

Studium vlivu gama záření na vlastnosti kompozitního filmu na bázi polyethylenu s antimikrobiálním aditivem

Soňa Zenzingerová

Bakalářská práce
2017



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2016/2017

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Soňa Zenzingerová**
Osobní číslo: **T14352**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Polymerní materiály a technologie**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Studium vlivu gama záření na vlastnosti kompozitního filmu na bázi polyethylenu s antimikrobiálním aditivem**

Zásady pro vypracování:

Provést literární rešerši na téma vliv gama záření na strukturální a mechanické vlastnosti polyethylenu.
Provést sérii měření vybraných vlastností kompozitního filmu na bázi polyethylenu vystaveného různým dávkám gama záření.
Provést experiment uvolňování antimikrobiální látky a vyhodnotit vliv gama záření na rychlost uvolňování.
Zpracovat výsledky experimentů do formy BP.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Feriz Adrovic. Gamma Radiation, InTech 2012, Croatia.

J. Han, M.E. Castell-Perez and R.G. Moreira, The Influence of Electron Beam Irradiation on the Effectiveness of Trans-cinnamaldehyde-coated LDPE/Polyamide Films, Journal of Food Science, Volume 71, Issue 5, 2006, pages E245-E251

J. Han, M.E. Castell-Perez and R. G. Moreira, Effect of Food Characteristics, Storage Conditions, and Electron Beam Irradiation on Active Agent Release from Polyamide-Coated LDPE Films, Journal of Food Science, Volume 73, Issue 2, 2008, pages E37-E43

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Petr Stloukal, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání bakalářské práce:

2. ledna 2017

Termín odevzdání bakalářské práce:

17. května 2017

Ve Zlíně dne 1. března 2017



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.
děkan



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

Příjmení a jméno: ŽENŽINGEROVÁ SOŇA

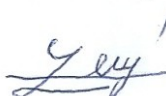
Obor: PHT

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 19.5.2017



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

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

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

Cílem této bakalářské práce bylo zkoumání vlivu ionizačního gama záření na vybrané vlastnosti a strukturu kompozitního materiálu tvořeného polyethylenem s příměsí dřevní moučky jako nosiče antimikrobiální příměsi.

Teoretická část bakalářské práce je zaměřena na využití polymerních materiálů v obalové technice, je zde přiblížen druhu použitého polyolefinu a použité antimikrobiální příměsi a popsán vliv ionizačního záření na strukturu a vlastnosti polymerních materiálů.

Experimentální část bakalářské práce se zabývá srovnáním vzorků čistého PE s PE se 30 hmotn. % dřevní moučky obsahující antimikrobiální látku allylanisole, které byly vystaveny různým dávkám gama záření o síle 0, 10, 30 a 50 kGy. Vliv gama záření na mechanické vlastnosti a strukturu materiálu byl zkoumán pomocí mechanických zkoušek a rotační reologie. Stupeň síťování materiálu, ke kterému dochází během radiace, byl také vyhodnocen z podílu gelové frakce. Naměřená data doplňuje test uvolňování antimikrobiální příměsi. Všechny výsledky experimentů byly porovnány s neozářenými materiály a s materiály neobsahujícími antimikrobiální příměs.

Testování prokázalo, že ozáření má zanedbatelný vliv na mechanické vlastnosti, ale podstatně ovlivňuje stupeň zesíťování vzorků, tím pádem i rychlost uvolňování obsaženého antimikrobiálního aditiva.

Klíčová slova: polyethylen, ionizační záření, antimikrobiální příměs, obalový průmysl

ABSTRACT

The aim of this bachelor thesis is investigation of the influence of various doses of ionizing gamma radiation on the selected properties and structure of polyethylene and composite of polyethylene mixture with wood flour as an antimicrobial dopant carries of natural terpene Allylanisole.

The theoretical part the bachelor thesis focused on the utilization of polymer materials in packaging technology, especially polyolefin, explain the role of the antimicrobial additive in food industry and the influence of ionizing radiation on the structure and properties of polymer materials.

The experimental part of this bachelor thesis deals with the comparison of samples of pure PE and PE with 30 % wood flour containing a given amount of antimicrobial additive, which were irradiated by gamma radiation at various doses of 0, 10, 30 and 50 kGy. The influence of irradiation on the mechanical properties and structure of the material has been investigated by mechanical testing and rotation rheology. The degree of crosslinking of the material was also evaluated from the gel fraction testing. Finally the release test of antimicrobial compound Allylanisole was performed. All experimental results were compared with non-irradiated and non-antimicrobial materials.

The finding-results have shown, that irradiation has negligible effect on the mechanical properties of samples, but significantly affects the degree of crosslinking of the material and the rate of release of the contained antimicrobial additive.

Key words: polyethylen, ionizing radiation, antimicrobial additive, packaging industry

Ráda bych touto cestou poděkovala vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Petru Stloukalovi, Ph. D. za odborné vedení, přátelské pracovní prostředí, připomínky a cenné informace k mé bakalářské práci.

Dále bych ráda poděkovala své mamince za bezmeznou podporu během celého studia.

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

OBSAH

ÚVOD	11
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 POLYMERNÍ MATERIÁLY V OBALOVÉ TECHNICE	13
2 POLYETHYLEN A JEHO CHARAKTERISTIKA	14
2.1 ROZDĚLENÍ POLYETHYLENU.....	14
2.2 VLASTNOSTI POLYETHYLENU.....	15
2.2.1 Kompozitní materiály.....	15
2.2.1.1 Dřevo-plastový kompozit.....	15
2.3 POUŽITÍ POLYETHYLENU.....	15
3 ANTIMIKROBIÁLNÍ LÁTKY OBSAŽENÉ V POLYMERU	17
3.1 TERPENY.....	17
3.1.1 4-allylanisole.....	17
4 STERILIZACE	19
4.1 IONIZUJÍCÍ ZÁŘENÍ.....	19
4.1.1 Ionizace.....	20
4.2 GAMA ZÁŘENÍ.....	20
4.3 OZAŘOVÁNÍ POLYMERŮ.....	21
4.3.1 Radiační síťování polymerů.....	21
4.3.2 Výhody radiačního síťování polymerů.....	21
4.3.3 Polymerní materiály vhodné k ozáření.....	22
4.3.4 Vliv radiačního síťování na vlastnosti polymerních materiálů.....	22
4.4 OZAŘOVÁNÍ POLYETHYLENU.....	22
4.4.1 Paměťový efekt.....	24
4.4.2 Vysokoteplotní odolnost polyethylenu.....	24
4.5 VLIV GAMA ZÁŘENÍ NA RYCHLOST UVOLŇOVÁNÍ AKTIVNÍCH LÁTEK.....	25
II PRAKTICKÁ ČÁST	26
5 POUŽITÉ MATERIÁLY, MĚŘICÍ PŘÍSTROJE A CHEMIKÁLIE	27
5.1 POUŽITÉ MATERIÁLY.....	27
5.1.1 Výroba a ozáření použitého materiálu.....	27
5.2 POUŽITÉ MĚŘICÍ PŘÍSTROJE.....	27
5.3 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE.....	28
6 POUŽITÉ METODY	29
6.1 MĚŘENÍ MECHANICKÝCH VLASTNOSTI.....	29
6.1.1 Tahová zkouška.....	29
6.2 REOLOGICKÁ ANALÝZA.....	30
6.3 STANOVENÍ OBSAHU GELOVÉ FÁZE.....	31
6.4 TEST UVOLŇOVÁNÍ.....	31
6.5 KVANTIFIKACE ADITIV.....	32

7	DISKUZE VÝSLEDKŮ	33
7.1	MECHANICKÉ VLASTNOSTI.....	33
7.1.1	Měření pevnosti v tahu.....	33
7.1.2	Měření prodloužení při přetrhnutí.....	34
7.1.3	Měření Youngova modulu	35
7.2	REOLOGICKÉ VLASTNOSTI A STANOVENÍ GELOVÉ FRAKCE	36
7.2.1	Měření reologických vlastností.....	36
7.2.2	Stanovení obsahu gelové fáze	38
7.2.3	Porovnání výsledků reologického měření a stanovení obsahu gelové fáze	39
7.3	TEST UVOLŇOVÁNÍ A KVANTIFIKACE ADITIV	40
	ZÁVĚR	42
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	43
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	46
	SEZNAM OBRÁZKŮ	47
	SEZNAM TABULEK	48

ÚVOD

Polymerní materiály od 20. století považujeme za důležitou součást našeho všedního života. Důvodem, proč se staly polymerní materiály tak oblíbenými, je jejich snadná zpracovatelnost a ve většině případů i nízká cena. S vývojem společnosti jsou úzce spjaty i vzrůstající požadavky na kvalitu a zdravotní nezávadnost výrobků, přičemž polymerní materiály mohou poskytnout širokou škálu vhodných vlastností. Samotné materiálové vlastnosti polymeru mohou být upravovány a razantně vylepšovány za pomoci aditiv či vytvářením kopolymerů nebo polymerních kompozitů.

Polymerní materiály jsou nejčastěji používány v obalovém průmyslu, nejvíce v potravinářství a ve zdravotnictví. Konkrétně u těchto dvou odvětví jsou na obalové materiály kladeny vysoké požadavky jak z pohledu nezávadnosti výrobku, tak z pohledu jeho funkčnosti. Obal určený pro zdravotnictví nebo potravinářství musí vykazovat i antimikrobiální vlastnosti, kterých je možno docílit přidáním antimikrobiálního aditiva.

V moderní době je zlepšování mechanických, fyzikálních a chemických vlastností zajištěno pomocí ionizačního záření. Za průkopníka ionizačního ozařování polymerních materiálů je považován Dr. Arthur Charlesby. Od druhé poloviny 20. století jej následovalo mnoho dalších vědců, kteří zkoumali, jaký vliv má ionizační záření na polymerní materiály. Jak je všeobecně známo, ionizační záření má sterilizační účinky, čehož se hojně využívá při sterilizaci zdravotnických materiálů, obalů nebo v potravinářském průmyslu.

