	γ^{total} [mJ/m ²]	γ^{LW} [mJ/m ²]	γ^{AB} [mJ/m ²]
PLA_0W	48,3	39,7	8,5
PLA_5W	46,9	39,4	7,6
PLA_20W	45,1	43,5	1,6

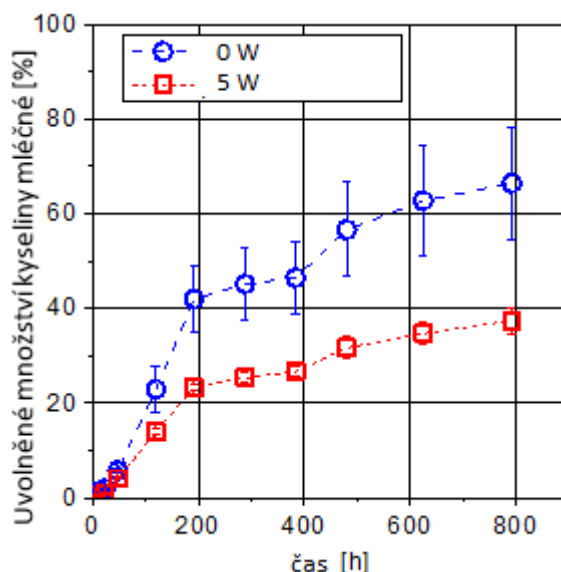


Obrázek 28 Vyhodnocení povrchové energie pro vzorky deponované o výkonu RF generátoru 0, 5 a 20 W.

7.4 Hydrolýza kyseliny mléčné

Za abiotických podmínek většina biodegradabilních polymerů podléhá pasivní hydrolýze, kterou lze zařadit do chemického způsobu degradace [74]. Během tohoto procesu dochází k řadě fyzikálních a chemických změn polymeru, jako například ke štěpení delších řetězců na oligomery a monomery, což je spojeno se ztrátou mechanických vlastností [75]. V případě polyesterů dochází běžně k hydrolýze esterových vazeb, což je důsledek difúze molekul vody do neorganizovaných amorfních částí struktury [76,77].

Hydrolýza plazmového polymeru byla monitorována prostřednictvím stanovení uvolněné kyseliny mléčné pomocí kapalinové chromatografie s hmotnostní detekcí. Rychlost degradace PLA závisí na mnoha faktorech, jako je zejména struktura molekuly, podíl krystalické fáze a molekulová hmotnost. Degradace u polylaktidů probíhá díky homogenní erozi tzv. objemové erozi, která se děje v celém objemu polymeru. Polylaktidy ztrácí svoji hmotnost rychleji, vznikají trhliny a poté se zcela rozpadají. Díky této vlastnosti nacházejí polylaktidy velké uplatnění ve farmaceutickém, či medicínském průmyslu, kde biodegradabilita a rychlost biodegradace hrají významnou roli při výběru materiálů [20].



Obrázek 29 Graf závislosti uvolněného množství kyseliny mléčné na čase.

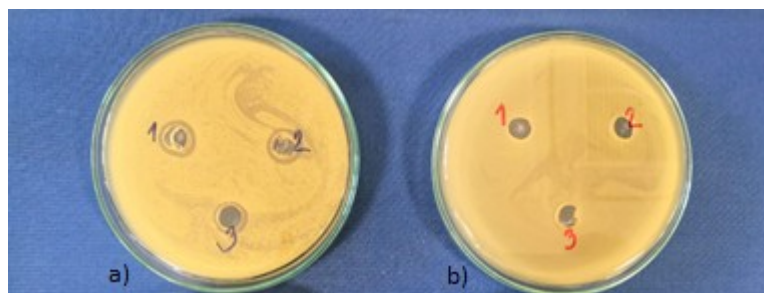
Na Obr. 29 je srovnání hodnot získaných pro vzorek připravený s výkonem 0 a 5 W. Největší rychlost uvolňování kyseliny mléčné byla zaznamenána během prvních 200 hodin, pak došlo k poklesu směrnice a zpomalení průběhu uvolňování. Z průběhu křivek je také patrné, že k rychlejšímu uvolňování kyseliny mléčné docházelo u vzorků, které byly vyrobeny bez přítomnosti plazmatu. Naopak v případě vrstvy PLA deponované při 5 W lze předpokládat vyšší stupeň zesíťování, které zvyšují nerozpustnost řetězce, a tím částečně zabraňují uvolňování odštěpující se kyseliny mléčné do okolí.

7.5 Permeabilita aktivní látky

7.5.1 Stanovení uvolněné látky

Permeabilita vzorků byla sledována pomocí nisinu difundujícího skrze vrstvu PLA připravenou pomocí metody PECVD. Stanovení probíhalo prostřednictvím pomocné mikrobiologické metody – agar-difúzního testu. Vzorky se louhovaly v destilované vodě celkem po dobu 10 dní.

Výsledky jsou průměrem ze dvou měření. Na obr. 30 lze vidět výsledné inhibiční zóny plazmově deponovaných vzorků PLA po 1 dni luhovalí. Je patrné, že větší zóny byla prokázána u bakterie *Micrococcus luteus*, která je charakteristická vyšší citlivostí na nisin. V případě *Listerie* nebyly u tohoto vzorků viditelné žádné inhibiční zóny.

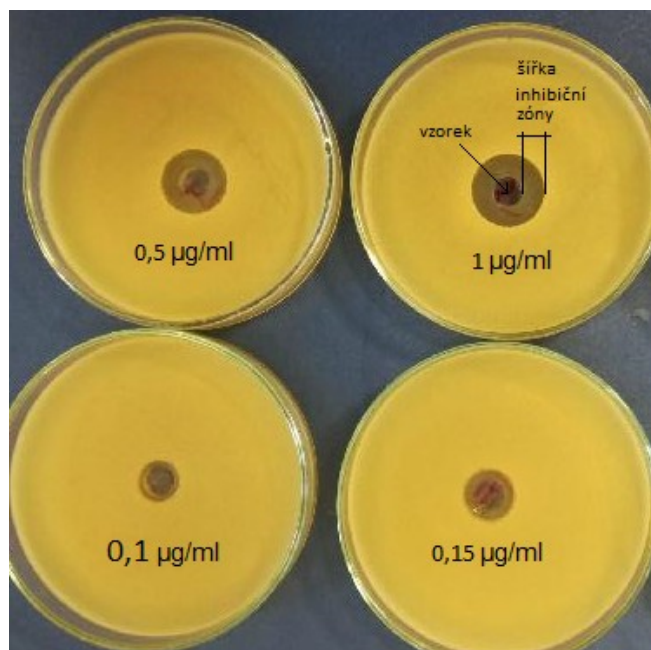


Obrázek 30 Inhibiční zóny PLA vzorků: a) vůči bakterii *Micrococcus luteus*, b) vůči bakterii *Listeria monocytogenes* po 1 dni luhování.

Výsledky v Tabulce 6 ukazují naměřené inhibiční zóny, jejichž velikost se pohybovala v rozmezí pouze 0,5 až 2 mm. Dokonce ani po delším čase odběru nebyl zaznamenán zásadní nárůst inhibiční zóny, a tedy ani uvolněného nisinu do prostředí, to mohlo být způsobeno tloušťkou vrstvy. Stejně tak mezi různými výkony používanými pro přípravu vzorků nelze sledovat žádný diskutovatelný trend. Je třeba si uvědomit, že uvedená mikrobiologická metody slouží pouze pro kvalitativní zhodnocení přítomného nisinu. Přesto byla proveden experiment pro alespoň částečný odhad koncentrace aktivní látky, pomocí otestování roztoků o přesných koncentracích 0,1; 0,15; 0,5; 1; 2 a 10 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ a stanovení jejich inhibičních zón (Obr. 31). Na základě toho stanovení lze konstatovat, že uvedené inhibiční zóny odpovídaly koncentraci nisinu nacházející se těsně na dolní hranici koncentrací, a to v rozsahu cca 0,05 až 0,1 $\mu\text{g}/\text{ml}$.

Tabulka 6 Inhibiční zóny PLA vzorků louhovaných v destilované vodě (časy odběrů $t_1=24$ hodin, $t_2=48$ hodin, $t_3=240$ hodin).

