

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Využití silikonů v medicíně v aplikacích

Dana Nováková

Bakalářská práce

2017

University of Pardubice
Faculty of Chemical Technology

Use of silicones in medical applications

Dana Nováková

Bachelor thesis

2017

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2016/2017

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Dana Nováková**
Osobní číslo: **C14087**
Studijní program: **B2830 Farmakochemie a medicínální materiály**
Studijní obor: **Farmakochemie a medicínální materiály**
Název tématu: **Využití silikonů v medicínálních aplikacích**
Zadávací katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Z dostupných literárních pramenů vypracujte rešerši na téma silikonů a jejich struktura, vlastnosti a použití.
2. Popište a charakterizujte základní typy silikonů a způsob jejich výroby.
3. V literární rešerši se zaměřte zejména na využití silikonů v medicínálních aplikacích.
4. Získané informace přehledně zpracujte do jednotlivých kapitol.
5. Sepište závěrečnou zprávu.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Všechna dostupná chemická literatura.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Jana Machotová, Ph.D.

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Datum zadání bakalářské práce:

28. února 2017

Termín odevzdání bakalářské práce:

3. července 2017



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2017

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 12. 6. 2017

Dana Nováková

Ráda bych poděkovala vedoucí práce Ing. Janě Machotové, Ph.D. za vstřícný přístup, cenné připomínky, ochotu a hlavně za čas, který mi v průběhu zpracování bakalářské práce věnovala.

Velké poděkování patří i mé rodině a přátelům za jejich podporu při mém studiu na vysoké škole.

ANOTACE

Součástí této bakalářské práce je literární rešerše zaměřená na strukturu, vlastnosti, výrobu a zvláště použití silikonů. Jedná se o chemické sloučeniny, ve kterých jsou na křemíkové atomy navázány organické substituenty a kyslíkovými atomy jsou vzájemně spojeny do nerozvětvených, rozvětvených nebo síťovaných oligomerních nebo polymerních molekul. Výrobky ze silikonů jsou inertní, odolné vůči vodě, oxidaci a povětrnostním podmínkám. Jsou stálé při vysokých teplotách, elektricky nevodivé a vysoce propustné pro plyny a páry. Tyto materiály nacházejí širokou škálu uplatnění v mnoha oborech (lze je použít v medicíně, kosmetice, potravinářství i v elektrotechnice).

KLÍČOVÁ SLOVA

silikon, polyorganosiloxan, silikonový olej, polydimethylsiloxan, silikonový kaučuk, silikonová pryskyřice

TITLE

Use of silicones in medical applications

ANNOTATION

This bachelor thesis includes a literary background research on the structure, properties, production and particularly application of silicones. It deals with chemical compounds in which the organic substituents are attached to the silicon atoms and these are linked by oxygen atoms to unbranched, branched or crosslinked oligomeric or polymeric molecules. Silicone elastomers are inert, resistant to water, oxidation and weathering. They are stable at high temperatures, electrically non-conductive and highly permeable to gases and vapors. These materials have a wide range of applications in many fields (they can be used in medical applications, cosmetics, food industry and electrotechnics).

KEYWORDS

silicone, polyorganosiloxane, silicone oil, polydimethylsiloxane, silicone rubber, silicone resin