Tato bakalářská práce měla za cíl zjistit, jak různé dávky ionizačního záření ovlivňují strukturu a mechanické vlastnosti kompozitního polyetylenu s dřevní moučkou obsahující přírodní terpen 4-allylanisole jako antimikrobiální aditivum. Nevýhodou použití přírodního 4-allylanisolu je nutnost využití nosiče. Pro účely popisovaného výzkumu byla zvolena dřevní moučka, primárně z ekonomických důvodů. Dále práce zkoumala, jak je ovlivněna rychlost uvolňování antimikrobiálního aditiva po působení ionizačního záření na vzorek jej obsahující.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYMERNÍ MATERIÁLY V OBALOVÉ TECHNICE

Polymerní materiály, tzv. polymery, považujeme z chemického hlediska za makromolekulární látky skládající se z mnohačetných řetězců molekul jednoho nebo více druhů atomů. Mezi nejčastěji se objevující druhy atomů patří vodík a uhlík, dusík, kyslík a atomy halogenů. Struktura polymerů může být lineární nebo větvená. [1]

Díky svým vlastnostem patří polymery mezi nejčastěji používané materiály v obalovém průmyslu a jeho potravinářském odvětví. K hlavním funkcím obalových materiálů patří zamezení znehodnocení produktu. V moderní době jsou na obalové polymerní materiály kladeny vysoké nároky. Při výběru vhodného polymerního materiálu používaného například v potravinářském průmyslu, musí být materiál netoxický, musí tvořit vhodně propustnou bariéru mezi produktem a okolním prostředím, musí částečně odolávat degradaci a neméně důležitým faktorem při výběru je i jeho odolnost vůči mechanickému namáhání. [2]

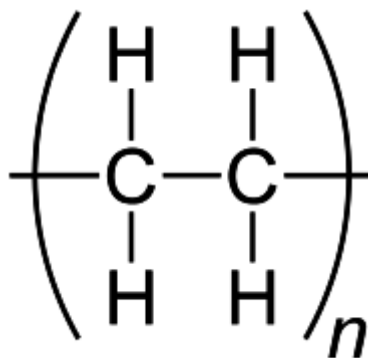
První použití polymerních materiálů v obalové technice se datuje do roku 1820, kdy byla použita pryž jako vrstva chránící povrch armádních tkanin. Mezi lety 1950-1970 došlo k významnému rozvoji používání polymerních obalových materiálů, mezi které patřily hlavně polyolefiny, PVC folie, PET lahve a polyamidové folie. Polymerní materiály byly od začátku používány spíše jako náhrada za dříve běžně používané obalové materiály jako papír, sklo a dřevo, ale později našly významné uplatnění v obalovém průmyslu kvůli svým charakteristickým vlastnostem. [3]

Polyolefiny, jejichž molekulu tvoří pouze uhlovodíkový řetězec, tvoří zhruba ¼ světové produkce plastů a patří mezi jeden z nejvíce využívaných druhů polymeru v obalové technice. Mezi nejvýznamnější zástupce polyolefinů, co se týče použití v obalové technice, řadíme polyethylen a polypropylen. [4]

2 POLYETHYLEN A JEHO CHARAKTERISTIKA

Polyethylen (zkratka PE) patří do polyolefinů, které představují největší skupinu polymerů. Polyolefiny jsou polymery skládající se z monomerů, které jsou tvořené olefiny, nenasyčenými uhlovodíky s jednou dvojnou vazbou mezi atomy uhlíku v otevřeném řetězci.

Polyethylen poprvé v roce 1898 syntetizoval zahříváním metylačního činidla diazomethanu Hans von Pechmann. Od roku 1933 byl polyetylen vyráběn průmyslově. Ve 40-tých letech byla zahájena průmyslová syntéza nízkohustotního (LDPE) i vysokohustotního polyethylenu (HDPE). [5]



Obr. 1 Strukturální vzorec PE [5]

2.1 Rozdělení polyethylenu

Polyethylen se nejčastěji dělí podle hustoty, v jeho struktuře se při rozdílné hustotě projeví největší odlišnosti. Nízkohustotní polyethylen (LDPE) má při 23 °C hustotu maximálně 0,94 g.cm⁻³ a vysokohustotní polyethylen (HDPE) má hustotu nad 0,94 g.cm⁻³.

V následující tabulce (Tab. 1) můžeme vidět různě hustotní a rozvětvené druhy polyethylenu.

Tab. 1 Druhy polyethylenu [6]

Zkratka	Název	Hustota kg/m ³
UHMWPE	Ultra-vysokomolekulární polyetylén	930 - 940
HDPE	Vysoko-hustotní polyetylén	940 - 970
PEX	Zesíťovaný vysoko-hustotní polyetylén	940 - 960
MDPE	Středo-hustotní polyetylén	926 - 940
LDPE	Nízko-hustotní polyetylén	915 - 935
LLDPE	Lineární nízko-hustotní polyetylén	910 - 925
VLDPE	Velmi nízko-hustotní polyetylén	880 - 915

2.2 Vlastnosti polyethylenu

Polyethylen je pevná tuhá látka s na omak voskovitým charakterem. Pokud je polyethylen v tenkých fóliových vrstvách, jeho ohebnost a elasticita roste. Všechny typy polyethylenu jsou vysoce krystalické s teplotou tání v rozmezí od 105 °C do 136 °C. Za normální teploty je polyethylen nerozpustný v rozpouštědlech, pokud se teplota zvýší nad 50 °C, je rozpustný v chlorovaných uhlovodících nebo v aromatických sloučeninách. Polyethylen je pro páru nepropustný a je odolný mrazu, vyznačuje se vysokou houževnatostí a vysokou tažností, avšak má sklon k praskání pod napětím. [6]

Čím je vyšší hustota, tím se zvyšuje krystalický podíl a v závislosti na zvýšeném krystalickém podílu se zhoršuje zpracovatelnost, klesá houževnost a tažnost, ale zlepšuje se tvrdost a tuhost. Při tepelném působení vzrůstá tvarová stálost a celkově se zvyšuje teplota tání. U vysokohustotního polyethylenu je typickou strukturou lineární makromolekula s malým počtem krátkých větví a u nízkohustotního polyethylenu je typická hodně rozvětvená makromolekula. [6]

2.2.1 Kompozitní materiály

Kompozitní materiály jsou takové materiály, které jsou složeny ze dvou či více součástí s odlišnými chemickými vlastnostmi. Tvrďší a tužší složka se nazývá výztuž a pojivová složka se nazývá matrice. Kompozitní materiály se rozlišují podle druhu nosné matrice. [7]

2.2.1.1 Dřevo-plastový kompozit

Dřevo-plastový kompozit (angl. Wood Plastic Composite, zkr. WPC) je kompozit skládající se z 20-70 % dřevní hmotou vyplňující polymerní termoplastickou matici. WPC materiál bývá používán jako náhrada masivního dřeva v místech, kde dochází k degradaci dřeva okolními podmínkami (např. vysoká vzdušná vlhkost, biologicky degradabilní prostředí). [8]

Tvar a velikost částic použité dřevní fáze se pohybuje od nejjemnější, tzv. dřevní moučky až po různě velké třísky, tzv. štěpky.

2.3 Použití polyethylenu

Použitelnost polyethylenu je omezena nízkým bodem měknutí a nízkou pevností v tahu. Polyethylen má sklon k oxidaci a je hořlavý, přičemž se oheň jednoduše rozšiřuje odkapáváním hořící taveniny, která se sama neuhasí po oddálení od zdroje ohně, jako

například u PVC. Použitelnost polyethylenu je také omezena mléčným zakalením v silnějších vrstvách a voskovitým vzhledem, snadno se poškrábe.

Na druhou stranu je polyethylen levný a snadno se zpracovává. Má výborné elektroizolační vlastnosti a skvělou chemickou odolnost. Při nízkých teplotách je tuhý a při použití u tenkých folií je průhledný. Největší výhodou polyethylenu je jeho netoxičita a recyklovatelnost.

Polyethylen je použitelný do teploty zhruba 80 °C, poté dochází k tepelné degradaci. Při výrobě polyethylenu lze využít polymerace za nízkého tlaku, kdy vznikne polyethylen s lineárním řetězcem (lPE-liten) a při vysokotlaké polymeraci vzniká polyethylen s rozvětveným řetězcem (rPE-bralen). [9]

Použitou technologií zpracovávání polyethylenu do finálního výrobku je kvůli jeho termoplasticitě lisování, vstřikování nebo vytlačování. Z polyethylenu se vyrábí folie, ložiska, textilní vlákna, polymerní hračky, mikrotenové sáčky a izolační prvky. Zajímavostí je výroba tzv. woodplastic výrobků z HDPE, nahrazujících pravé dřevo.

V současnosti patří polyethylen mezi průmyslově nejčastěji používaný polymer. Jeho roční produkce je odhadována na více jak 60 milionů tun. [10]

3 ANTIMIKROBIÁLNÍ LÁTKY OBSAŽENÉ V POLYMERU

V odvětví obalového průmyslu zaměřeného na potraviny je kladen nejvyšší důraz na antimikrobiální samotného polymerního obalu. Antimikrobiální polymerní obal je takový obal, který se skládá z polymerního nosiče (matrice) a antimikrobiálního prvku, který má teoreticky zabránit znehodnocení obalované potraviny mikroorganismy. Antimikrobiální látky, kterými je obohacena polymerní matrice, jsou buď syntetického, nebo přírodního původu.

Mezi syntetické antimikrobiální látky patří kovové ionty, antibiotika a různé organické kyseliny (např. kyselina octová, sorbová a propionová). Takovéto syntetické látky jsou v obalovém průmyslu hojně využívány, ale v moderní době klade populace velký důraz na používání přírodních látek, proto jsou tyto látky využívány i zde. Mezi přírodní antimikrobiální látky řadíme převážně rostlinné extrakty. [11]

3.1 Terpeny

Terpeny jsou přírodní látky spadající svou strukturou pod isoprenoidy. Jejich molekuly se skládají z minimálně dvou isoprenových jednotek $(C_5H_8)_n$. Terpeny obsahují ve své struktuře pouze atomy uhlíku a vodíku a syntetizují se nejčastěji cykloadicí, přičemž dochází k rozpadu dvojných vazeb za vytvoření cyklického jádra. [12]

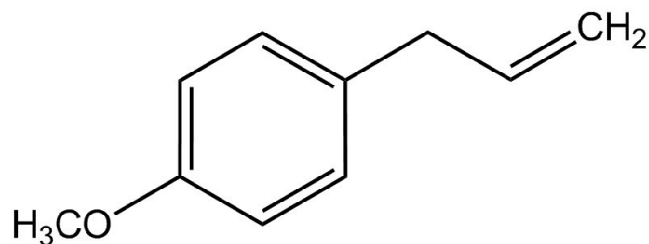
Nejčastěji se terpeny vyskytují v květech, listech a plodech rostlin, kvůli svému aroma plní funkci odpuzovačů býložravců. Mezi terpeny patří silice, jinak označované jako éterické oleje. [13]

Terpeny potlačují růst mikroorganismů a virů. Mechanismus antimikrobiálního a antibakteriálního působení zatím není zcela vysvětlen, ale s největší pravděpodobností terpeny narušují cytoplazmatickou membránu. [14]

3.1.1 4-allylanisole

4-allylanisole, 1-methoxy-4-(prop-2-en-1-yl)benzen, jinak triviálně nazývaný estragol nebo methylchavicol, patří mezi přírodní terpeny. Molekulární struktura estragolu je tvořena benzenovým kruhem a substituovanou propylenovou a methoxyskupinou.

Molární hmotnost estragolu je 148,2 g/mol.



Obr. 2 Strukturální vzorec estragolu [15]

Estragol je bezbarvá až žlutá kapalina, vyskytující se jako složka přírodních olejů, například estragonového oleje, ve kterém zaujímá až 75 %. Estragon se hojně vyskytuje i v bazalce (až 88 %), fenyklu a terpentýnu.[15]

Estragol nachází využití jak ve farmaceutickém, tak v kosmetickém a potravinářském průmyslu kvůli svému charakteristickému aroma.