Vzorek	šířka inhibiční zóny [mm] v čase t_1	šířka inhibiční zóny [mm] v čase t_2	šířka inhibiční zóny [mm] v čase t_3
PLA 0W	0,5	1,5	0,5
PLA 5W	0,5	1	2
PLA 20W	2	1	0



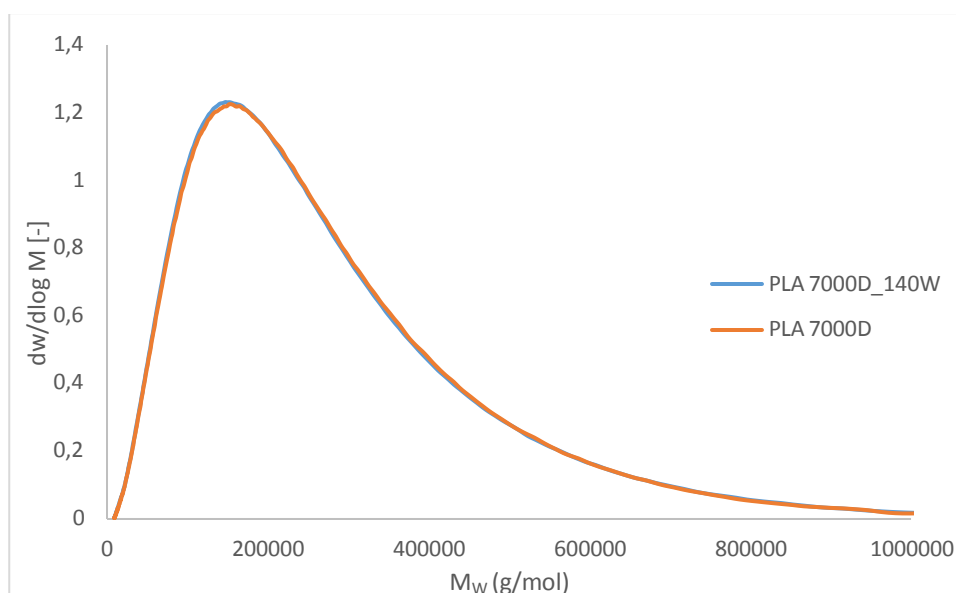
Obrázek 31 Inhibiční zóny kalibračních roztoků nisinu o různých koncentracích.

V rámci práce bylo u vybraných vzorků využito srovnávací analýzy LC-MS. Bylo zjištěno, že vzorek PLA připravený při výkonu 5 W obsahoval po dvou hodinách 179 ng/ml nisinu a po 48 hodinách 132 ng/ml nisinu. Zdá se, že vyšší obsah matrice měl vliv na ionizaci vzorku, což mohlo způsobit snížení odezvy aktivní látky. Lze ale říci, že toto množství je řádově srovnatelné s hodnotami získanými mikrobiologickým stanovením. Je ovšem zřejmé, že dané problematice bude muset být věnována pozornost v rámci další práce, za účelem ověření podmínek uvolňování aktivní látky v delším časovém intervalu, kdy lze předpokládat nárůst koncentrace.

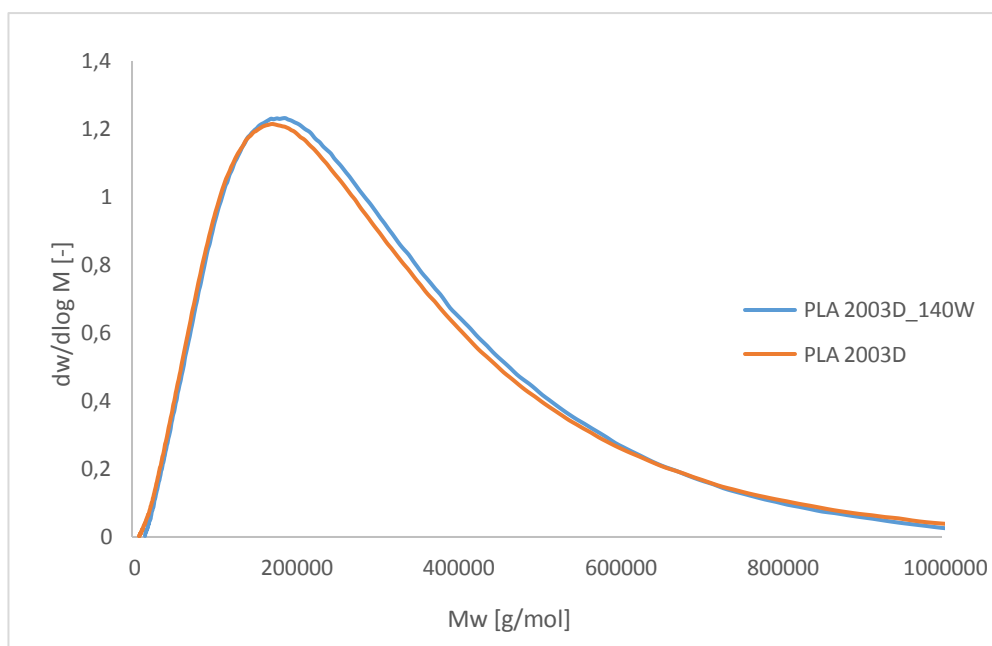
8 VÝSLEDKY A DISKUZE (METODA MAGNETRONOVÉHO NAPRAŠOVÁNÍ)

8.1 Gelová permeační chromatografie

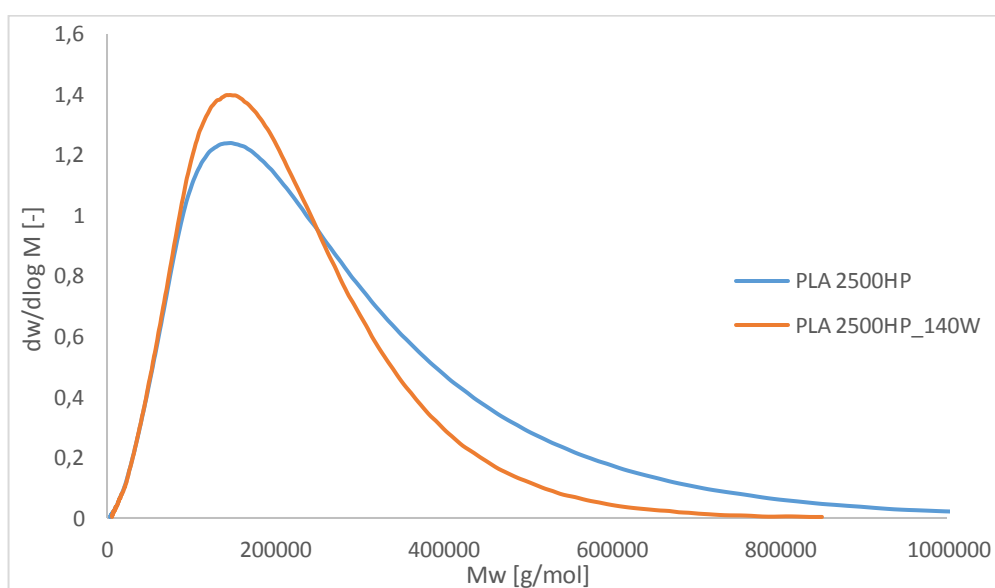
Z výsledků gelové permeační chromatografie vyplynulo, že nedošlo k zásadním změnám molekulových hmotností námi testovaných PLA polymerů v důsledku úpravy magnetronovým naprašováním. Pouze v případě vzorku PLA 2500HP došlo vlivem modifikace k zúžení distribuce M_w (Obr.32–34), což je patrné i z výsledků uvedených v Tabulce 7.



Obrázek 32 Distribuce molekulových hmotností PLA 7000D před a po depozici.



Obrázek 33 Distribuce molekulových hmotností PLA 2003D před a po depozici.



Obrázek 34 Distribuce molekulových hmotností PLA 2500HP před a po depozici.

Tabulka 7 GPC analýza PLA vzorků před a po depozici.