OBSAH

ÚVOD.....	11
1 OBECNÉ VLASTNOSTI SILIKONŮ A JEJICH STRUKTURA.....	12
2 VÝROBA SILIKONŮ.....	14
2.1 Příprava meziproduktů.....	15
2.1.1 Syntéza methylchlorsilanů.....	15
2.1.2 Syntéza methylchloridu.....	16
2.2 Grignardova syntéza.....	17
2.3 Přímá syntéza.....	18
2.4 Polykondenzace.....	19
3 TYPY SILIKONŮ A JEJICH VLASTNOSTI.....	22
3.1 Silikonové oleje.....	22
3.1.1 Silikonové emulze.....	24
3.1.2 Silikonové pasty a tuky.....	25
3.1.3 Silikonová maziva.....	25
3.2 Silikonové kaučuky.....	25
3.2.1 Silikonové tmely a lepidla.....	28
3.3 Silikonové pryskyřice.....	28
3.3.1 Silikonové gely.....	29
4 POUŽITÍ SILIKONŮ.....	30
4.1 Kosmetika.....	30
4.2 Elektrotechnika.....	30
4.3 Stavebnictví.....	31
4.4 Textilní průmysl.....	32
4.5 Potravinářský průmysl.....	32
4.6 Silikony pro medicínální aplikace.....	33
4.6.1 Stomatologie.....	33
4.6.2 Dermatologie.....	33
4.6.3 Oftalmologie.....	34
4.6.4 Plastická chirurgie.....	34
ZÁVĚR.....	37
POUŽITÁ LITERATURA.....	38

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Struktura silikonu	12
Obrázek 2: Struktura poly(difenylsiloxanu)	12
Obrázek 3: Nejběžnější organické skupiny nacházející se jako součást silikonového řetězce..	13
Obrázek 4: Struktura silikonového hydrofobního řetězce	13
Obrázek 5: Směs tří různých typů chlorsilanů.....	15
Obrázek 6: Struktura PDMS	21
Obrázek 7: Homogenizátor pro výrobu emulzí	24
Obrázek 8: Struktura bis(2,4-dichlorbenzoyl)peroxidu	26
Obrázek 9: Měkké silikonové čočky	28
Obrázek 10: Silikonový gel	29
Obrázek 11: Univerzální silikonové lepidlo	31
Obrázek 12: Kuchyňské silikonové rukavice	32
Obrázek 13: Silikonové otiskovací hmoty.....	33
Obrázek 14: Dva typy náplní implantátů.....	35
Obrázek 15: Kyslíková maska určená pro děti	36

SEZNAM ROVNIC

Rovnice 1: Redukce oxidu křemičitého.....	14
Rovnice 2: Příprava methylchlorsilanů.....	15
Rovnice 3: Syntéza methylchloridu	16
Rovnice 4: Grignardova syntéza.....	17
Rovnice 5: Přímá syntéza dimethyldichlorsilanu	18
Rovnice 6: Hydrolýza alkylchlorsilanu	19
Rovnice 7: Vznik dimethyldisilanolu	19
Rovnice 8: Vznik siloxanu.....	20
Rovnice 9: Výroba PDMS	21
Rovnice 10: Výroba silikonového oleje.....	23
Rovnice 11: Příprava lineárního kaučuku pomocí KOH	26

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Bod varu některých chlorsilanů a příbuzných sloučenin.....	17
Tabulka 2: Srovnání molekulové hmotnosti a viskozity methylsilikonových olejů.....	23
Tabulka 3: Výhody a nevýhody implantátů.....	35

SEZNAM ZKRATEK

cS	Jednotka viskozity (Centistoke)
FDA	Úřad pro kontrolu potravin a léčiv (Food and Drug Administration)
K	Jednotka teploty (Kelvin)
LED	Dioda emitující světlo (Light emitting diode)
n	Polymerační stupeň
PDMS	Polydimethylsiloxan (Polydimethylsiloxane)

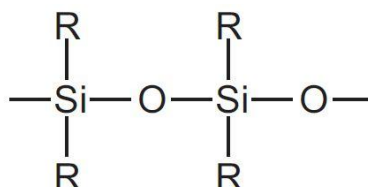
ÚVOD

Silikony jsou označovány jako zvláštní typ polymerů. Polymer je makromolekulární látka s vysokou molekulovou hmotností a je tvořen makromolekulami – částicemi složenými z velkého počtu atomů spojených do dlouhých řetězců. Silikony jsou polymery skládající se z pravidelného řetězce, ve kterém se střídá atom kyslíku a křemíku. Vazba mezi kyslíkem a křemíkem je velmi pevná, proto mohou vznikat nekonečně dlouhé stabilní řetězce. Silikony můžeme najít i pod názvem polyorganosiloxany nebo polymerizované silikony.