Estragol byl, v závislosti na testování hlodavců, roku 2005 komisí EU označen za potenciálně genotoxický a karcinogenní. Provedené studie ukázaly, že vliv na metabolismus, metabolickou aktivaci nebo kovalentní vazby, velmi závisí na množství dávky estragolu, jíž byly testované subjekty vystaveny. Toxicita pro hlodavce je stanovena na 1 mg/ 1 kg tělesné váhy, u člověka se pohybuje toxické množství ve stonásobcích. Dávka, které je obvykle vystaven dospělý člověk, tedy nepředstavuje riziko vzniku rakoviny. [16]

Studie provedená Suppakulem a kol. (2008), zabývající se účinností antimikrobiálních filmů na bázi polyethylenu, obsahujících aktivní látky estragol a linalool, prokázala, že obě látky přítomné v polymerním obalu vykazují antimikrobialitu proti bakteriím *Escherichia Coli* a *Listeria innocua*, přičemž LDPE obsahující estragol vykazoval vyšší antimikrobiální aktivitu než LDPE obsahující linalool. Ze studie je jasné, že zkoumané antimikrobiální látky vykazují antimikrobialitu a nepředstavují zdravotní riziko pro organismus. Tyto antimikrobiální látky jsou tedy vhodné k použití do polymerních antimikrobiálních obalů. [17]

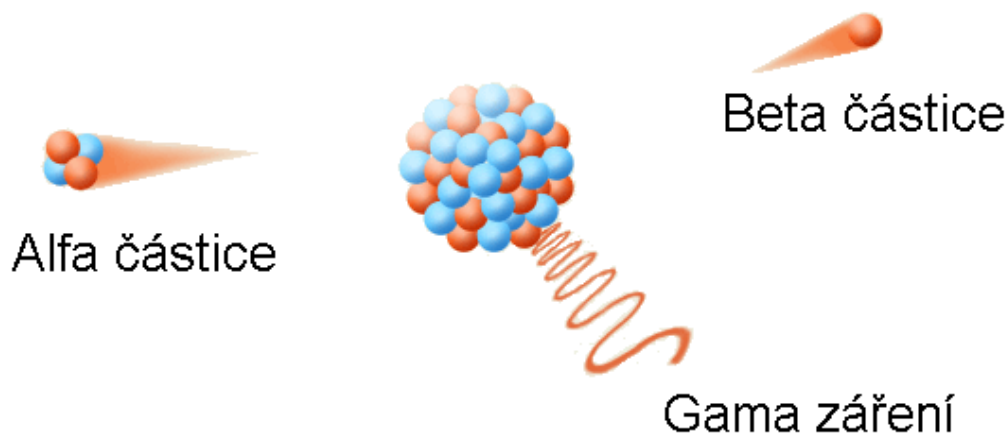
4 STERILIZACE

Sterilizace je proces odstranění nebo usmrcení patogenních mikroorganismů, spor a virů. Sterilovat můžeme téměř vše, sterilizaci vyžadují všechny výrobky, u kterých hrozí znehodnocení patogenními činiteli, například v potravinářství a ve zdravotnictví. Metody sterilizace dělíme na chemické a fyzikální. Chemické metody se používá při sterilizaci materiálů, které nejsou vhodné pro fyzikální metodu, například nejsou teplotně odolné. Fyzikální sterilizace se provádí za zvýšené teploty, za pomoci vlhkého tepla nebo ionizujícího gama záření. [18]

4.1 Ionizující záření

Radioaktivita nese svůj název z latinského *radius* (paprsek) a *activitas* (činnost). Radioaktivitou se rozumí schopnost určitých atomových jader vydávat záření a samotné vyzařující jádro se může přeměnit nebo ztratit část energie. Při jaderné přeměně se mění struktura jádra. Při radioaktivním rozpadu vzniká ionizující záření. Takovéto záření při průchodu určitým prostředím způsobí jeho ionizaci.

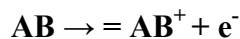
Za zdroje ionizujícího záření považujeme přírodní radionuklidy nebo generátory, například RTG lampy, zářiče, urychlovače atd.. [19][20]



Obr. 3 Typy ionizačního záření [20]

4.1.1 Ionizace

Ionizace patří k přímým interakcím záření s hmotou, kdy se zrychlený elektron vyskytne v blízkosti ozařovaného prvku. Pokud je interakce tohoto záření vyšší než energie vazeb elektronu, je tento elektron vyzářen a vzniká kladně nabitý ion dle mechanismu:



přičemž symbol \rightarrow značí proces ozáření, AB^+ představuje kladně nabitý ion a e^- je symbolem pro vyzářený elektron.

4.2 Gama záření

Gama záření je označováno řeckým písmenem γ . Energie fotonu tohoto záření je nad 10 keV, odpovídající frekvenci nad 2,4 EHz a vlnové délce kratší než 300 pm. Gama záření vzniká při radioaktivních přeměnách a jaderných reakcích na principu přechodu jádra z vyššího energetického stavu do nižšího energetického stavu vyzářením excitační energie. Záření gama má tzv. čárové spektrum, daný radionuklid emituje pouze fotony s určitými charakteristickými energiemi. Gama záření interaguje s procházejícím prostředím pomocí fotoelektrického jevu, tvorby elektropozitronových párů a Comptonova jevu. [21]

Gama záření bývá ve většině případů doprovázeno i alfa a beta zářením. Gama záření proniká do materiálů lépe než alfa a beta záření, ale je méně ionizující a v ozařovaném materiálu se šíří naprosto volně. Fotony tohoto záření nemají elektrický náboj, takže se toto záření neodchyluje od svého směru jak v magnetickém poli, tak ani v elektrickém poli.

Mezi zdroje gama záření patří kobalt, iridium a cesium. Gama záření lze zmírnit silnou vrstvou těžkých kovů, například olova a kadmia, tzn. prvky s vysokým protonovým číslem. Čím je záření energeticky silnější, tím větší masu ochranné vrstvy je třeba použít. [22]

Vysoké intenzity gama záření se používá například při sterilizaci medicínského zařízení a nástrojů, bývá hojně využíváno při antibakterializaci potravin.

4.3 Ozařování polymerů

Během ozařování vstupují do materiálu energeticky bohaté elektrony, které mohou způsobit dva stavy, excitace a ionizace. Při excitaci jsou elektrony vyneseny do vyšších energetických hladin. Při ionizaci jsou elektrony vytrhávány z elektronového obalu. Mezi primární reakce patří excitace, ionizace a vytváření volných radikálů. Při ozařování polymerů se převede většina dopadající energie v tepelnou energii, která může a nemusí daný polymer dále ovlivnit. Při ovlivnění dochází k molekulárnímu přeskupování nebo destrukci samotného polymeru. Na druhé straně mohou být vznikající tepelnou energií a změnami vycházejícími z působení této energie ovlivněny ionizační iniciované interakce, mezi které patří například rekombinační chování radikálů nebo radiační síťování polymerů. [23]

4.3.1 Radiační síťování polymerů

Zesíťované polymery jsou takové polymery, jejichž molekuly jsou spojeny vazbami tak, že vytváří 3D síť. Zesíťované polymery vznikají reakcí dvou nebo více monomerů nebo zesíťováním lineárních nebo rozvětvených polymerů.

Pro určité polymerní materiály síťované ionizačním zářením lze extrakční zkouškou prokázat, že je část polymeru převedena na dále nerozpustnou gelovou frakci. Procentuální zastoupení gelové frakce se zvyšuje s mírou ozáření. [23]

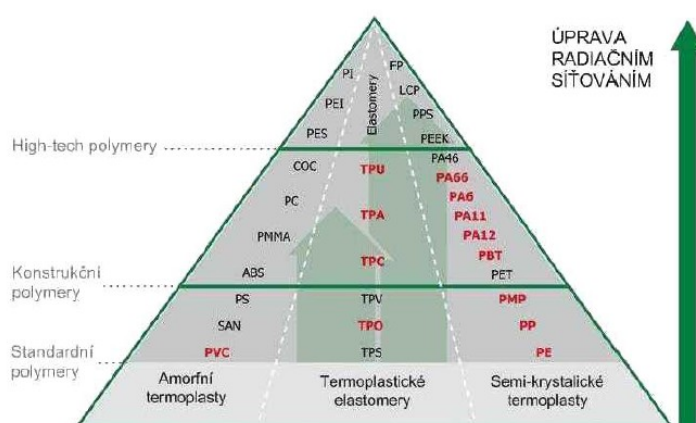
4.3.2 Výhody radiačního síťování polymerů

- Ozáření dává levnějším a ne tak kvalitním druhům polymerů lepší tepelné, mechanické a chemické vlastnosti.
- Radiační síťování probíhá za přirozených podmínek (pokojová teplota, atmosferický tlak).
- Lze ozařovat i kopolymery nebo kombinace polymerů s jinými materiály, např. kovy.
- K zesíťování polymeru dochází až po zpracování materiálu do finálního výrobku. [27]
- Pokud bude polymer ozářen menší silou než 10 MeV po libovolně dlouhou dobu, nevzniká ani v polymeru ani v samotné výrobě žádná radioaktivita. [23]

4.3.3 Polymerní materiály vhodné k ozáření

Velkou výhodou radiačního síťování polymerů je zlepšení jejich vlastností. Radiační síťování používáme tedy u levnějších polymerů, které se používají vysokoobjemově, například polyethylen (PE), polyvinylchlorid (PVC), polyamidy (PA) atd.

Na následujícím obrázku (*Obr. 4*) můžeme vidět trojúhelníkový diagram znázorňující druhy radiačně síťovatelných polymerů.



Obr. 4 Polymery síťovatelné ionizačním zářením [27]

4.3.4 Vliv radiačního síťování na vlastnosti polymerních materiálů

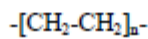
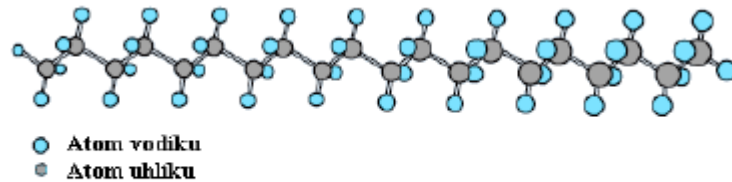
Pokud ozáříme polymerní materiál, dojde v něm ke změně jak mechanických, tak teplotních i chemických vlastností. Úroveň změny vlastností je dána druhem ozařovaného polymerního materiálu a velikostí dávky ozáření. Nejčastěji se při ozáření termoplastů zvyšuje teplota skelného přechodu, nad kterou se chovají termoplasty jako elastomery.

Důležitou vlastností ozářeného materiálu je jeho schopnost navázat se svou pojivovou matriční fází k výztuži. Tento děj podstatně zvyšuje mechanické vlastnosti kompozitu. [23]

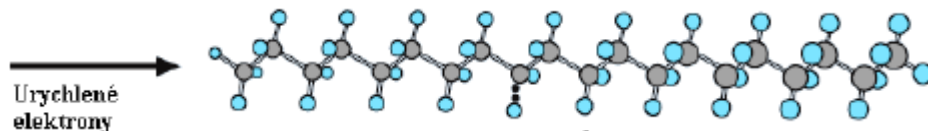
4.4 Ozařování polyethylenu

Polyethylen jako první z ozařovaných vzorků vykazoval jisté změny jak ve struktuře, tak ve vlastnostech, kvůli svému částečně volnému hlavnímu řetězci. Polyethylen může být ozařován v jakékoliv formě, například ve formě granulí, prášku, nebo již vyrobených polyethylenových částí.