Typ PLA	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	PDI [-]
PLA 7000D	46 400	113 200	2,44
PLA_7000D_140W	50 600	121 900	2,41
PLA_2003D	56 700	141 800	2,5
PLA_2003D_140W	43 700	134 700	3,08
PLA2500HP	36 600	93 700	2,56
PLA2500HP_140W	34 300	81 800	2,39

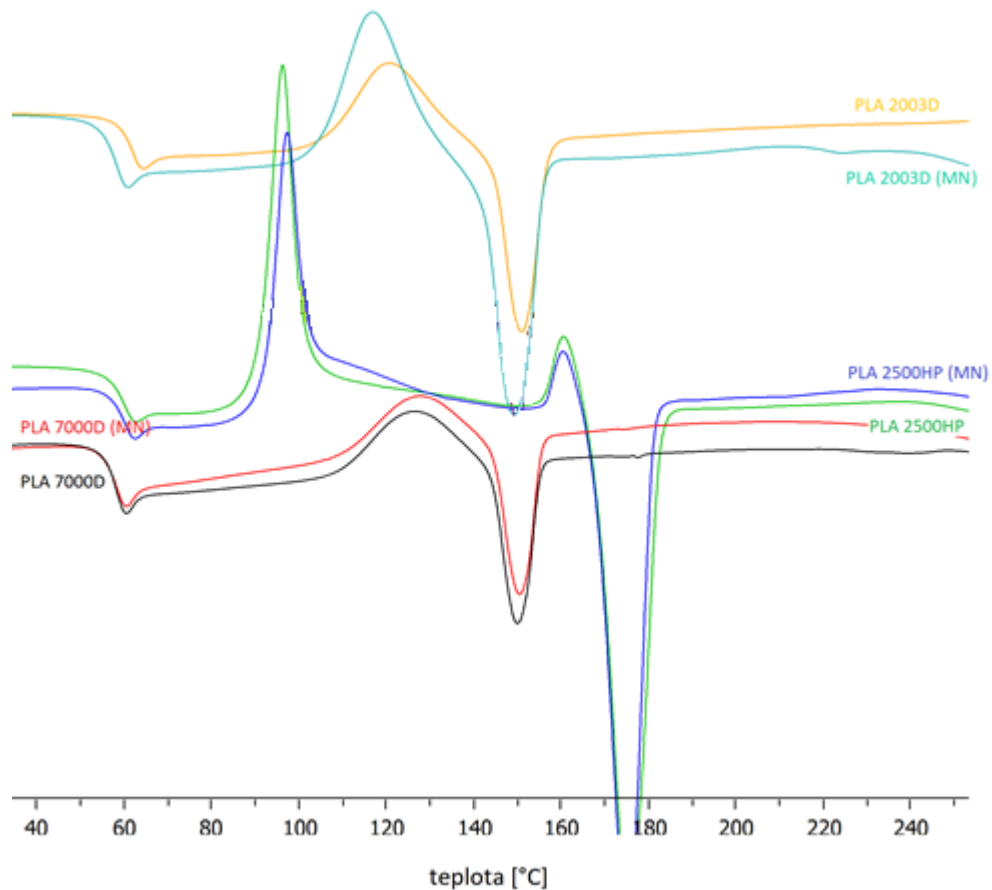
(Mw – hmotnostně střední molekulová hmotnost, Mn – početně střední molekulová hmotnost, PDI – index polydisperzity)

8.2 DSC

Teplotní chování PLA před a po magnetronovém naprašování a jejich termické vlastnosti byly studovány pomocí metody DSC. Je známo, že PLA se může vyskytovat v amorfním nebo semi-krytalickém stavu, což záleží na stereochemickém uspořádání a tepelné historii. Obecně s rostoucím podílem D-laktidu dochází k poklesu teploty tání, teploty skelného přechodu i krystalinity [78]. Teplota tání se u PLA polymeru běžně pohybuje v rozmezí 173–178 °C, teplota skelného přechodu pak v rozsahu 60–65 °C [79 – 81]. Jak je patrné z Tabulky 8, vlivem magnetronového naprašování docházelo k nepatrným změnám teplot T_g a T_m , v závislosti na použitém komerčním typu PLA. V případě vzorků PLA 2003D a PLA 2500HP docházelo k poklesu, zatímco u PLA 7000D teplota skelného přechodu i teplota tání mírně vzrostly. Nejvyšší T_g , tedy teploty, kdy materiál přechází z amorfního pevného stavu (sklovitý stav) do viskóznějšího (kaučukovitý) stavu, byla monitorována u vzorku PLA 2500HP před depozicí. Tento fakt lze to přisuzovat menšímu množství zapletenin v dané struktuře [82].

Tabulka 8 Naměřené hodnoty teploty skelného přechodu T_g a teploty tání T_m .

Vzorek	T_g [°C]	T_m [°C]
PLA 2003D	63,8	150,8
PLA 2003D_140W	60,4	149
PLA 7000D	60,1	149,8
PLA 7000D_140W	60,5	151,1
PLA 2500HP	67,3	178,8
PLA 2500HP_140W	61,9	175,1



Obrázek 35 DSC křivky vzorků PLA před a po depozici.

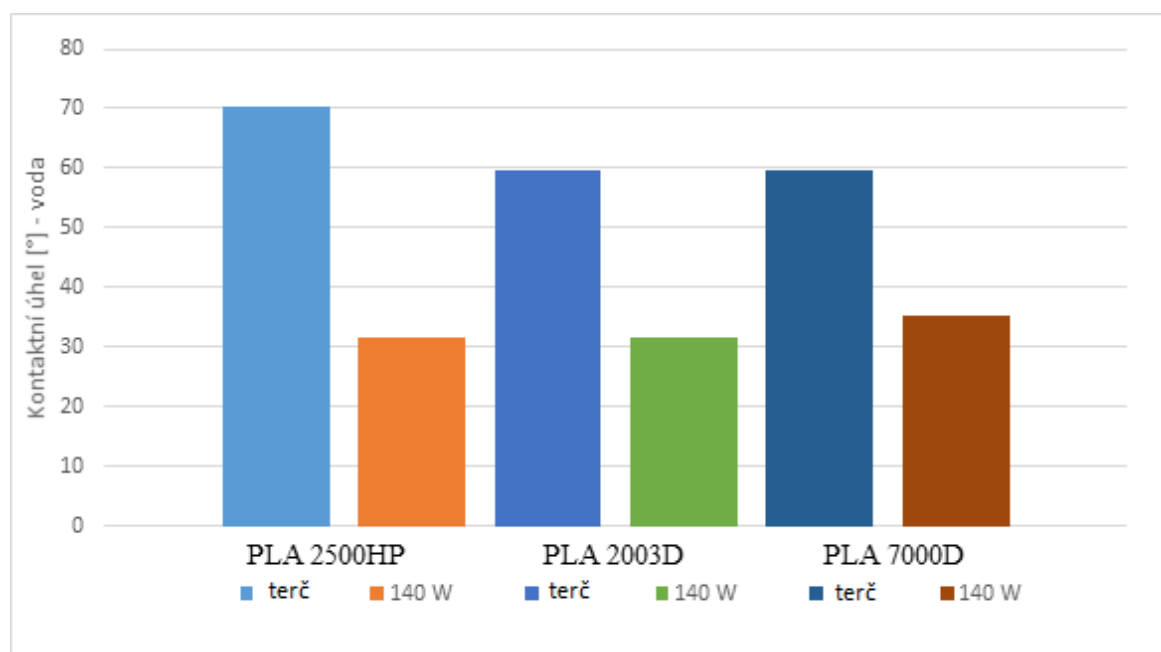
Na obr. 35 lze vidět srovnání DSC křivek všech tří komerčních PLA vzorků, a to před i po depozici pomocí magnetronového naprašování. První pík na křivkách představují teploty skelného přechodu charakterizující fázový přechod II. řádu. Magnetronové naprašování výrazně nezměnilo termické vlastnosti PLA. Druhý výrazný pík charakterizuje teplotu tání, kterou doprovází endotermní reakce, kdy je teplo spotřebováváno daným polymerem. V tomto bodě dochází ke štěpení polymerních makromolekul. V případě komerčních typů PLA bylo zjištěno, že neobsahují žádná plniva a jsou tvořeny pouze jedním typem laktidu (nejedná se o kopolymery), to by bylo oblastí tání v DSC křivce znázorněno pomocí dvou píků [83].

8.3 Měření kontaktního úhlu smáčení/ Stanovení povrchové energie

Výsledky měření kontaktního úhlu a povrchové energie jsou shrnuty v Tabulce 9, 10 a na Obr. 36. Je zřejmé, že na rozdíl od předchozí sady vzorků, připravené pomocí metody PECVD, zde dochází k poklesu kontaktního úhlu s vyšším výkonem depozice. Největší pokles byl zaznamenán u komerčního vzorku PLA2500HP, a to ze 70 na 32°, což činí rozdíl 55 %. U zbylých vzorků (PLA 2003D a PLA 7000D) byl monitorován kontaktní úhel od 60° (před depozicí) a od cca 32 do 35° (připravených při 140 W). Ve všech případech tedy došlo k nárůstu smáčivosti testovaných povrchů.

Tabulka 9 Hodnoty kontaktních úhlů PLA vzorků (V destilovaná voda, E etylenglykol, DI diiodometan).

Vzorek	θ_V [°]	θ_E [°]	θ_{DI} [°]
PLA 2500HP	70,4	58,3	35,9
PLA 2500HP_140W	31,6	35,8	45,1
PLA_2003D	59,6	45,48	36,4
PLA_2003D_140W	31,6	50,6	41,4
PLA_7000D	59,5	31,1	33,4
PLA_7000D_140W	35,4	16,7	38,4



Obrázek 36 Kontaktní úhly vzorků PLA naměřených pro vodu.