Vzhledem k vlastnostem silikonů, jako je inertnost, chemická odolnost, biokompatibilita a sterilizační vlastnosti, jsou tyto materiály předurčeny k širokému použití v oblastech zdravotnictví a biotechnologií. Patří také mezi neodmyslitelné pomocníky při stavbě či rekonstrukci domu, kde se využívá zejména jejich mrazuvzdornost, odolnost vůči UV záření, přilnavost k jiným materiálům a tepelná odolnost v širokém rozsahu teplot od -50 °C až do +305 °C. Působí hydrofobizačně a dle struktury to jsou odpěňovače nebo stabilizátory pěn. Jejich další vlastností je prakticky naprostá neškodnost pro živé organismy, proto jsou vzhledem k životnímu prostředí řazeny k velmi vhodným materiálům.^[1]

1 OBECNÉ VLASTNOSTI SILIKONŮ A JEJICH STRUKTURA

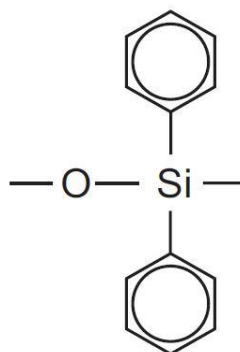
Pod pojmem silikony jsou zahrnuta zpravidla všechny organokřemičité sloučeniny. Jsou obecně nazývány také jako polyorganosiloxany nebo polymerizované silikony^[2]. Na obrázku 1 je obecně znázorněna jejich struktura.



Obrázek 1: Struktura silikonu^[3]

R odpovídá organickému substituentu (např. CH₃, CH₃CH₂, fenyl)

Už z názvu siloxany lze odvodit, že hlavní součástí jejich kostry bude křemík (silicon), kyslík (oxygen) a alkan (alkane). Proto jim je přidělen obecný vzorec zapsaný jako [R₂SiO]_n, kde *n* značí polymerační stupeň. V případě, že na siloxanový řetězec jsou vázány fenylové substituenty, výsledný silikon je označen jako poly(difenylsiloxan), jehož struktura je zobrazena na obrázku 2.^[3]

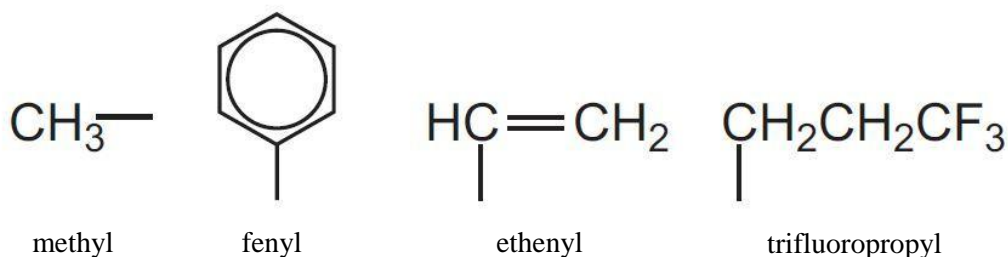


Obrázek 2: Struktura poly(difenylsiloxanu)^[3]

Díky své anorganické struktuře se silikony vyznačují výjimečnými vlastnostmi. Disponují i z různých hledisek velmi příznivými vlastnostmi. Vazba Si-O, která je charakterizována vysokou vazebnou energií, dodává silikonům důležitou vlastnost, tepelnou stabilitu^[4]. Vliv na vlastnosti silikonů také má povaha organického substituentu. Organickým substituentem je zpravidla methyl, ethyl nebo fenyl skupina. Pokud součástí makromolekuly

silikonu je fenyl skupina, tyto materiály jsou tvrdší než polymery s methylovými skupinami. O daném použití určitých forem silikonů bude zmíněno v následujících kapitolách^[3].