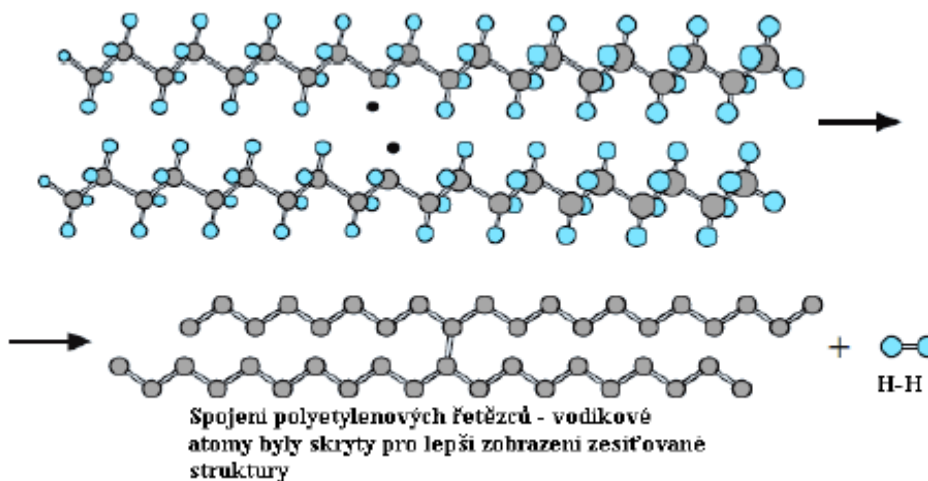
Při ozáření polyethylenu dochází k odštěpení vodíkového atomu za vzniku radikálu (Obr. 6), zesíťování C-C vazby (Obr. 7), snížení krystalinity a ke změně barvy samotného ozářeného subjektu. Mezi faktory ovlivňující změny v ozářeném polyethyleny patří stupeň nasycení, úroveň rozvětvení polyethylenu a molekulová hmotnostní distribuce. [23]



Obr. 5 Strukturální vzorec polyethylenu [24]

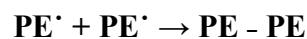


Obr. 6 Vznik volných radikálů [24]



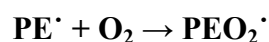
Obr. 7 Vznik C-C vazby [24]

Volné radikály mezi sebou mohou reagovat dle rovnice:

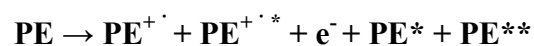


Mezi další reakce v ozářeném polyethyleny patří:

- Vznik peroxidického radikálu za přítomnosti vzduchu:



- Vznik ionů a excitovaného stavu:



kde PE^+ představuje polyethylenový kation, PE^{+*} představuje excitovaný kation, PE^* představuje elektricky excitovaný polyethylen, PE^{**} je super-excitovaný polyethylen. [25]

4.4.1 Paměťový efekt

Při pokojové teplotě převládá u polyethylenu krystalický stav. Pokud jej zahřejeme nad 120 °C, krystalinita zanikne a z polyethylenu se stává vysoce viskózní tavenina. Při opětovném ochlazení dojde ke krystalizaci a polyethylen začne tuhnout do tvaru, který zaujímal před prvotním táním krystalů. [26]

Ozářený polyethylen při pokojové teplotě nevykazuje známky změny fyzikálního chování, nenastává u něj znatelná změna ani v bodě tání. Pokud na ozářený polyethylen působí vyšší teplota, na molekuly působí síly vzniklé strukturální sítě, díky čemuž polyethylen místo tání na viskózní taveninu získává elastické vlastnosti. Po ochlazení této elastické taveniny se tavenina rekrystalizuje a zatuhne v novém rekrystalizovaném tvaru. Pokud se tento polymer opětovně ohřeje a roztaví, ztrácí krystalický podíl a elastické vlastnosti se stanou dominantními, polymer se snaží z termodynamických důvodů vrátit do původního stavu. Tohoto tzv. paměťového efektu polymeru se využívá např. při výrobě produktů, u kterých je potřeba vlastní smrštitelnost. [26]

4.4.2 Vysokoteplotní odolnost polyethylenu

Po ozáření polyethylenu se vytvoří pevné vazby mezi molekulami, které brání v jeho roztavení při vysokých teplotách nad normální teplotou tání neozářeného polyethylenu. Takto ozářený polyethylen může být použit například při výrobě vodovodního potrubí vedoucího teplou vodu. Nevýhody ozářeného polyethylenu v porovnání s neozářeným polyethylenem spočívají v tom, že u ozářeného je podstatně nižší tahová odolnost a při vyšších teplotách velmi snadno oxiduje. Pokud vystavíme ozářený polyethylen vysokým teplotám na krátkou dobu, není jeho použitelnost a bezpečnost ohrožena, ale po delším vystavení takovýmto teplotám musí být kontrolován. [26][27]

4.5 Vliv gama záření na rychlost uvolňování aktivních látek

Z výzkumů vyplývá, že ionizační ozáření výrazně redukuje a eliminuje mikrobiální patogeny. [28]

Han et al. (2007) vyhodnocoval, jaký efekt má ionizační ozáření silou 1-3 kGy na antimikrobiální a fyzikální vlastnosti LDPE filmů. Jako antimikrobiální látky byla použita kyselina sorbová, carvacrol, transcinnamaldehyd, tymol a oleoresin rozmarýnu. Antimikrobiální vrstva byla nanášena na jednu stranu LDPE filmu a vysušena. Film byl při pokojové teplotě ozářen elektronovým paprskem o síle 10 MeV. Všechny filmy si po vystavení ozáření silou 1-3 kGy zachovaly antimikrobiální aktivitu. Obsah aktivních látek neovlivnil tuhost ani odolnost v tahu. [29]

Při ozařování silou nad 20 kGy stanovil Han et al. (2006), že samotné ozáření nemá žádný vliv na odolnost materiálu v tahu ani na jeho pevnost, ale má vliv na procentuální prodloužení. Při ozáření filmů 20 kGy se zlepšily jejich bariérové vlastnosti o 18,8 %. [30]

Studie (Han et al., 2008), zabývající se vlivem ozáření, podmínkami skladování a pH samotné obalované potraviny na uvolňování trans-cinnamaldehydu inkorporovaného do antimikrobiální polyamidové vrstvy nanášené na LDPE ukázala, že při ozáření silou větší než 20 kGy se snížilo o 69 % uvolnění této aktivní látky než u neozařenému filmu, z 0,252 $\mu\text{g/ml/h}$ na 0,086 $\mu\text{g/ml/h}$. Při podmínkách skladování od 4,21 °C do 35 °C a pH prostředí od 4,7 do 10, bylo uvolnění aktivní látky také ovlivněno. Dle předpokladu poklesla míra uvolnění aktivní látky v teplotě prostředí 4 °C na 0,013 $\mu\text{g/ml/h}$ v porovnání s vyšší teplotou (35 °C, 0,035 $\mu\text{g/ml/h}$). Nejrychleji byla aktivní látka uvolňována po vystavení kyselému prostředí (pH 4). Ve vodném roztoku klesla po ozáření silou 20 kGy koncentrace trans-cinnamaldehydu z 24,5 $\mu\text{g/ml}$ na 1,36 $\mu\text{g/ml}$. Studie zabývající se obsahem radiačně-stabilního naftalenu ukázaly, že ozáření indukuje crosslinking v polymerní síti LDPE filmů a způsobuje pomalu vzrůstající uvolňování této látky. Tato studie demonstruje vliv ozáření jako kontrolního faktoru při uvolňování aktivních látek s potenciální antimikrobiální aplikací v obalovém průmyslu. [31]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 POUŽITÉ MATERIÁLY, MĚŘICÍ PŘÍSTROJE A CHEMIKÁLIE

5.1 Použité materiály

Použitý nízkohustotní polyethylen LDPE (BRALEN RB 03-23) byl vytvořen firmou SLOVNAFT, a. s. (Bratislava, Slovenská Republika).

Jako antimikrobiální aditivum byl použit terpen allylanisole (ALY; 98%, CAS: 140-67-0), který byl získán z firmy Fluka a Sigma Aldrich.

Nosičem pro allylanisole byla zvolena dřevní moučka (WF; smrková), která byla pořizována samostatně. V této studii byly použity částice frakcí o velikosti od 75 do 126 μm .

5.1.1 Výroba a ozáření použitého materiálu

Vzorky PE a PE + 30% dřevní moučky s obsahem allylanisolu (PE + 30% WF) byly připraveny na Centru polymerních systémů. Ozařování gama zářením pak probíhalo v Národním centru pro radiační výzkum a technologie, Kahira, Egypt.

5.2 Použité měřicí přístroje

- Analytické váhy RADWAG XA 82/220.R2;
- Chladnička Whirlpool kombi WBE 34162;
- Laboratorní předvážky KERN EW 1500-2M;
- Přístroj pro měření tahu M350-5CT (Testometric Co., Ltd., Velká Británie);
- Rotační reometr Physica MCR 501 (Anton Paar Ltd., Graz, Rakousko);
- Laboratorní sušárna Memmert UFB 400;
- Plynový chromatograf Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra device vybavený kapilární kolonou z taveného oxidu křemičitého (SLB-5 MS, 30 m \times 0.25 mm, vrstva filmu = 0.25 μm , Supelco);
- Vysekávací lis;
- Soxhletův extraktor;
- Ostatní běžně dostupné laboratorní pomůcky

5.3 Použité chemikálie

He	Helium
CH ₃ OH	Methanol
SiO ₂	Oxid křemičitý
C ₆ H ₂ -1,2,3,4-(Cl) ₄	1,2,3,4-tetrachlorbenzen
N ₂	Dusík
C ₁₀ H ₁₂ O	4-allylanisol

6 POUŽITÉ METODY

U námi testovaných vzorků byly provedeny následující metody:

- Tahová zkouška
- Reologická analýza
- Stanovení obsahu gelové frakce
- Postupné uvolňování a kvantifikace uvolněných aditiv

6.1 Měření mechanických vlastností

6.1.1 Tahová zkouška

Tahovou zkouškou se zjišťují základní mechanické vlastnosti polymerního materiálu. Mechanické vlastnosti (Youngův modul, pevnost v tahu a napětí při přetržení) byly testovány za pomoci přístroje pro měření tahu (M350-5CT, Testometric Co., Ltd., United Kingdom) dle vyhlášky ČSN EN ISO 527-1-3:1997 za standardní teploty 23 °C. Materiál byl v podobě zkušebního tělesa natahován určitou silou a rychlostí ve směru své podélné osy až do přetrhnutí. Svorky se od sebe pohybovaly rychlostí 100 mm/min. Vzorky byly uchovány při relativní vlhkosti vzduchu 50 %, teplotě 23 °C po dobu 88 hodin k dosažení rovnováhy mezi vzorky před samotným testováním. Hodnoty byly stanoveny jako průměr z 10 měření pro každý vzorek.

Před samotnou tahovou zkouškou je nutno jednotlivě změřit rozměry konkrétního vzorku s přesností 0,01 mm digitálním posuvným měřidlem. Po změření tloušťky a šířky minimálně na třech místech byly vypočítány průměrné hodnoty a ty byly následně zadány do přístroje. Po upnutí zkušebního tělesa do svorek byla spuštěna tahová zkouška. Počítačový program poté z dat získaných měření sestavil tabulky hodnot a vypracoval grafy.

6.2 Reologická analýza

Reologické vlastnosti byly zkoumány pomocí rotačního reometru Physica MCR 501 (Anton Paar Ltd., Graz, Rakousko) za použití geometrie deska-deska o průměru 10 mm s mezerou o velikosti 500 μm . Měření probíhalo při 190 $^{\circ}\text{C}$ a v dusíkové atmosféře z důvodu zabránění degradaci vzorků. Byly provedeny následující druhy měření. Jako první byl proveden deformační test (strain sweep test) pro zjištění lineárních viskoelastických oblastí. Poté byl proveden frekvenční test (frequency sweep test) ve frekvenčním intervalu 0.1-100 rad/s a deformací 1%.

Různé strukturální změny v polymerních materiálech na molekulární úrovni, včetně změn distribuce molekulových hmotností (MW), zesíťování a / nebo tvorby frakce s nízkou molekulovou hmotností, lze v pokročilých reologických experimentech snadno objasnit.

U oscilačního frekvenčního testu (oscillatory frequency sweeps) se jedná o aplikaci sinusoidní deformace o určité úhlové rychlosti $\dot{\gamma}^*(\omega)$ a měření výsledného sinusoidního napětí (sinusoidal stress) $\sigma^*(\omega)$. Poměr napětí na deformaci se nazývá komplexní modul (komplex mechanical modulus) a je charakterizován následujícím vztahem:

$$G^*_{(\omega)} = G'_{(\omega)} + iG''_{(\omega)}$$

, kde i zastupuje imaginární číslo ($i^2 = -1$).