Následující Tabulka 10 shrnuje hodnoty povrchových energií a lze vidět, že celková energie má s vyšším výkonem rostoucí trend, stejně jako složka γ^{AB} , což by svědčilo o nárůstu polárních skupin v důsledku magnetronového naprašování. V důsledku zvýšení hydrofility lze předpokládat lepší adhezi aktivních látek na povrch. Podobných výsledků bylo dosaženo v práci studie vlivu plazmové úpravy a síťování na fyzikální a antimikrobiální vlastnosti PVA filmů s vrstvou nisinu, kde byly studovány plazmové polymery na bázi polyvinyl alkoholu jako potenciálního nosiče aktivních látek [84].

Tabulka 10 Hodnoty povrchové energie PLA vzorků.

Vzorek	γ^{total} [mJ/m ²]	γ^{LW} [mJ/m ²]	γ^{AB} [mJ/m ²]
PLA 2500HP	41,8	33,1	8,7
PLA 2500HP_140W	53,3	41,6	11,6
PLA_2003D	41,3	38,9	2,3
PLA_2003D_140W	42,8	41,3	1,5
PLA_7000D	41,5	40,4	1,1
PLA_7000D_140W	49,8	48,4	1,4

8.4 Permeabilita aktivní látky

Permeabilita aktivní látky byla charakterizována pomocí agar-difúzní metody a HPLC-UV.

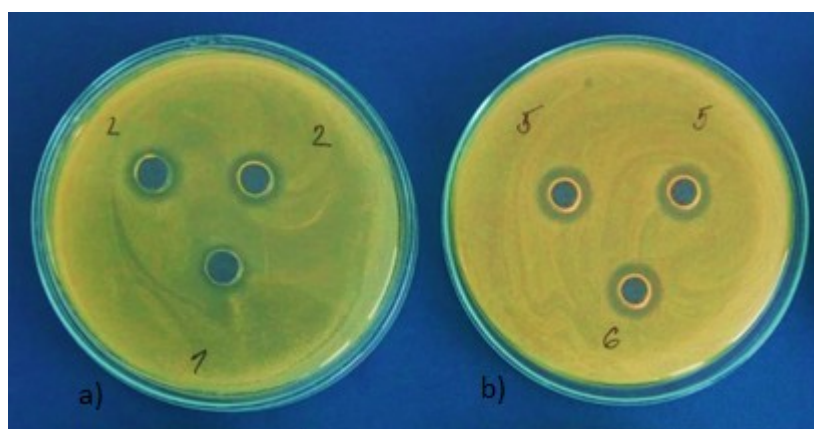
Mikrobiologické stanovení aktivní látky probíhalo dle postupu v kapitole 6.3.5.3. Vzorky byly louhovány při laboratorní teplotě po dobu celkem 72 dní v 10 ml destilované vody.

V následující Tabulce 11 lze vidět, že u většiny vzorků došlo vlivem magnetronového naprašování k nárůstu velikosti inhibiční zóny, s výjimkou vzorku PLA 2500HP, kdy bylo dosaženo srovnatelných výsledků u vzorků připraveného před depozicí a po depozici s výkonem 140 W.

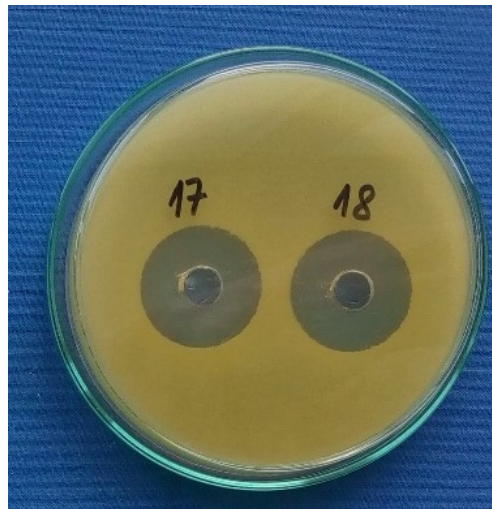
Tabulka 11 Inhibiční zóny PLA vzorků louhovaných v destilované vodě (časy odběrů $t_1=2$ hodin, $t_2=8$ hodin, $t_3=72$ hodin).

Vzorek	šířka inhibiční zóny [mm] v čase t_1	šířka inhibiční zóny [mm] v čase t_2	šířka inhibiční zóny [mm] v čase t_3
PLA 2003D	7	8	9
PLA 2003D_140W	10	10	9
PLA 7000D	4	3	2
PLA 7000D_140W	7	5	3
PLA 2500HP	5	5	1
PLA 2500HP_140W	5	4	1

Na Obr. 37 a 38 jsou pak viditelné inhibiční zóny vzorků PLA 7000D a PLA 2500HP vzorků před magnetronovým naprašováním a PLA 2003D po 2 a 8 hodinách luhoání, jako výsledek agar-difúzního testu.



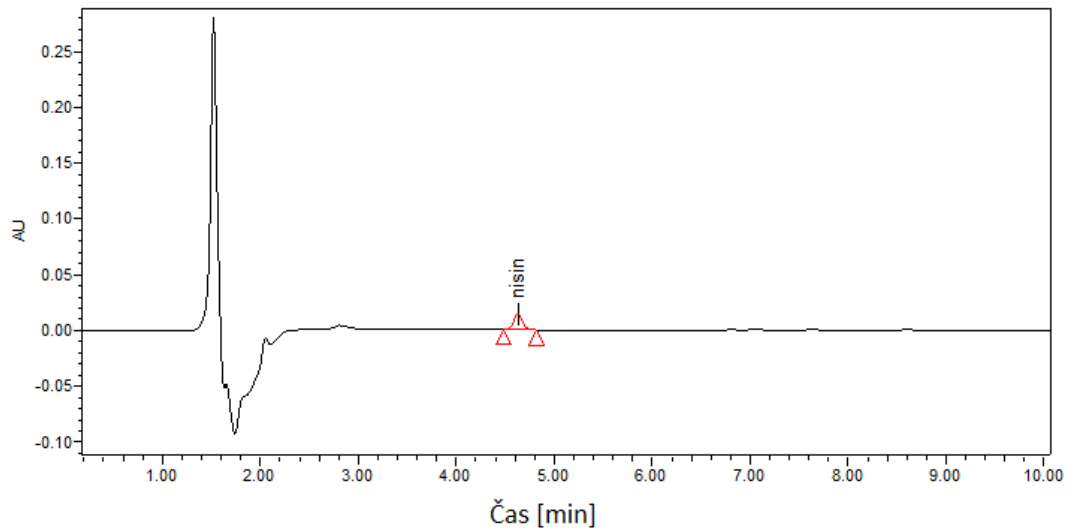
Obrázek 37 Inhibiční zóny a) PLA 7000D (1 – po 2 hod; 2 – po 8 hod luhoání) a b) PLA 2500HP (6 – po 2 hod; 5 – po 8 hod luhoání) vzorků před magnetronovým naprašováním.



Obrázek 38 Inhibiční zóny a) PLA 2003D_140W – 2 hodiny luhování (označení 17) a PLA 2003D_140 W – 8 hodin luhování (označení 18).

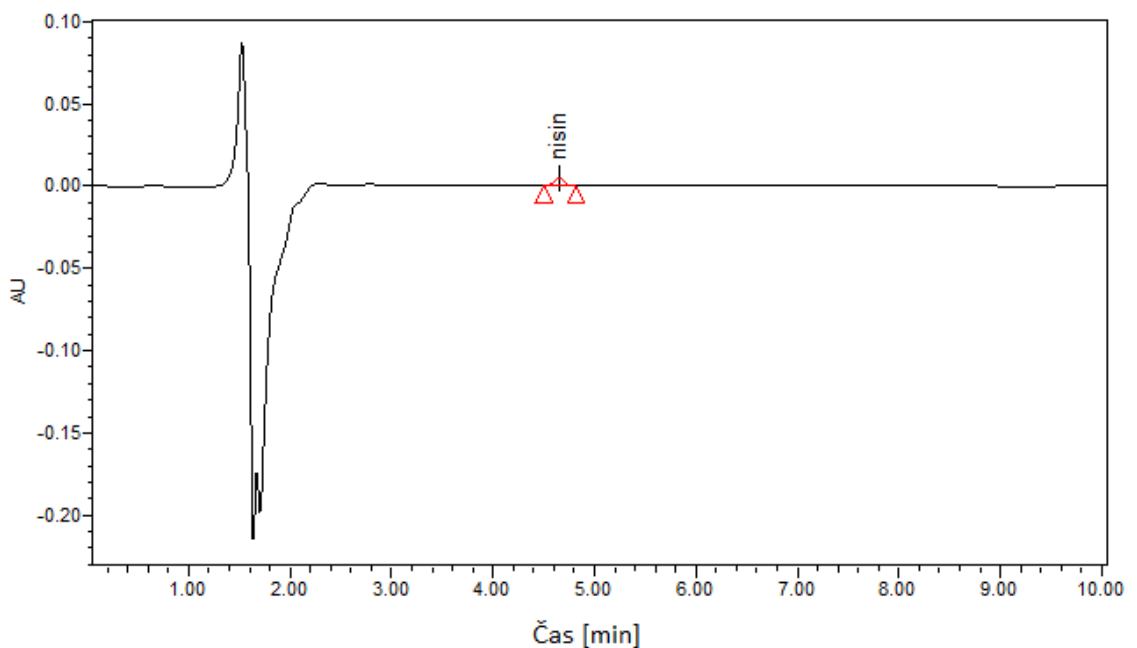
Na základě získaných výsledků lze tedy konstatovat, že podmínky depozice ovlivňují množství aktivní látky uvolněné do prostředí. Zvýšení množství u vzorků připravených při 140 W by mohlo být způsobeno větším množstvím oligomerních fragmentů, které pomáhají difúzi aktivní látky.