Obrázek 3 znázorňuje řadu organických skupin, které mohou nahradit methylovou skupinu v řetězci silikonu. Vlastnosti silikonů mohou být ovlivněny i změnou délky –Si-O- řetězce nebo síťováním řetězce. Mohou přecházet z kapalných gelů do gumy, popř. tvrdého plastu.^[5]

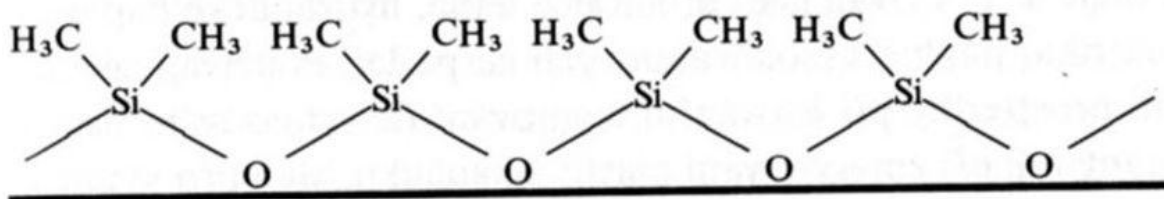


Obrázek 3: Nejběžnější organické skupiny nacházející se jako součást silikonového řetězce^[3]

Jak již bylo zmíněno, za nejdůležitější vlastnost silikonů se považuje jejich tepelná stabilita, díky které jsou silikonové schopny odolávat teplotám v širokém rozmezí od $-100\text{ }^\circ\text{C}$ do $+250\text{ }^\circ\text{C}$ ^[6]. Proto jsou také označovány jako inertní materiály, které jsou právě velmi stálé při vyšších teplotách a téměř nereagují s ostatními látkami^[7].

Dále silikonové vynikají svojí odolností vůči slunečnímu záření, kyslíku a ozónu. Nepodléhají ani povětrnostním jevům^[8]. V závislosti na struktuře a složení se jedná o elektricky izolující a nevodivé, nehořlavé látky, které jsou součástí izolace pro transformátory nebo i elektrické vedení^[9].

Mezi jejich další vlastnosti lze zařadit hydrofobicitu, což znamená, že jsou schopné odpuzovat vodu, a proto velice dobře propouští vodní páry. Hydrofobní chování je způsobeno tím, jak jsou orientovány alkylskupiny na polysiloxanovém povrchu, povrch má charakter podobný parafínu (viz obrázek 4).^[11]



Obrázek 4: Struktura silikonového hydrofobního řetězce^[10]

Obecně se vyznačují malou závislostí mnohých fyzikálních veličin na teplotě a významnými povrchovými vlastnostmi. Mají velmi nízké povrchové napětí. Malá změna fyzikálních hodnot (viskozity, elektroizolačních vlastností aj.) s teplotou je způsobena malými mezimolekulovými silami.^[10]

Řadí se k nejméně toxickým polymerům, nemají žádný zápach ani chuť, nezpůsobují korozi jiných materiálů, a proto jsou zařazeny k fyziologicky inertním materiálům.^[11]

Z hlediska životního prostředí se jedná o naprosto neškodné sloučeniny pro živé organismy. Díky zmíněným vlastnostem silikony patří mezi perspektivní sloučeniny, které mají širokou škálu uplatnění v různých odvětvích.^[12]

Jedinou nevýhodou je jejich vysoká pořizovací cena, která je důsledkem nákladné a náročné výroby.^[13]

2 VÝROBA SILIKONŮ

První zmínka o organokřemičitých sloučeninách byla již na počátku 19. století, kdy významným chemikem J. J. Berzeliusem byl objeven tetrachlorsilan neboli chlorid křemičitý. Vyznamenal se také tím, že izoloval volný křemík a v roce 1848 vyrobil tetraethoxysilan, což bylo považováno za základ siloxanů.^[14]

Silikony jsou obecně vyrobeny z čistého křemíku, který se získává redukcí oxidu křemičitého ve formě písku s uhlíkem podle následujícího schématu (viz rovnice 1). Tato reakce probíhá za vysokých teplot.