Komplexní viskozita je poté vyjádřena jako poměr napětí na rychlosti deformace

$$\eta^*_{(\omega)} = \eta'_{(\omega)} - i\eta''_{(\omega)} \quad \text{then} \quad G^*_{(\omega)} = i\omega\eta^*_{(\omega)}$$

Je známo, že nulová smyková viskozita η_0 je přímo závislá na molekulární hmotnosti a tuto závislost lze vyjádřit mocninovým zákonem (power-law) (Ferry, 1980):

$$\eta_0 \propto Mw^{\alpha}$$

Nulová smyková viskozita může být vypočítána z komplexní viskozity $\eta^*_{(\omega)}$ následovně:

$$\eta^* = G^*_{(\omega)}/i\omega = \eta' - i\eta'' \quad \text{and} \quad |\eta^*|_{\omega \rightarrow 0} = |\eta'|_{\omega \rightarrow 0} = \eta_0$$

Z pohledu dynamických dat je nejvhodnější použít empirický reologický model Cole-Cole distribuce (Montfort et al., 1984, Verney and Michel, 1989 and Vega et al., 1996), vyjádřený vztahem:

$$\eta^*_{(\omega)} = \eta_0/[1 + (i\omega\lambda_0)^{1-h}]$$

kde λ_0 představuje průměrnou relaxační dobu a h představuje parametr distribuce relaxační doby.

Tento model předpovídá variace viskozitních komponentů (η'' versus η') jako oblouk kruhu v komplexní rovině. Z tohoto znázornění lze jednoduše určit parametry distribuce: η_0 je získáno extrapolací oblouku kruhu na reálnou osu x , a parametr distribuce h je získán za pomoci změření úhlu Φ a dle výpočtu ze vztahu $\Phi = h\pi/2$. Úhel Φ svírá úsečka jdoucí od počátku osy do středu oblouku kruhu. Výsledkem řetězové rekombinace polymerních radikálů je vznik trojrozměrné sítě. Stoupající sklon lineární variace viskozitních komponent poukazuje na zesílení získané sítě.

Toto zobrazení může být užitečné k ilustraci změn molekulové hmotnosti a molekulové distribuce v závislosti na síle ozáření gama radiací.

6.3 Stanovení obsahu gelové fáze

Gelová zkouška byla provedena za účelem stanovení procentuálního zastoupení gelové frakce u vzorků čistého PE a PE obsahujícího 30% dřevní moučky a allylanisole (PE + 30 % WF). Toto stanovení bylo provedeno následovně: 100 mg od každého vzorku bylo rozpouštěno v 1,2,3,4-tetrachlorbenzenu (CAS 634-66-2) za teploty 160 °C po dobu 4 hodin. Roztok byl přefiltrován a zvážen a spočítán rozdíl před a po rozpouštění na filtračním papíru. Následně bylo vypočítáno procentuální zastoupení nerozpouštěné gelové frakce a směrodatná odchylka pro dvě provedená měření. Ve vypracovaných grafech nevyjadřuje spojovací úsečka lineární chování, pouze zvýrazňuje trendovou křivku.

6.4 Test uvolňování

Vzorky byly inkubovány v sušárně na 40 °C a odebírány týdně v množství 1 g. Vzorky byly extrahovány v Soxhletově extraktoru v 50 ml methanolu po dobu 18 hodin. Stanovení ALY obsaženého ve vzorcích bylo prováděno na GC/MS k posouzení efektu molekulárních změn v materiálu a ke stanovení uvolněného množství allylanisolu.

6.5 Kvantifikace aditiv

Množství allylanisolu bylo stanovováno v jednotlivých vzorcích PE + 30% WF na počátku po ozáření různými dávkami gama záření a po uvolňovacích experimentech pomocí plynové chromatografie v tandemu s hmotnostním spektrometrem (GC/MS). Zpočátku byl 1 g vzorku extrahován v Soxhletově extraktoru v 50 ml metanolu po dobu 18 hodin. Tento extrakt byl následně použit na GC/MS analýzu.

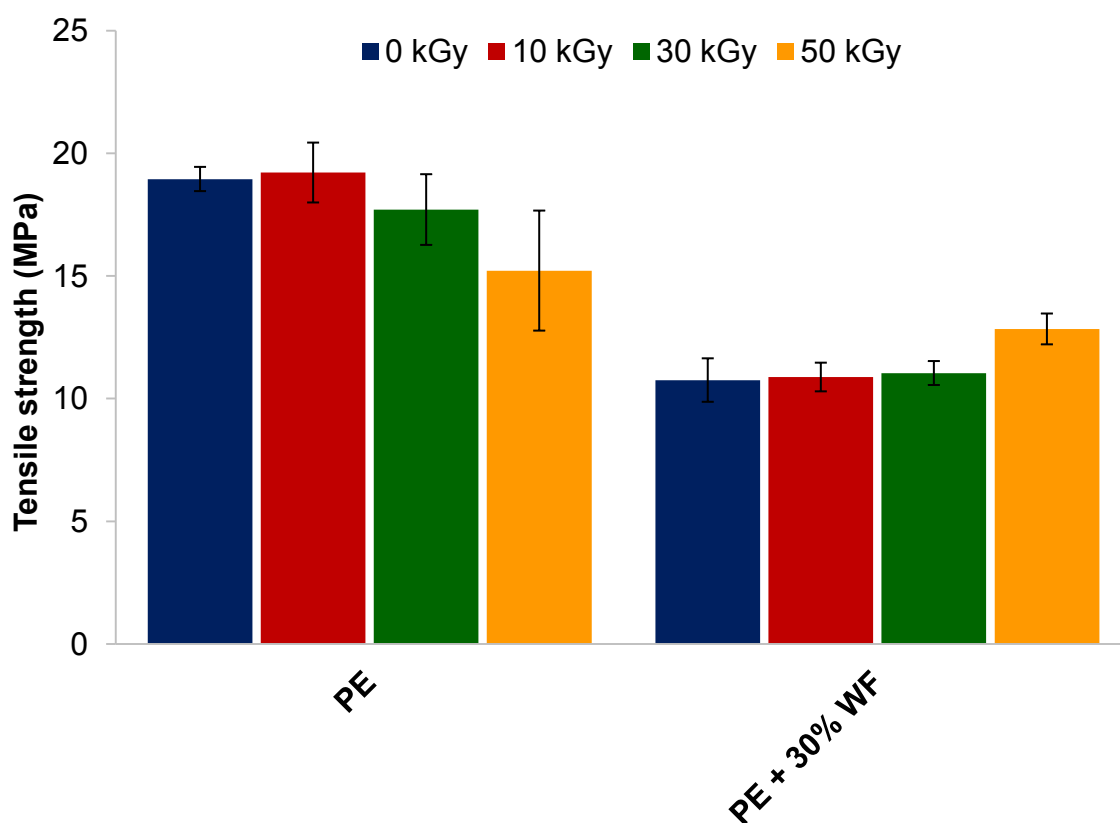
GC/MS analýza byla provedena na přístroji Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra device vybaveného kapilární kolonou z taveného oxidu křemičitého (SLB-5 MS, 30 m × 0.25 mm, vrstva filmu = 0.25 μm, Supelco). Jako nosný plyn bylo použito helium s průtokem 1,12 ml/min. Teplota injektoru byla nastavena na 200 °C a injektované množství vzorku činilo 1 μL. Teplota kolony se pohybovala okolo 70 °C po dobu 1 minuty a poté byla zvýšena ze 70 °C na 180 °C rychlostí 10 °C/min a na této teplotě setrvala 7 minut. Iontový zdroj měl teplotu 200 °C. Rozsah snímání činil 35–350 *m/z* (hmotnost/náboj). Teplota prostředí GC/MS byla nastavena na 300 °C

7 DISKUZE VÝSLEDKŮ

7.1 Mechanické vlastnosti

7.1.1 Měření pevnosti v tahu

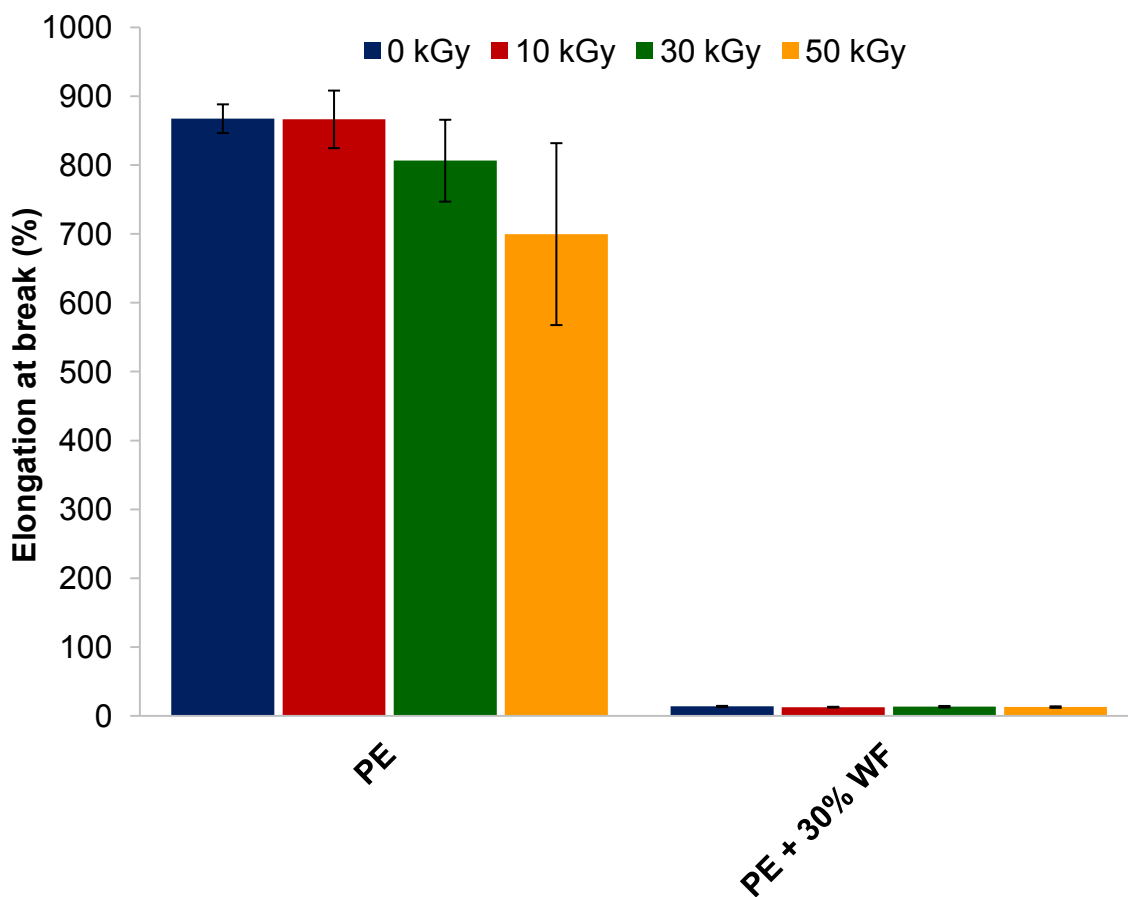
Z grafu pevnosti v tahu u daných vzorků (*Obr. 8*) můžeme pozorovat, že se pevnost v tahu u námi testovaných vzorků neplněného PE a PE + 30 % WF, ozářených různou silou, liší. Samotné ozáření vzorků ovlivňuje mez pevnosti pouze v jednotkách megapascalů, přičemž nejvyšší vliv mělo ozáření na čistý PE ozářený silou 50 kGy, kdy v porovnání s ostatními čistými vzorky PE je jeho pevnost v tahu nejvyšší. Nejvyšší vliv u plněného vzorku PE + 30 % WF mělo ozáření na vzorek ozářený silou 50 kGy, kde byla pevnost v tahu nejvyšší. Nejvyšší dosažená hodnota meze pevnosti v tahu u PE + 30 % WF ozářeného 50 kGy se přibližuje nejnižší hodnotě čistého PE ozářeného 50 kGy.