Pro doplnění studie uvolňování aktivní látky byla provedena metoda vysokoúčinné kapalinové chromatografie s UV detekcí. Pro detekci byla využita metoda kalibrační křivky. Na Obr. 39 lze vidět výsledek detekce nisinu v roztoku o známé koncentraci 0,1 mg/ml.



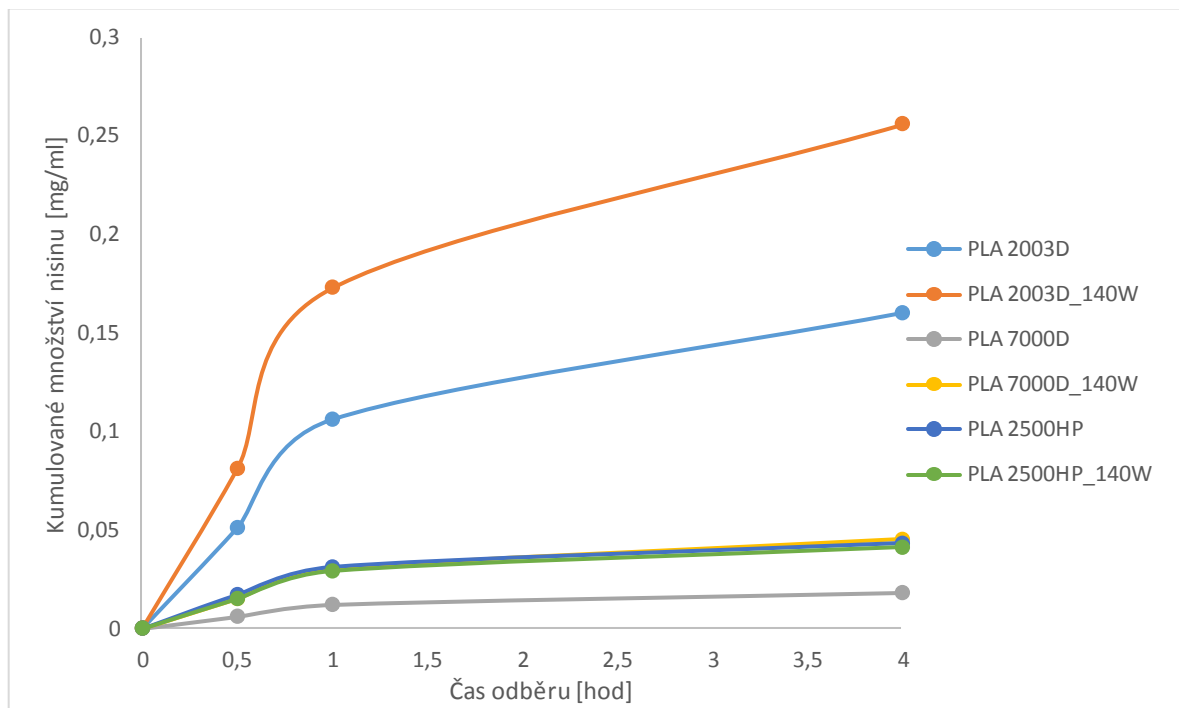
Obrázek 39 Detekce nisinu pro kalibrační roztok o koncentraci 0,1 mg/ml nisinu metodou HPLC-UV.

Vzorky PLA byly luhovány v 10 ml destilované vody a v definovaných časových intervalech ($t_0=0,5$ hod, $t_1=1$ hod a $t_2=4$ hod) byly odebrány alikvotní podíly (0,5 ml) vzorku. Chromatogram vybraného vzorku, konkrétně PLA 7000D, kde byl detekován nisin po 0,5 hod luhování, je zobrazen na Obr. 40.



Obrázek 40 Detekce nisinu pro vzorek PLA 7000D před magnetronovým naprašováním po 0,5 hod luhování.

Kumulativní koncentrace nisinu změřené metodou HPLC jsou znázorněny na Obr. 41, z něž je patrné, že již na počátku experimentu bylo zaznamenáno postupné uvolňování aktivní látky do prostředí. Koncentrace se v tomto případě pohybovaly v rozmezí od 6 do cca 80 $\mu\text{g/ml}$, přičemž vzorky modifikované magnetronovým naprašováním vykazovaly vyšší permeabilitu nisinu, s výjimkou PLA 2500HP, kde bylo uvolněné množství srovnatelné před a po depozici. Tento fakt byl potvrzen i mikrobiologickou metodou pomocí odečtu inhibičních zón. V případě vzorku PLA 7000D činí rozdíl uvolněného nisinu 60 % při srovnání původního a modifikovaného vzorku. Během sledované doby docházelo k pozvolnému nárůstu uvolněného nisinu. Maximální koncentrace po 4 hodinách dosahovala nejvyšší hodnoty u vzorku PLA 2300D připraveného při 140 W (0,26 mg/ml). Nejnižší uvolněné množství (0,018 mg/ml) bylo monitorováno u nemodifikovaného vzorku 7000D.



Obrázek 41 Koncentrace nisinu uvolněného ze vzorků PLA stanovené metodou HPLC-UV.

Opět se tedy potvrdilo, že podmínky depozice mají vliv na navázání aktivní látky a její následné uvolňování. Také lze konstatovat, že PVA může sloužit jako vhodný nosič nisinu. Tento polymer byl využit i v jiných studiích, které se zabývaly vlivem jeho zesíťování na fyzikálně-chemické, morfologické, mechanické a povrchové vlastnosti [85,86].

ZÁVĚR

Předložená diplomová práce se zabývala přípravou a charakterizací plazmově upravených polymerů na bázi polylaktidu s ohledem na výsledné fyzikálně-chemické vlastnosti a také možnosti navázání aktivní látky nisinu. Na základě získaných výsledků lze shrnout následující závěry:

- Vzorčky připravené pomocí plazmochemické depozice PECVD

Analýza FTIR prokázala obecně dobré zachování původní struktury a charakteristických PLA vazeb. Pouze při výkonu RF generátoru 5 W byly sledovány mírné změny v podobě rozšíření absorpčních píků, což by mohl být důsledek fragmentace původního polymeru.

Vliv plazmové depozice na Mw a polydisperzitu vzorků byl sledován pomocí GPC. Lze konstatovat, že původní prekurzor vykazoval relativně úzkou distribuci, zatímco vlivem plazmové depozice se distribuce molekulových hmotností, a tedy i stupeň polydisperzity zvýšil. Mohlo tedy dojít k repolymeraci a zesíťování radikálů z řetězců uvolněných během tepelné degradace zdrojového polymeru.

Z měření povrchových vlastností vyplývá, že PLA připravený bez výkonu RF generátoru měl nejvyšší smáčivost, kontaktní úhel dosahoval hodnoty $53,5^\circ$ pro vodu. S výkonem RF generátoru smáčivost klesala a kontaktní úhel se zvýšil na hodnotu $59,5^\circ$ u vzorků připravených při 20 W což mohlo být způsobeno morfologickými změnami (zvýšením drsnosti povrchu), které vedly k nárůstu hydrofobicity. Tento fakt byl v souladu s měření FTIR, které prokázalo snížení obsahu polárních skupin na povrchu.

Test hydrolytické stability PLA, monitorované pomocí kapalinové chromatografie s UV detekcí, prokázal největší rychlost uvolňování kyseliny mléčné během prvních 200 hodin, po této době došlo ke zpomalení průběhu uvolňování. Obecně lze potvrdit, že k rychlejšímu uvolňování kyseliny mléčné docházelo u vzorků, které byly vyrobeny bez přítomnosti plazmatu na rozdíl od vrstvy PLA deponované při 5 W, kdy lze předpokládat vyšší stupeň zesíťování a tedy i snížení rozpustnosti řetězců.