Rovnice 1: Redukce oxidu křemičitého^[3]

Z hlediska porovnání s jinými procesy se výroba silikonů považuje za komplikovanější proces, protože zahrnuje mnoho výrobních kroků. Pro přiblížení byly vybrány nejvýznamnější typy syntéz pro průmyslovou výrobu, mezi které patří Grignardova syntéza, přímá syntéza, polymerace a polykondenzace.^[15]

2.1 Příprava meziproductů

Nejprve jsou připraveny výchozí látky, jimiž jsou alkyl- nebo arylchlorsilany. Mezi nejznámější se uvádí methylchlorsilany. Chlorsilany mohou místo methyl skupiny obsahovat i fenyl skupinu, jedná se tedy o silany s různou organickou funkční skupinou.

2.1.1 Syntéza methylchlorsilanů

V roce 1942 byla objevena Müller-Rochova syntéza, která nám poskytla právě potřebný dimethyldichlorsilan pomocí reakcí elementárního křemíku s methylchloridem (viz rovnice 2).^[5]

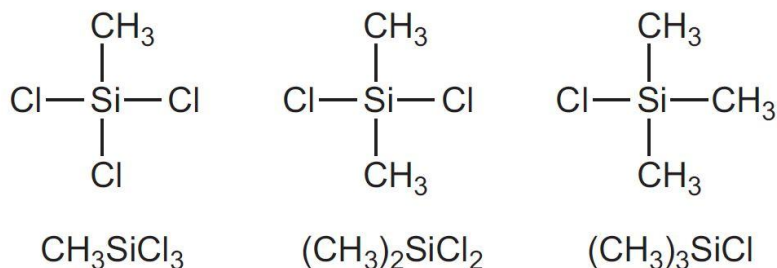


Rovnice 2: Příprava methylchlorsilanů^[16]

Obecně jsou alkyl- a arylchlorsilany získávány zpravidla přímou syntézou z alkyl- nebo arylchloridů a elementárního křemíku s mědí jako katalyzátorem za teplot 250 až 450 °C. Celý proces probíhá ve fluidním reaktoru.^[10]

V tomto případě může vznikat směs mono-, di- nebo trifunkčních chlorsilanů, RSiCl_3 , R_2SiCl_2 nebo R_3SiCl , kde R značí organický substituent (viz obrázek 5). Z ekonomického hlediska je výhodné udržet ve směsi co nejnižší podíl methyltrichlorsilanu jako hlavního vedlejšího produktu.^[3]

Reakce, zobrazená ve schématu rovnice č. 2, je dána podmínkami, probíhá zpravidla při teplotě 570 K pod mírným tlakem a v přítomnosti měděného katalyzátoru^[16]. Tato reakce je exotermní a poskytuje výtěžek 85 až 90%^[5].



Obrázek 5: Směs tří různých typů chlorsilanů^[3]

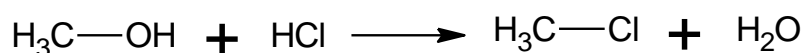
Reakční směs, obsahující chlorsilany a některé složky, které mají body varů velmi blízké, se podrobí frakční destilaci, aby se chlorsilany zbavily různých nečistot a oddělily se hlavní reakční komponenty. Mezi nejdůležitější z nich se řadí dimethylchlorsilan, který hydrolyzuje a následně polykondezuje za vzniku silikonových polymerů. Při výrobě chlorsilanů by se mělo dbát na přísné bezpečnostní předpisy. S těmito látkami by se mělo zacházet opatrně, protože vznikající výpary chlorsilanů jsou míšeny s vlhkým vzduchem a stávají se hořlavými.^[16]

Podobným způsobem výroby jako u methylchlorsilanů mohou být připravovány fenylchlorsilany, a to přímou syntézou z chlorbenzenu a křemíku. Liší se zde jen reakční podmínky, reakce je pochopitelně dána vyšší teplotou (asi 500 °C). V podstatě vzniká difenyldichlorsilan a fenyltrichlorsilan. Fenylchlorsilany lze vyrobit substitucí na vazbách Si-H. Syntézy probíhají bez využití katalyzátoru a tlaku. Při výrobě methylfenylchlorsilanů je využívána i Grignardova syntéza.^[13]