Obr. 8 Vliv dávky gama záření na pevnost v tahu čistého PE a PE + 30 % WF

7.1.2 Měření prodloužení při přetrhnutí

V grafu prodloužení při přetrhnutí v tahu (*Obr. 9*) můžeme pozorovat, že dochází k razantním rozdílům mezi testovanými vzorky neplněného PE a PE + 30 % WF. Obecně větší prodloužení v tahu vykazuje neplněný PE z důvodu nulového obsahu plniv. Tažnost je u neplněného PE ozářením podstatně ovlivněna tak, že se zvyšující se intenzitou ozáření klesá jeho schopnost prodloužení, prodloužení neplněného neozářeného PE a neplněného PE, ozářeného 10 kGy, dosahuje stejných hodnot, přibližně 870 %. Se zvyšující se silou ozáření pak poměrné prodloužení klesá přibližně o 200%. Prodloužení PE + 30 % WF razantně klesá oproti neplněnému PE na přibližných 15 % z důvodu obsahu plniva.

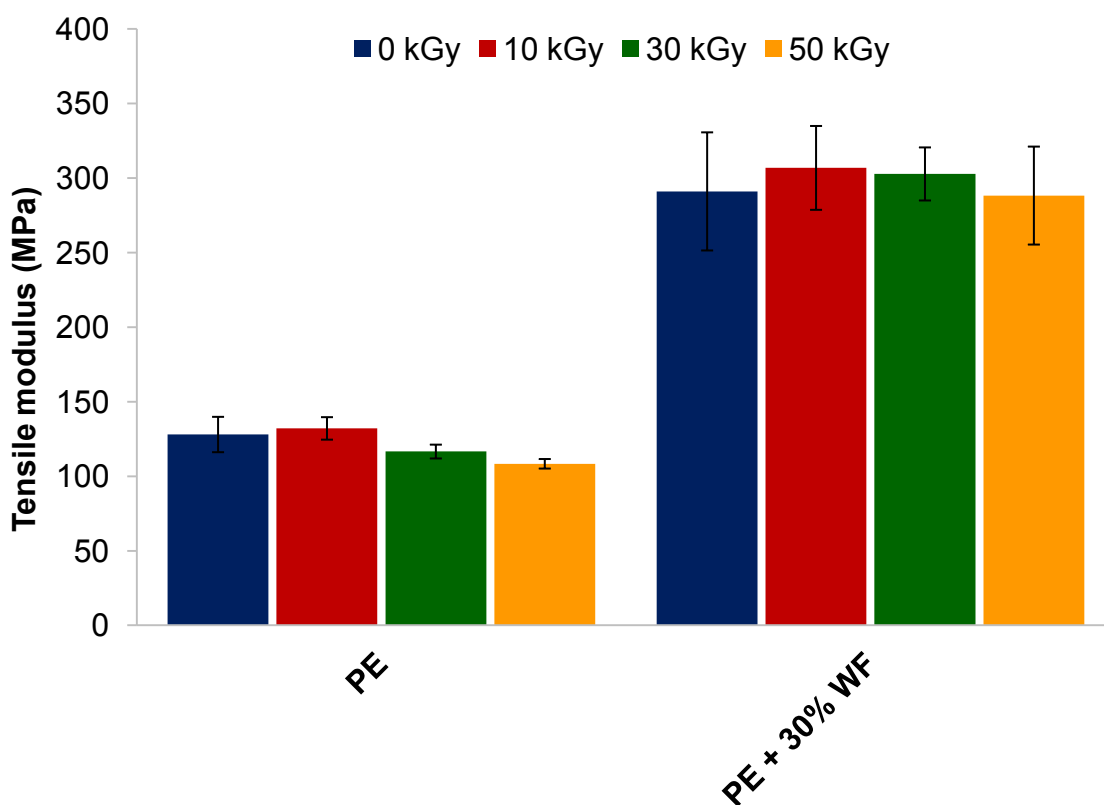


Obr. 9 Graf prodloužení vzorku při přetrhnutí u vzorků před a po vystavení gama záření o různé síle

7.1.3 Měření Youngova modulu

Youngův modul, jinak také modul pružnosti v tahu ukazuje, jaký existuje poměr mezi napětím a deformací, které napětí vyvolává. Při zatěžování se v této oblasti uplatňuje Hookův zákon. Vyššího Youngova modulu dosahují materiály, které potřebují k dosažení stejné deformace vyšší napětí.

V grafu modulu pružnosti v tahu (*Obr. 10*) můžeme vidět, že podstatně vyššího Youngova modulu dosahuje PE + 30 % WF. Youngův modul se u vzorku PE + 30 % WF hodnotově pohybuje okolo 300 MPa a u neplněného PE okolo hodnoty 130 MPa. Ionizační ozáření má na měřenou vlastnost téměř zanedbatelný vliv.

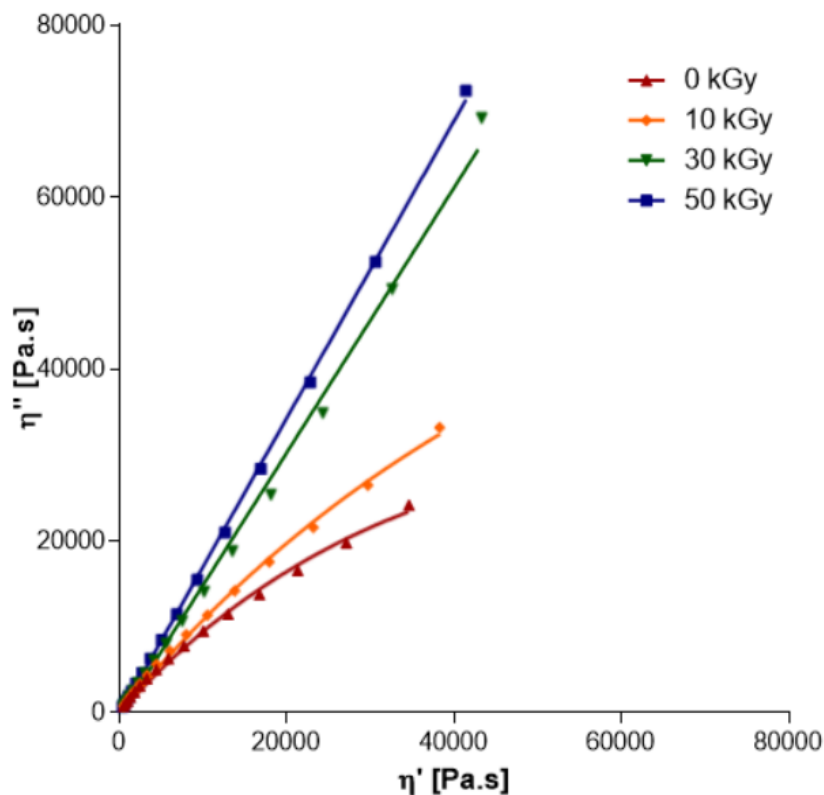


Obr. 10 Graf Youngova modulu u vzorků před a po vystavení gama záření o různé síle

7.2 Reologické vlastnosti a stanovení gelové frakce

7.2.1 Měření reologických vlastností

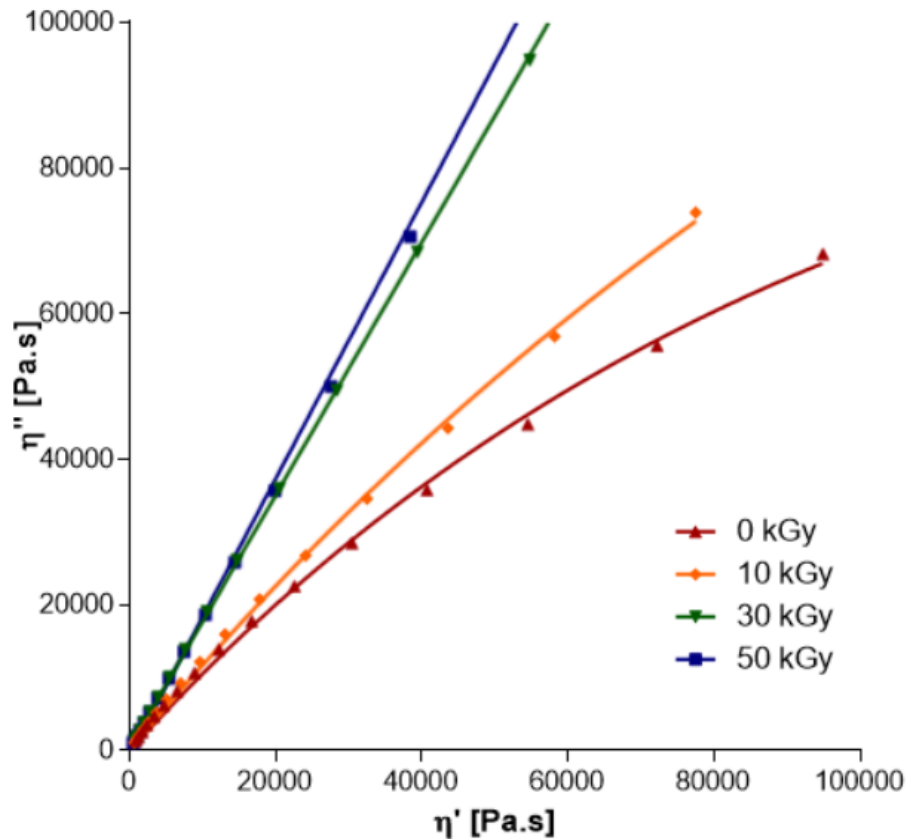
Z reologické teorie víme, že pokud lze body získanými z měření proložit křivka opisující tyto body, tak není vzorek zesíťovaný. Tento trend můžeme pozorovat jak u Cole-Cole diagramů pro ozářené a neozářené vzorky čistého PE (Obr. 11), tak i pro PE obsahující dřevní moučku (Obr. 12). V obou případech jde o vzorky neozářené nebo ozářené silou 10 kGy. Na obou grafech můžeme sledovat, že nejvyšší míru zesíťování vykazují vzorky ozářené silou 50 kGy (nejvyšší hodnota směrnice). U vzorků ozářených silou 30 kGy dochází ke změně chování na solid-like, polymer se chová více jako pevná látka než jako kapalina, teče jen jeho malá část, čemuž odpovídají i výsledky ze stanovení procentuálního obsahu gelové frakce (Tab. 5). U vzorků ozářených 10 kGy narostla nulová smyková viskozita η_0 přibližně dvakrát oproti neozářeným vzorkům (Tab. 2 a Tab. 3), z čehož je možné usuzovat, že docházelo k vzájemným rekombinacím polymerních řetězců a nárůstu molekulové hmotnosti, ale to ještě nevedlo k vzájemnému zesíťování.