Permeabilita deponovaných vrstev byla testována pomocí kvalitativní metody mikrobiologického stanovení a také prostřednictvím detekce nisinu metodou LCMS. Obě metody vedly ke zjištění, že uvolněné množství nisinu je v prvních hodinách poměrně nízké.

- Vzorčky připravené pomocí magnetronového naprašování

Z výsledků gelové permeační chromatografie vyplynulo, že v důsledku úpravy magnetronovým naprašováním nedošlo k zásadním změnám molekulových hmotností námi testovaných PLA polymerů.

Na základě měření smáčivosti lze konstatovat, že lisované terče z komerčních PLA vykazovaly vyšší stupeň hydrofobicity, kdy hodnoty kontaktních úhlů pro vodu dosahovaly hodnot kolem 60–70°. Vlivem depozice magnetronovým naprašováním docházelo ke snížení kontaktních úhlů, tedy k nárůstu smáčivosti povrchu (hodnoty byly v rozsahu 31–35°). Vzhledem k tomu, že měření bylo provedeno po téměř dvou měsících skladování, lze potvrdit, že metoda magnetronového naprašování zajistí uchování optimálních povrchových vlastností vrstev pro adhezi aktivních látek, a to po delší dobu.

Na základě získaných výsledků z mikrobiologického stanovení lze konstatovat, že podmínky depozice ovlivňují množství aktivní látky uvolněné do prostředí. Vlivem procesu naprašování došlo ve většině případů ke zvýšení koncentrace nisinu. Závěrem lze shrnout, že v rámci diplomové práce byly prostřednictvím plazmové polymerace připraveny tenké vrstvy na bázi biodegradabilního polymeru PLA, které by mohly být potenciálně využity jako nosné systémy pro řízené uvolňování aktivních látek s regulovatelnou degradabilitou.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] KYRIKOU I., et al.: Biodegradation of agricultural plastic films: A critical review, *Journal Polymer Environmental Springer*, 15: s. 125-150, 2007
- [2] RUDNIK E.: *Compostable polymer materials*. 1.vyd. Elsevier, Oxford, ISBN 978-0-08-045371-2, 211 s., 2008
- [3] SHAH A., et al.: *Biological degradation of plastics: A comprehensive review*. *Biotechnology Advances*, 3.vyd. Elsevier, Oxford, s. 246-265, 2007
- [4] PEPPAS N.A., et al.: *Biopolymers I.*, Berlin: Springer – Verlag, 272 s., 1993
- [5] BUSINESS MEDIA CZ, s.r.o.: *Jak využít plasty po skončení jejich životnosti*, Business media: Technický týdeník č. 17, ISSN 0040-1064, 2010
- [6] NEZVAL J.: *Vývoj světové spotřeby PET materiálu* [online] [cit. 2019-24-03]. Dostupné z www: http://petrecycling.cz/rec-05_vyvoj.htm
- [7] LENDLEIN A., et al.: *Handbook of biodegradable polymers: Isolation, synthesis, characterization and applications*, Weinheim: John Wiley & Sons, ISBN 978-3-527-32441-5, 2011
- [8] HA C. S., et al.: *Surface chemistry of biodegradable polymers for drug delivery systems.*, *Chemical Reviews*, 11, s. 4205–4232, 2005
- [9] BLACKBUR R. S., et al.: *Biodegradable and sustainable fibres*, 464 s., ISBN 1 85573916, 2005
- [10] VAN de VELDE K. et al.: *Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications*, 4. vyd. *Polymer Test* 21, s. 433–442, 2002
- [11] SHIVAM P.: *Recent developments on biodegradable polymers and their future trends*, 4. vyd. *Journal of Science & Engineering* 1, s. 17-26, ISSN 2322-0015, 2016
- [12] RUOILLY A., et al.: *Agro-materials: a bibliographic review*, *Journal of Macromolecular Science Part C*, 4. vyd. *Polymer Rev C42*, s. 441–479, 2002
- [13] SIN L. T., et al.: *PLA biopolymer technology and applications*, 1. vyd. Amsterdam Elsevier/William Andrew, *Plastics design library*, ISBN 978-1-4377-4459-0, 2012
- [14] KRICHELDORF H. R., et al.: *Handbook of polymer synthesis*, 2. vyd. New York: Marcel Dekker, ISBN 9781420030594, 2005

- [15] World of corn [online] [cit. 2019-01-04]. Dostupné z [www: http://worldofcorn.com/#world-corn-production](http://worldofcorn.com/#world-corn-production)
- [16] NODA M., et al.: Thermal catalytic depolymerization of poly(L-lactic acid) oligomer into LL-lactide: Effects of Al, Ti, Zn and Zr compounds as catalysts, *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, s. 467-471, ISSN:0009-2363, 1999
- [17] TUOMINEN J.: Chain linked lactic acid polymers: Polymerization and biodegradation studies, Helsinki University of Technology, 54 s., 2003, [online] [cit. 2019-01-03]. Dostupné z [www: http://lib.tkk.fi/Diss/2003/isbn951226403X/isbn951226403X.pdf](http://lib.tkk.fi/Diss/2003/isbn951226403X/isbn951226403X.pdf)
- [18] Příprava polymerních směsí s kontrolovanou dobou životnosti a testování jejich biorozložitelnosti, [online] [cit. 2019-11-03]. Dostupné z [www: http://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/31995/seid1_2015_dp.pdf?sequence=1&isAllowed=y](http://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/31995/seid1_2015_dp.pdf?sequence=1&isAllowed=y)
- [19] INKINEN S., et al.: From lactic acid to poly(lactic acid) (PLA): Characterization and analysis of PLA and its precursors, *Biomacromolecules*, s. 523-532. ISSN 1525-7797, 2011
- [20] REN J.: Biodegradable poly(lactic acid) synthesis, modification, processing and applications, Tsinghua University Press, ISBN 978-3-642-17596-1, 2010
- [21] DOMB A., et al.: Handbook of biodegradable polymers, Amsterdam: OPA, ISBN 9057021536, 1997
- [22] HAMAD K., et al.: Polylactic acid blends: The future of green, light and tough, *Progress in polymer science*, Elsevier, s. 83-127, 2018
- [23] WOLF O., et al.: Techno-economic feasibility of largescale production of bio based polymers in Europe, Technical Report EUR 22103 EN, ISBN 92-79- 01230-4, 2005
- [24] OBRUČA S.: Bioplasty – materiál budoucnosti II, 2007, [online] [cit. 2019-11-04]. Dostupné z [www: http://inovace.cz/novinky/680-bioplasty-materialbudoucnosti-ii](http://inovace.cz/novinky/680-bioplasty-materialbudoucnosti-ii)
- [25] RAZA Z. A.: Polyhydroxyalkanoates: Characteristics, production, recent developments and applications, *International Biodeterioration & Biodegradation*, Elsevier 128, s. 45-56, 2018
- [26] SHEN L.: Product overview and market projection of emerging bio-based plastics, Universiteit Utrecht, 249 s., 2009

- [27] GU J. D.: Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances, *International biodeterioration and biodegradation*, Elsevier 52, s. 69-91, 2003
- [28] AVÉROUS L. et al.: *Environmental silicate nano-biocomposites*, London: Springer, ISBN 978-1-4471-4108-2, 2012
- [29] SMITH R.: *Biodegradable polymers for industrial applications*, Boca Raton: CRC Press, ISBN 0-8493-3466-7, 2005
- [30] KOPCILOVA M., et al.: Biodegradability and mechanical properties of poly(vinyl alcohol)-based blend plastics prepared through extrusion method, 1. vyd. *Journal of Polymers and the Environment* 21, s. 88-94, 2013
- [31] HUSAROVA L. et al.: Use of temperature gradient gel electrophoresis for the investigation of poly(vinyl alcohol) biodegradation, *International Conference on Development, Energy, Environment, Economics - Proceedings*, s. 157-159, 2010
- [32] VACLAVKOVA T., et al.: Novel aspects of symbiotic (polyvinyl alcohol) biodegradation, 4. vyd. *Applied microbiology and biotechnology* 76, s. 911-917, 2007
- [33] MÜLLER R., et al.: Biodegradation of polyesters containing aromatic constituents, 2 vyd. *Journal of Biotechnology* 86, s. 87-95, 2011
- [34] TAN F. T., et al. Biodegradation of synthetic co-polyester by aerobic mesophilic microorganisms, 8. vyd. *Polymer Degradation and Stability* 93, s. 1479-1485, 2008
- [35] CHANDRA R.: *Biodegradable polymers*, *Progress in Polymer Science*, Elsevier, s. 1273-1335, DOI: 10.1016/S0079-6700(97)00039-7, ISSN 00796700, 1998
- [35] ELAMPARITHI A., et al.: Electrospin polycaprolactone matrices with tensile properties suitable for soft tissue engineering, *Artif Cells Nanomedicine Biotechnology*, s 1-7, 2015
- [36] AVEROUS L., et al.: Blends of thermoplastic starch and polyesteramide: processing and properties, *Journal Application of Polymer Science* 76, s. 1117-1128, 2000
- [37] UPTON B. M., et al.: Biodegradable aromatic-aliphatic poly(ester–amides) from monolignol-based ester dimers, 2018, [online] [cit. 2019-18-04]. Dostupné z www: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.7b03784>