2.1.2 Syntéza methylchloridu

Methylchlorid (CH₃Cl) vzniká podle chemické rovnice (viz rovnice 3), kdy reaguje chlorovodík v plynné fázi a methanol. Při této reakci není za potřebí katalyzátoru, ale záleží na volbě výrobce, zda využije katalyzátor k urychlení reakce (např. Al₂O₃, ZnCl₂). Proces probíhá v rozdělených fázích, kdy nejprve reaguje chlorovodík v přebytku a poté následuje reakce methanolu. Provozní teploty jsou obvykle 150 – 200 °C a tlak v rozmezí od 2 do 3 barů.^[8]

Vedlejším produktem je dimethylether. Kyselina chlorovodíková a v některých případech nezreagovaný methanol jsou regenerovány a vráceny zpět do procesu. Zbývající stopy par kyseliny chlorovodíkové, vody a malého objemu dimethyletheru jsou absorbovány v kyselině sírové, která může být opětovně získána na regeneraci kyseliny sírové. Methylchlorid je poté zkapalněn tzv. kryokondenzací a připraven jako surovina pro přímou syntézu. Kryokondenzace je proces, který bývá nejčastěji prováděn s chladicími kapalinami nebo plyny s pomocí využití kryokondenzačních vývěv.^[8]

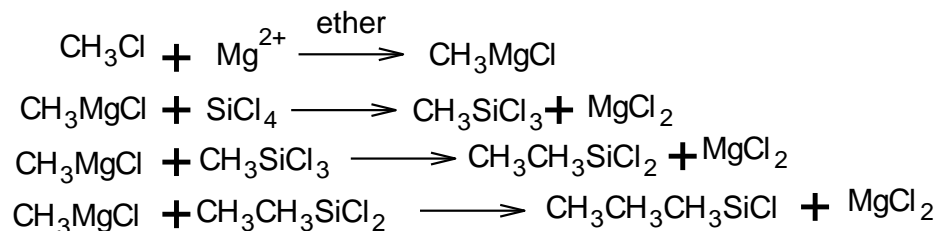


Rovnice 3: Syntéza methylchloridu^[8]

2.2 Grignardova syntéza

Grignardova syntéza spočívá v reakci Grignardova činidla a methylchlorsilanů, které jsou velmi důležitými výchozími látkami. Tato metoda se stala velmi příznivou cestou výroby silikonů, byla propagována Kippingem již v roce 1904.^[7]

Nejprve reaguje alkyl- nebo arylhalogenid s hořčíkovými hoblinami v přítomnosti etheru, poté působením tetrachloridu křemíku vzniká alkylchlorsilan a chlorid hořečnatý (viz rovnice 4).



Rovnice 4: Grignardova syntéza^[7]

Reakce probíhá v jednotlivých krocích podle schématu. Produkty se izolují z reakční směsi filtrací, aby došlo k odstranění chloridu hořečnatého. Poté následuje destilace chlorosilanů v několika kolonách k získání vysoké čistoty. Frakční destilace je považována za obtížnou fázi procesu z důvodu podobných bodů varu chlorsilanů, které jsou uvedeny v tabulce 1. Rozdíl v bodech varu mezi dvěma hlavními produkty, dimethyldichlorsilanem a methyltrichlorsilanem, je 4,3 °C. Vzhledem k tomu, že jsou extrémně vysoké požadavky na čistotu, jsou využívány kolony s vysokým počtem destilačních pater a některé separace jsou považovány za náročné.^[7]

Tabulka 1: Bod varu některých chlorsilanů a příbuzných sloučenin^[7]