Obr. 11 Viskozitní Cole-Cole diagram pro ozářené a neozářené vzorky neplněného PE při 190 °C

Tab. 2 Cole–Cole parametry versus síla ozáření pro ozářené a neozářené vzorky čistého PE

Síla ozáření [kGy]	η_0 [Pa s]	h	Směrnice
0	129170	0.47	
10	223606	0.44	
30			1.617
50			1.995



Obr. 12 Viskozitní Cole-Cole diagram pro ozářené a neozářené vzorky PE + 30 % WF při 190 °C

Tab. 3 Cole–Cole parametry versus síla ozáření pro ozářené a neozářené vzorky PE + WF 30 %

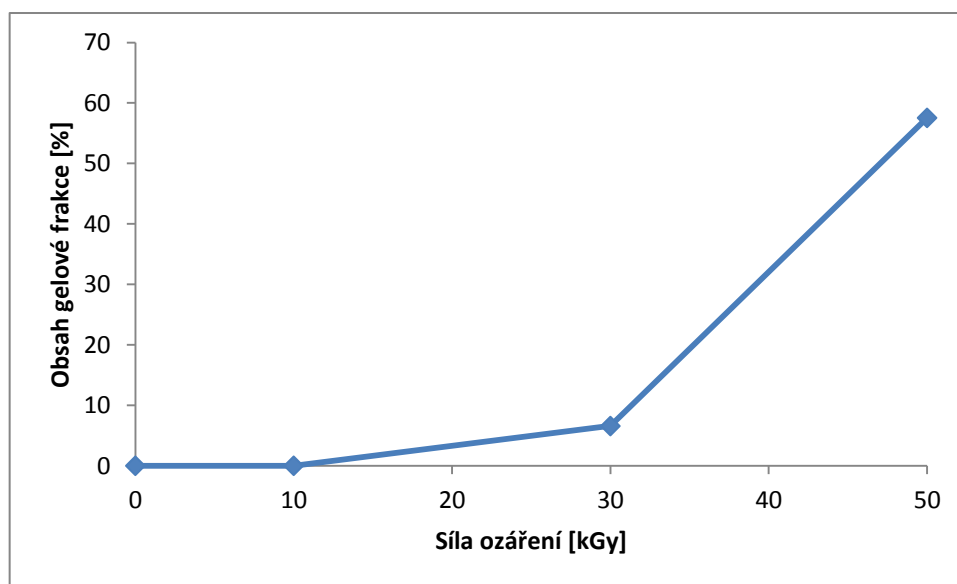
Síla ozáření [kGy]	η_0 [Pa s]	h	Směrnice
0	383740	0.46	
10	629960	0.44	
30			1.736
50			1.898

7.2.2 Stanovení obsahu gelové fáze

Jak můžeme pozorovat z tabulek i grafů, největší zesíťování vykazuje u neplněného PE vzorek ozářený 50 kGy (Tab. 4, Obr. 13) a u PE + 30 % WF vykazuje největší zesíťování vzorek ozářený 30 kGy (Tab. 5, Obr. 14), přičemž procentuální zastoupení gelové frakce u vzorku neplněného PE činí 57 % a u PE + 30 % WF průměrně 44 %.

Tab. 4 Procentuální zastoupení gelové frakce u vzorků neplněného PE

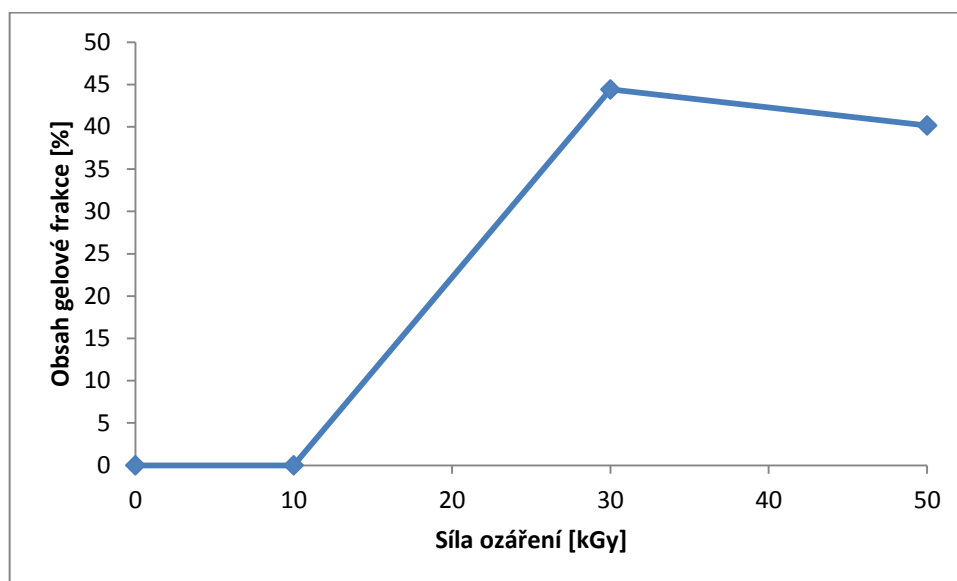
	0 kGy	10 kGy	30 kGy	50 kGy
	% podíl gel.fr.	% podíl gel.fr.	% podíl gel.fr.	% podíl gel.fr.
vzorek 1	0	0	3,69	60,72
vzorek 2	0	0	9,46	54,38
průměr	0	0	6,57	57,55
odchylka	0	0	4,08	4,48



Obr. 13 Obsah gelové složky u různě ozářených vzorků neplněného PE

Tab. 5 Procentuální zastoupení gelové frakce u vzorků PE+30 % WF

	0 kGy	10 kGy	30 kGy	50 kGy
	% podíl gel.fr.	% podíl gel.fr.	% podíl gel.fr.	% podíl gel.fr.
vzorek 1	0	0	44,08	40,68
vzorek 2	0	0	44,74	39,63
průměr	0	0	44,41	40,16
odchylka	0	0	0,47	0,74



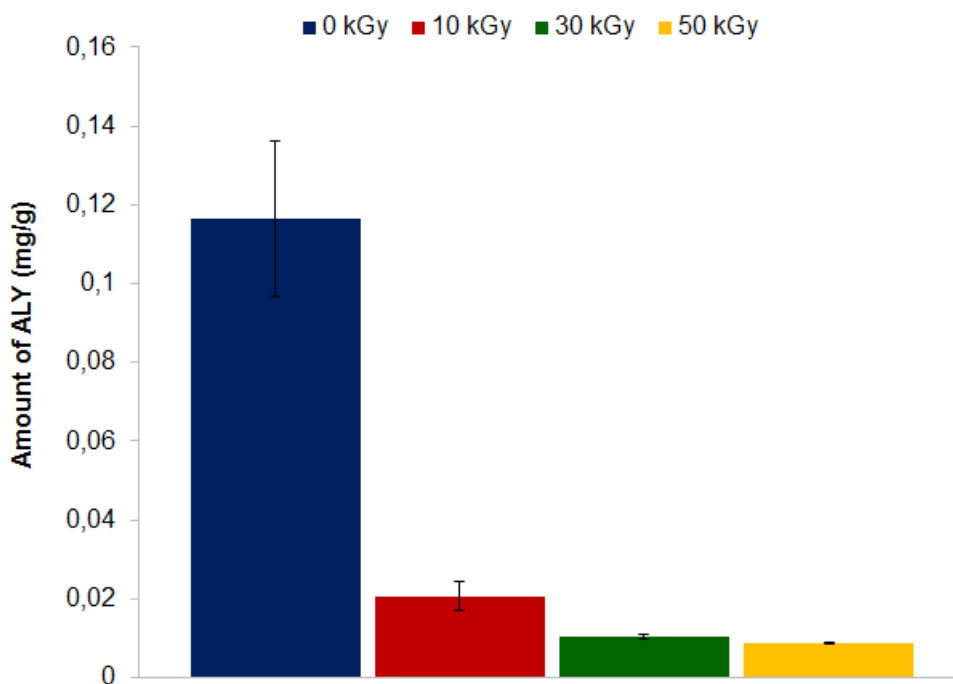
Obr. 14 Obsah gelové složky u různě ozářených vzorků PE + 30 % WF

7.2.3 Porovnání výsledků reologického měření a stanovení obsahu gelové fáze

Míra zesíťování vzorku je přímo úměrná síle ozáření vzorku. Nejvyšší míru zesíťování dle reologického testování projevily vzorky ozářené 50 kGy a to jak u neplněného PE, tak u plněného PE, což potvrzuje u vzorku neplněného PE i stanovení obsahu gelové frakce (Tab 4). Naopak nezesíťované byly vzorky neozářené nebo ozářené 10 kGy, přičemž u vzorků ozářených 10 kGy došlo k nárůstu nulové smykové viskozity η_0 přibližně dvakrát, což značí pouze nárůst molekulové hmotnosti. U vzorků plněných i neplněných, ozářených silou 30 kGy, dochází k solid-like chování, čemuž odpovídají i výsledky ze stanovení obsahu gelové frakce (Tab. 5).

7.3 Test uvolňování a kvantifikace aditiv

Aditivum allylanisole bylo obsaženo pouze ve vzorcích se dřevní moučkou, u kterých bylo následně zkoumáno jeho uvolňování v závislosti na čase. Následující graf (Obr. 15) znázorňuje, jaký vliv má ozáření na okamžité uvolnění obsaženého allylanisolu. Z grafu vyplývá, že i po ozáření nejnižší silou 10 kGy je úbytek allylanisolu razantní.

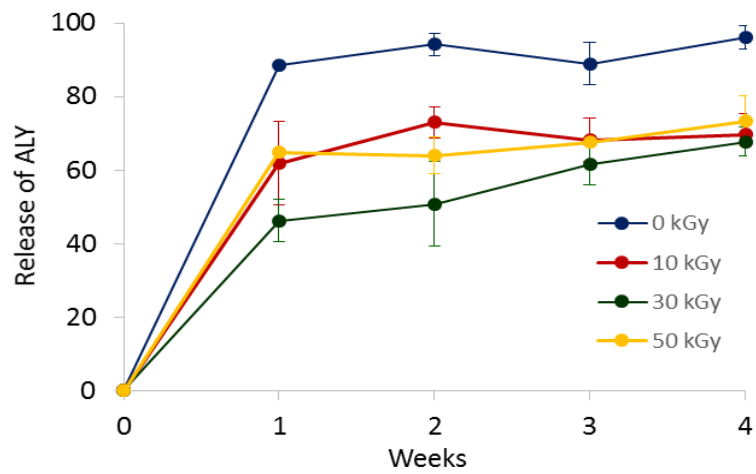


Obr. 15 Graf závislosti okamžitého uvolnění allylanisolu po ozáření různými dávkami gama záření

Z grafu závislosti množství uvolněného allylanisolu na době uvolňování (Obr. 16) můžeme pozorovat, že nejvyšší úbytek allylanisolu vykazovaly vzorky po prvním týdnu, nejvíce z nich neozářený vzorek a nejméně vzorek ozářený silou 30 kGy. U vzorků ozářených 10 a 50 kGy dochází po jednom týdnu ke zhruba stejnému uvolnění této antimikrobiální příměsi.

Nejvyšší celkový hmotnostní úbytek aditiva vykazoval neozářený vzorek, úbytek činil přibližně 95 hmotnostních procent. Vzorky ozářené 10, 30 a 50 kGy vykazovaly přibližně stejný hmotnostní úbytek mezi 60-70 hmotnostními procenty allylanisolu.

Obecně tedy můžeme sledovat, že ze vzorků ozářených jakoukoliv silou se aditivum uvolňuje hůře než z neozářeného vzorku, pravděpodobně v důsledku vytvořené polymerní sítě, která toho uvolňování polyethylenové matrice zpomaluje.