- [39] HAMAD K., et al.: Biodegradable polymer blends and composites: An Overview, Polymer Science Series A 56, s. 812-829, DOI 10.1134/S0965545X14060054, 2014
- [40] IMRE B., et al.: Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends, European Polymer Journal, 6. vyd. Elsevier 49, s. 1215-1233, 2013
- [41] YASUDA H.: Plasma polymerization, Academic Press, 1985
- [42] BIEDERMANN H., et al.: Plasma polymerization processes, Plasma Technology, 3. vyd. Elsevier, 1992
- [43] NORIHIRO I.: Plasma Surface modification and plasma polymerization, CRC Press, ISBN 9781566763370, 1996
- [44] THIRY D., et al.: An innovative approach for micro/nano structuring plasma polymer films, Thin Solid Films, DOI 10.1016/j.tsf.2018.12.050, 2019
- [45] GERCHMAN D., et al.: Thin film deposition by plasma polymerization using d-limonene as a renewable precursor, Progress in Organic Coatings 129, s. 133-139, DOI 10.1016/j.porgcoat.2019.01.018, 2019
- [46] Příprava vzorků – magnetronové naprašování, [online] [cit. 2019-28-04]. Dostupné z www: <https://physics.mff.cuni.cz/kfpp/s4r/povrch/xps/aparatura1.html>
- [47] Surface engineering, [online] [cit. 2019-28-04]. Dostupné z www: <https://slideplayer.com/slide/13047899/>
- [48] KLOUDA P.: Moderní analytické metody, Ostrava Nakladatelství Pavel Klouda, ISBN 80-86369-07-2, 2003
- [49] COATES J.: Interpretation of infrared spectra, A Practical Approach. Wiley, Encyclopedia of Analytical Chemistry, 2000
- [50] McCLUSKEY M. D.: High-pressure IR, Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry, 3. vyd. Elsevier, s. 122-125, DOI B978-0-12-409547-2.12148-1, 2017
- [51] IBACH H.: Electron spectroscopy for surface analysis, 4. vyd. Topics in Current Physics, Springer, 1977
- [52] OHRING M.: The materials science of thin films, Academic Press, ISBN 0-12-524975-6, 2002
- [53] Chromatografie, [online] [cit. 2019-20-04]. Dostupné z www: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_07.pdf

- [54] CHURÁČEK J., et al.: Analytická separace látek. Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, s. 276.-277, ISBN 80-03-00569-8, 1990
- [55] MALVIVA R., et al.: High performance liquid chromatography: A short review, 2.vyd. Journal of Global Pharma Technology, s. 22-26, ISSN 0975-8542, 2010
- [56] Analýza metabolických markerů: stanovení inosinu, adenosinu a jejich 2'-deoxy forem, [online] [cit. 2019-02-04]. Dostupné z www: https://is.muni.cz/el/1431/podzim2013/C8102/um/HPLC_spec_metody.pdf
- [57] GILL P., et al.: Differential scanning calorimetry techniques: Applications in biology and nanoscience, Journal of biomolecular techniques, 2010
- [58] WUNDERLICH B., Thermal analysis of polymeric materials, 1. vyd. Berlin Springer Heidelberg Publisher, 894 s., ISBN 978-3-540-26360-9, 2005
- [59] STODGHILL S.: Techniques of thermal analysis, [on-line] [cit. 2019-10-03]. Dostupné z www: <http://americanpharmaceuticalreview.com>
- [60] Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC), [on-line] [cit. 2019-10-04]. Dostupné z www: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/cw12js87vLAsPwUA.pdf?redirected>
- [61] BRUNDLE C., et al.: Encyclopedia of materials characterization, Elsevier, ISBN 978-0-7506-9168-0, 1992
- [62] LOSURDO M., et al.: Spectroscopic ellipsometry and polarimetry for materials and systems analysis at the nanometer scale: state-of-the-art, potential, and perspectives, 7. vyd. Journal of Nanoparticle Research 11, s. 1521-1554, DOI 10.1007/s11051-009-9662-6, 2009
- [63] MITTAL K. L.: Contact angle, wettability and adhesion, VSP, 1993
- [64] KWOK D. Y., et al.: Contact angle measurement and contact angle interpretation, Advances in Colloid and Interface Science, 3. vyd. Elsevier 81, s. 167-249, DOI 10.1016/S0001-8686(98)00087-6, 1999
- [65] RAJT R., et al.: Unified model for contact angle hysteresis on heterogeneous and superhydrophobic surfaces, Langmuir, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, 15777–15788, DOI 10.1021/la303070s, 2012

- [66] KUMAR R., What is the difference between surface tension and surface energy?, 2015, [on-line] [cit. 2019-12-04]. Dostupné z www: <https://www.quora.com/What-is-the-difference-between-surface-tension-and-surface-energy>
- [67] Contact angle goniometry, tensiometry, [on-line] [cit. 2019-08-04]. Dostupné z www: <https://www.nanoscience.com/techniques/tensiometry/>
- [68] Technical data sheet – PLA 2003D [on-line] [cit. 2019-08-05]. Dostupné z www: https://www.natureworksllc.com/~media/Files/NatureWorks/Technical-Documents/Technical-Data-Sheets/TechnicalDataSheet_2003D_FFP-FSW_pdf.pdf?la=en
- [69] Technical data sheet – PLA 7000D [on-line] [cit. 2019-08-05]. Dostupné z www: <http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=a02e8e894a3446a6afc82d98ac32125f&ckck=1>
- [70] Technical data sheet – PLA 2500HP [on-line] [cit. 2019-08-05]. Dostupné z www: https://www.natureworksllc.com/~media/Files/NatureWorks/Technical-Documents/Technical-Data-Sheets/TechnicalDataSheet_2500HP_extrusion_pdf.pdf?la=en
- [71] KOLAROVA RASKOVA Z., et al.: Hydrolysis of PLA-like plasma polymer films with varying degree of crosslinking, 10. vyd. Plasma Physics and Technology, s 15-18, 2015
- [72] BIRDI K. S.: Surface and Colloid Chemistry: Principles and Applications, 1. vyd., s. 106, 228 s., ISBN: 9781420095036, 2009
- [73] SONG A. Y., et al.: Cold oxygen plasma treatments for the improvement of the physicochemical and biodegradable properties of polylactic acid films for food packaging, 1. vyd. Journal of food science 81, s E86-E96, DOI: 10.1111/1750-3841.13172, 2015
- [74] ENGINEER C., et al.: Review on hydrolytic degradation behavior of biodegradable polymers from controlled drug delivery system. Trends Biomater 25, Artif. Organs, s. 79-85, 2011
- [75] VON BURKERSRODA F., et al.: Why degradable polymers undergo surface erosion or bulk erosion. Biomaterials 23.21, s. 4221-4231. DOI: PII S0142-9612(02)00170-9, 2002
- [76] RYDZ J., et al.: Polyester-based (bio) degradable polymers as environmentally friendly materials for sustainable development. International journal of molecular sciences 1, s. 564-596, DOI: 10.3390/ijms1601056, 2014