Obr. 16 Graf závislosti množství uvolněného allylanisolu na délce uvolňování u vzorků PE + 30 % WF o různé síle ozáření

ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo zjistit, jaký vliv má ozáření polyethylenu obsahujícího antimikrobiální aditivum na jeho strukturní vlastnosti a následně jaké budou mít tyto změny vliv na rychlost uvolňování daného antimikrobiálního aditiva. Z provedených testování a následného porovnání výsledků u neozářených a ozářených vzorků je patrné, že ozáření vzorků ionizačním zářením má relativně malý vliv na změnu mechanických vlastností, která je závislá na síle použitého gama záření. Obecně můžeme sledovat, že se zvyšující se dávkou ionizačního záření dochází ke zhoršení mechanických vlastností jak u vzorků bez plniva, tak u vzorků obsahujících dřevní moučku. Za výjimku můžeme považovat měření pevnosti v tahu u plněného vzorku, kde nejvyšší použitá ionizační síla 50 kGy zvýšila pevnost materiálu, řádově ale pouze o pár procent.

Vliv plniva (dřevní moučky) obsaženého ve vzorcích je pozorovatelný u všech zkoumaných vlastností, jak mechanických, tak reologických. S obsahem plniva se mechanické vlastnosti vzorku polyethylenu výrazně zhoršují. Nejvíce patrný je tento trend u testování poměrného prodloužení v tahu, kdy prodloužení neplněného vzorku převýšilo v řádu několika stovek procent prodloužení plněného vzorku.

Reologická testování prokázala, že u vzorků se zvýšeným obsahem plniva oproti neplněnému vzorku dochází k násobnému zvýšení nulové smykové viskozity η_0 . Síla použitého ozáření ovlivňuje míru zesíťování plněných i neplněných vzorků. Radiační zesíťování se projevilo v obou zkoumaných druzích polyethylenu po ozáření minimální silou 30 kGy.

Po ozáření plněného polyethylenu obsahujícího antimikrobiální aditivum (allylanisole) se toto aditivum uvolňovalo pomaleji než u neozářeného vzorku z důvodu radiačního zesíťování polymerní matrice.

Konečné výsledky měření bývají ovlivňovány mnoha faktory, stejně jako v případě popisovaného výzkumu, ale obecně je možné konstatovat, že razantnějších změn vlastností dosáhly v obou zkoumaných případech ozářené vzorky při vyšší dávce použitého záření. Úpravou polyethylenu ionizačním zářením lze ovlivnit výsledné vlastnosti ozařovaného vzorku. Použitá ozařovací dávka by měla být vždy volena s ohledem na požadované vlastnosti materiálu. Provedené testy se mohou do budoucna stát základem pro detailnější výzkum vlivu radiačního ozáření na vlastnosti polymerních látek obsahujících antimikrobiální aditivum.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] BĚHÁLEK L.: *Polymery* [online]. publi.cz, 2016 [cit. 2017-03-08]. ISBN 978-80-88058-68-7. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/01.html>
- [2] ČURDA, D.: *Balení potravin*. Praha: SNTL, ALFA, 1982.
- [3] DOBIÁŠ, J., ČURDA D.: *Balení potravin*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2004. Dostupné z: http://www.vscht.cz/ktk/www_324/studium/B/B.pdf
- [4] SMEJTKOVÁ A., DOBIÁŠ J.: *Obaly a obalová technika*, Praha, Česká zemědělská univerzita, 2004, ISBN 80-213-1315-3.
- [5] Polyethylene. *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001, [cit. 2017-02-22]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene>
- [6] MLEZIVA J.: *Polymery – struktura, vlastnosti a použití*, Praha, Sobotáles, 1993
- [7] HORÁKOVÁ J.: *Perspektivy aplikací kompozitů s polymerní matricí II.*, Praha, 1989, SIVO 2286, Prognostická studie, ÚVTEI/UTEIN. Vedoucí práce Miloš Vočadlo.
- [8] SAIN M., NISKA K. O.: *Wood Polymer Composites*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2008.
- [9] SOVA M., KREBS J. a kolektiv: *Termoplasty v praxi*, Praha, ONTL, 2001.
- [10] ŠUTA M.: *Chemické látky v životním prostředí a zdraví*. Brno: Ekologický institut Veronica, 2008.
- [11] AHVENAINEN, R.: *Novel food packaging techniques*. Cambridge: Woodhead Publishing in food science and technology, 2003, ISBN 1855736756. DROBNY J.G.: *Radiation Technology for Polymers*, Boca Raton: CRC Press LLC, 2010, ISBN 978-1-4200-9404-6.
- [12] Isoprenoidy. *MojeChemie.cz* [online]. 2015 [cit. 2017-03-15]. Dostupné z: <http://www.mojechemie.cz/Biochemie:Isoprenoidy>
- [13] ZEISBERGEROVÁ I., HEGEROVÁ L., VEPŘKOVÁ M., SVATOŇ J., HRADLOVÁ D., MAŠLÁŇOVÁ M.: *Učebnice Chemie* [online]. Olomouc, 2015 [cit. 2017-03-15]. Dostupné z: <https://eluc.kr-olomoucky.cz/verejne/lekce/2493>

- [14] COWAN, M. M.: *Plant products as microbial agents*, Clin. microbiol. Reviews, 1999, vol. 12, no. 4
- [15] Estragole. *The PubChem-open chemistry database* [online]. [cit. 2017-04-08]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Estragole#section=Top>
- [16] Committee on Herbal Medicinal Products. *Final Public Statement on the Use of Herbal Medicinal Products Containing Estragole*. London, 2005, EMEA/HMPC/137212/2005
- [17] SUPPAKUL, P., SONNEVELD, K., BIGGER, W. S., MILTZ, J: *Efficiency of polyethylene-based antimicrobial films containing principal constituents of basil*. LWT - Food Science and Technology, 2008, roč. 41, č. 5.
- [18] NOVÁKOVÁ, K.: *Vliv sterilizace na kvalitu instrumentaria*. Pardubice, 2015. Diplomová práce. Fakulta zdravotnických studií, Univerzita Pardubice. Vedoucí práce PhDr. Magda Taliánová, Ph.D.
- [19] SASCHKE, C.: *A Dictionary of Chemical Engineering*. Oxford: Oxford University Press, 2014.
- [20] What are Gamma-Rays? *LiveScience.com* [online]. 2015 [cit. 2017-03-09]. Dostupné z: <http://www.livescience.com/50215-gamma-rays.html>
- [21] HORSKÝ, P.: *Univerzitní příprava gymnaziálních učitelů fyziky (se zvláštním zřetelem ke kvantové mechanice)* [online]. Brno, 1996 [cit. 2017-03-29]. Dostupné z: <https://kof.zcu.cz/st/dp/horsky/html/2fotoel.html>. Diplomová práce. Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, Katedra obecné fyziky. Vedoucí práce Doc. RNDr. Aleš Lacina CSc.
- [22] Zdroje ionizujícího záření využívané ve zdravotnictví. *Radiobiologie* [online]. [cit. 2017-03-29]. Dostupné z: <http://fbmi.sirdik.org/4-kapitola/43/431.html>
- [23] DROBNY J. G.: *Radiation Technology for Polymers*, Boca Raton: CRC Press LLC, 2010, ISBN 978-1-4200-9404-6.
- [24] HOLÍK, Z.: *Vliv záření na vlastnosti polymerů: Změna vybraných mechanických vlastností v závislosti na absorbované dávce záření*. Zlín, 2013. Disertační práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Doc. Ing. Miroslav Maňas, CSc.
- [25] SINGH, A.: *Irradiation of polyethylene: Some aspects of crosslinking and oxidative degradation*. Radiation Physics and Chemistry 56, 1999.

- [26] CLEGG D. W., COLLYER A. A.: *Irradiation Effects on polymers*, Essex, Elsevier, 1991.
- [27] Radiační síťování plastů. BGS Beta-Gamma-Service GmbH & Co. KG.
- [28] LOPEZ-GONZALES V., MURANO P. S., BRENNAN R.E., MURANO E.A.: *Influence of various commercial packaging conditions on survival of Escherichia coli O157:H7 to irradiation by electron beam versus gamma rays*. Journal of Food Protection 62, 1999.
- [29] HAN J., CASTELL-PEREZ M. E., MOREIRA R. G.: *The influence of electron beam irradiation of antimicrobial-coated LDPE/polyamide films on antimicrobial activity and film properties*, LWT - Food Science and Technology, Volume 40, Issue 9, November 2007.
- [30] HAN J., CASTELL-PEREZ M. E., MOREIRA R. G.: *The Influence of Electron Beam Irradiation on the Effectiveness of Trans-cinnamaldehyde-coated LDPE/Polyamide Films*, Journal of Food Science, Volume 71, Issue 5, 2006.
- [31] HAN J., CASTELL-PEREZ M. E., MOREIRA R. G.: *Effect of Food Characteristics, Storage Conditions, and Electron Beam Irradiation on Active Agent Release from Polyamide-Coated LDPE Films*, Journal of Food Science, Volume 73, Issue 2, 2008.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

C	Uhlík
H	Vodík
O	Kyslík
PE	Polyethylen
LDPE	Nízkohustotní polyethylen
HDPE	Vysokohustotní polyethylen
PVC	Polyvinylchlorid
PET	Polyethylentereftalát
ALY	Allylanisole
WPC	Wood-Plastic Composite
WF	Dřevní moučka
IPE	Liten
rPE	Bralen
PA	Polyamid
MW	Molekulová hmotnost
e^-	Elektron
ε	Poměrná deformace
σ	Napětí v tahu [Pa]
η_0	Nulová smyková viskozita [Pa.s]
η''	Viskozitní část
η'	Elastická část
h	Parametr distribuce
E	Modul pružnosti tahu [MPa]
GC/MS	Plynová chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1</i> Strukturní vzorec PE [5]	14
<i>Obr. 2</i> Strukturní vzorec estragolu [15]	18
<i>Obr. 3</i> Typy ionizačního záření [20]	19
<i>Obr. 4</i> Polymery síťovatelné ionizačním zářením [27]	22
<i>Obr. 5</i> Strukturní vzorec polyethylenu [24]	23
<i>Obr. 6</i> Vznik volných radikálů [24]	23
<i>Obr. 7</i> Vznik C-C vazby [24]	23
<i>Obr. 8</i> Vliv dávky gama záření na pevnost v tahu čistého PE a PE + 30 % WF	33
<i>Obr. 9</i> Graf prodloužení vzorku při přetrhnutí u vzorků před a po vystavení gama záření o různé síle.....	34
<i>Obr. 10</i> Graf Youngova modulu u vzorků před a po vystavení gama záření o různé síle	35
<i>Obr. 11</i> Viskozitní Cole-Cole diagram pro ozářené a neozářené vzorky neplněného PE při 190 °C	36
<i>Obr. 12</i> Viskozitní Cole-Cole diagram pro ozářené a neozářené vzorky PE + 30 % WF při 190 °C	37
<i>Obr. 13</i> Obsah gelové složky u různě ozářených vzorků neplněného PE	38
<i>Obr. 14</i> Obsah gelové složky u různě ozářených vzorků PE + 30 % WF	39
<i>Obr. 15</i> Graf závislosti okamžitého uvolnění allylanisolu po ozáření různými dávkami gama záření.....	40
<i>Obr. 16</i> Graf závislosti množství uvolněného allylanisolu na délce uvolňování u vzorků PE + 30 % WF o různé síle ozáření	41

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1 Druhy polyethylenu [6]</i>	<i>14</i>
<i>Tab. 2 Cole–Cole parametry versus síla ozáření pro ozářené a neozářené vzorky čistého PE.....</i>	<i>37</i>
<i>Tab. 3 Cole–Cole parametry versus síla ozáření pro ozářené a neozářené vzorky PE + 30 % WF</i>	<i>37</i>
<i>Tab. 4 Procentuální zastoupení gelové frakce u vzorků neplněného PE.....</i>	<i>38</i>
<i>Tab. 5 Procentuální zastoupení gelové frakce u vzorků PE+30 % WF</i>	<i>39</i>