- [77] FUKUSHIMA et al.: Comparison of abiotic and biotic degradation of PDLA, PCL and partially miscible PDLA/PCL blend, 3. vyd. European Polymer Journal 49, s. 706-717. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2012.12.011, 2013
- [78] STANDAU T., et al.: Chemical modification and foam processing of polylactide (PLA), 2. vyd. Polymers 11, s. 306, DOI: 10.3390/polym11020306
- [79] LUNT J.: Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers, 1. vyd. Polymer degradation and stability 59, s. 145-152. DOI: 10.1016/S0141-3910(97)00148-1, 1998
- [80] AMASS, W., et al.: A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies, 2. vyd. Polymer international 47, s. 89-144, DOI: 10.1002/1097-0126(1998100), 1998
- [81] VAN DE VELDE K., et al.: Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications, 4. vyd. Polymer Testing 21, s. 433-442, DOI: 10.1016/S0142-9418(01)00107-6, 2002
- [82] KFOURY G., et al.: Tunable and durable toughening of polylactide materials via reactive extrusion, 5. vyd. Macromolecular materials and engineering 299, s. 583-595, DOI: 10.1002/mame.201300265, ISSN 14387492, 2014
- [83] DADASHI S., et al.: Functional Properties of Biodegradable Nanocomposites from Poly Lactic Acid (PLA), 10. vyd. International Journal of Nanoscience and Nanotechnology, s. 245-256, 2014, [on-line] [cit. 2019-08-05]. Dostupné z www: https://www.researchgate.net/publication/270393924_Functional_Properties_of_Biodegradable_Nanocomposites_from_Poly_Lactic_Acid_PLA
- [84] KOLAROVA RASKOVA Z., et al.: The effect of plasma pretreatment and cross-linking degree on the physical and antimicrobial properties of nisin-coated PVA films, 8. vyd. Materials 11, s. 1451, DOI: 10.3390/ma11081451, 2018
- [85] Di MARTINO A., et al.: Amphiphilic chitosan-grafted-functionalized polylactic acid based nanoparticles as a delivery system for doxorubicin and temozolomide co-therapy, 1. vyd. International Journal of Pharmaceutics 474, Elsevier, s. 134-145, DOI: 10.1016/j.ijpharm.2014.08.014, 2014

[86] HRABALIKOVA M, et al.: Immobilization of bacteriocin nisin into a poly(vinyl alcohol) polymer matrix crosslinked with nontoxic dicarboxylic acid, 28. vyd. Journal of applied polymer science 133, s. 133, DOI: 10.1002/app.43674, 2016

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PLA	Polylaktid
LA	lactid acid (kyselina mléčná)
ROP	Ring-opening polymerization
PGA	kopolymer kyseliny mléčné a glykolové
PET	polyethylen tereftalát
PHA	polyhydroxyalkanoát
PHB	poly-3-hydroxybutyrát
TPS	termoplastický škrob
PVA	polyvinylalkohol
PVAc	polyvinylacetát
PBS	polybutylsukcinát
PBSA	kopolyesterypolybutylen sukcinát adipát
PES	polyethersulfon
PCL	poly- ϵ -kaprolakton
PEA	polyesteramid
MSA	methylsulfonová kyselina
PECVD	Plasma enhanced chemical vapor deposition
FTIR	Fourierova infračervená spektroskopie
GPC	Gelová permeační chromatografie
HPLC	Vysokoúčinná kapalinová chromatografie
LC-MS	Tandemová hmotností spektrometrie
XPS	Rentgenová fotoemisní elektronová spektroskopie
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
THF	tetrahydrofuran
BHT	butylhydroxytoluen

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Rozdělení biodegradabilních polymerů [Převzato a upraveno dle 11].	13
Obrázek 2 Struktura PLA [9].	14
Obrázek 3 Stereoizomery laktidu [9].	14
Obrázek 4 Světová produkce kukuřice 2017-2018 [Převzato a upraveno dle 15].	15
Obrázek 5 Syntéza PLA [18].	16
Obrázek 6 Reakční mechanismus radikálové polymerace [Převzato a upraveno dle 42].	21
Obrázek 7 Zjednodušené schéma PE CVD [Převzato a upraveno dle 46].	23
Obrázek 8 Schéma magnetronového naprašování [47].	24
Obrázek 9 GPC - Separace molekul chromatografickou kolonou [53].	28
Obrázek 10 Schéma HPLC [56].	29
Obrázek 11 Ukázka průběhu DSC křivky pro T_g (teplota skelného přechodu),	30
Obrázek 12 Schéma elipsometrického experimentu [61].	31
Obrázek 13 - 1) $\theta > 90^\circ \rightarrow$ nedochází ke smáčení, 2) $\theta < 90^\circ \rightarrow$ dochází ke smáčení, 3) $\theta = 0^\circ \rightarrow$ dochází k dokonalému smáčení [67].	32
Obrázek 14 Aparatura pro syntézu PLA.	37
Obrázek 15 Roztok polymeru a acetonu.	38
Obrázek 16 Centrifuga (THERMO Scientific – Multifuge X1R).	38
Obrázek 17 Výsledný produkt syntézy (PLA).	38
Obrázek 18 Křemíkové wafery s deponovanou vrstvou PLA metodou PECVD.	39
Obrázek 19 Mini extruder (HAAKE MiniLAB).	41
Obrázek 20 Ukázka vylisovaného terče z PLA.	41
Obrázek 21 Magnetronové naprašování PLA (syntetizovaný) na substrát.	42
Obrázek 22 Vakuová komora pro magnetronové naprašování.	42
Obrázek 23 Přístroj pro měření kontaktních úhlů smáčení (Advex Instruments).	44
Obrázek 24 Spincoater (Controller Module SC-950P).	45
Obrázek 25 FTIR-ATR spektra pro prekurzor PLA a PLA tenké vrstvy připravené bez a s výkonem plazmatu.	47
Obrázek 26 GPC křivky distribuce molekulových hmotností pro prekurzor PLA a vzorky PLA při výkonu 0 a 5 W.	48
Obrázek 27 Přisedlá kapka vody na deponované vrstvě PLA (PECVD) pro výkon 0; 5 a 20 W.	50

Obrázek 28 Vyhodnocení povrchové energie pro vzorky deponované o výkonu RF generátoru 0, 5 a 20 W.	51
Obrázek 29 Graf závislosti uvolněného množství kyseliny mléčné na čase.	52
Obrázek 30 Inhibiční zóny PLA vzorků: a) vůči bakterii <i>Micrococcus luteus</i> , b) vůči bakterii <i>Listeria monocytogenes</i> po 1. dni luhování.	53
Obrázek 31 Inhibiční zóny kalibračních roztoků nisinu o různých koncentracích.	54
Obrázek 32 Distribuce molekulových hmotností PLA 7000D připraveného pomocí magnetronového naprašování při výkonu 0 a 140.	55
Obrázek 33 Distribuce molekulových hmotností PLA 2003D připraveného pomocí magnetronového naprašování při výkonu 0 a 140.	56
Obrázek 34 Distribuce molekulových hmotností PLA 2500HP připraveného pomocí magnetronového naprašování při výkonu 0 a 140.	56
Obrázek 35 DSC křivky vzorků PLA před a po depozici.	58
Obrázek 36 Kontaktní úhly vzorků PLA připravené pomocí magnetronového naprašování při výkonu 0 a 140 W.	59
Obrázek 37 Inhibiční zóny a) PLA 7000D (1 – po 2 hod; 2 – po 8 hod luhování) a b) PLA 2500HP (6 – po 2 hod; 5 – po 8 hod luhování) vzorků před magnetronovým naprašováním.	61
Obrázek 38 Inhibiční zóny PLA 2003D_140W – 2 hodiny luhování (označení 17) a PLA 2003D_140 W – 8 hodin luhování (označení 18).	62
Obrázek 39 Detekce nisinu pro kalibrační roztok o koncentraci 0,1 mg/ml nisinu metodou HPLC-UV.	63
Obrázek 40 Detekce nisinu pro vzorek PLA 7000D před magnetronovým naprašováním po 0,5 hod luhování.	63
Obrázek 41 Koncentrace nisinu uvolněného ze vzorků PLA stanovené metodou HPLC-UV.	64

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Vybrané vlastnosti L a DL formy PLA [21].	17
Tabulka 2 Komerční PLA a jejich vlastnosti [68 – 70].	40
Tabulka 7 GPC analýza PLA deponovaných metodou PECVD.	48
Tabulka 4 Naměřené hodnoty kontaktních úhlů pro různé typy PLA připravené pomocí plazmochemické depozice o výkonu 0, 5 a 20 W (V destilovaná voda, E etylenglykol, DI diiodometan)	49
Tabulka 5 Hodnoty povrchové energie pro různé typy PLA připravené pomocí plazmochemické depozice o výkonu 0, 5 a 20 W.	50
Tabulka 6 Inhibiční zóny PLA vzorků louhovaných v destilované vodě v odebracích časech $t_1=24$ hodin, $t_2=48$ hodin, $t_3=240$ hodin.	53
Tabulka 7 GPC analýza PLA vzorků.	57
Tabulka 8 Naměřené hodnoty teploty skelného přechodu T_g a teploty tání T_m	57
Tabulka 9 Naměřené hodnoty kontaktních úhlů pro komerční	59
Tabulka 10 Stanovené hodnoty povrchové energie pro komerčních PLA připravené pomocí magnetronového naprašování o výkonu 0 a 140 W.	60
Tabulka 11 Inhibiční zóny PLA vzorků louhovaných v destilované vodě v odebracích časech $t_1=2$ hodin, $t_2=8$ hodin, $t_3=72$ hodin.	61