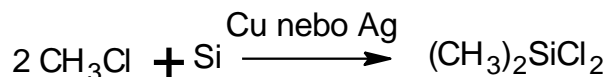
Sloučenina	Bod varu (°C)
(CH ₃) ₂ SiCl ₂	70,0
CH ₃ SiCl ₃	65,7
(CH ₃) ₃ SiCl	57,0
CH ₃ SiHCl ₂	41,0
SiCl ₄	57,6
(CH ₃) ₄ Si	26,0

Grignardova metoda patří k nejstarším využívaným procesům při výrobě silikonových monomerů, která byla jedna z prvních nejrychleji a nejsnáze realizovatelných cest. Hlavní výhodou je její flexibilita, neboť je vhodná pro přípravu celé řady organických sloučenin.^[13]

Z ekonomických důvodů mezi hlavní nevýhody patří nestálost, značná reaktivnost organohořečnatých sloučenin, reakce ve velkých objemech a obtížná izolace monomerů. Dalším nedostatkem této metody je použití velmi hořlavého rozpouštědla etheru, který má bod varu kolem 35 °C.^[13]

2.3 Přímá syntéza

V dnešní době je převážná část alkyl- nebo arylchlorsilanů vyráběna přímou syntézou, která je založena na reakci vysokoprocentního křemíku a organického halogenidu v plynné fázi. Přítomnost měďnatého nebo stříbrného katalyzátoru usnadňuje reakci, zvyšuje reaktivitu, výtěžek a je schopný tvořit nestálé organokovové sloučeniny. Práškový křemík je základní surovinou pro výrobu silikonů. Pro dosažení maximální účinnosti chemické reakce přímou syntézou spočívá nejlepší dostupná technika, která využívá elementární křemík s velikostí částic < 1 mm. Syntéza dimethyldichlorsilanu probíhá podle následujícího schématu (viz rovnice 5).^[13]



Rovnice 5: Přímá syntéza dimethyldichlorsilanu^[13]

Nejdůležitějším faktorem při přímé syntéze je reakční teplota, která musí být v takovém rozmezí, aby reakce probíhala dostatečnou rychlostí, aniž by se organická skupina štěpila.

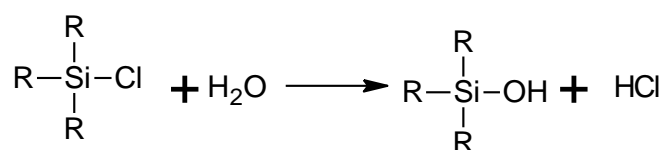
Z ekonomického hlediska je tato metoda výhodnější, zahrnuje podstatně méně kroků a rozhodně využívá menší množství surovin. Oproti Grignardově metodě je považována za novější metodu. Energie vznikající při tomto procesu je rekuperována a použita zejména pro destilaci.^[7]

Za hlavní nevýhody tohoto procesu lze považovat jeho nepružnost, náročnost z energetického hlediska a také vznik malého množství vedlejších produktů.^[13]

2.4 Polykondenzace

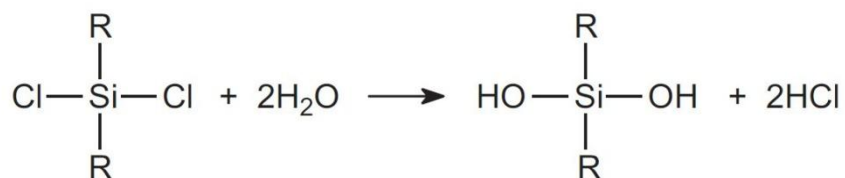
Monomerní alkyl- či arylchlorsilany se vodou hydrolyzují na silanoly, které jsou velmi reaktivní a neizolovatelné a kondenzují dále na produkty obsahující siloxanové vazby $-\text{Si-O-Si-O}-$.^[10]

Rovnice 6 popisuje reakci alkylchlorsilanu s vodou za vzniku kyseliny chlorovodíkové a alkylsilanolu^[17]. Při výrobě musí být manipulováno s kyselinou chlorovodíkovou velmi opatrně, aby nedošlo během procesu ke korozi zařízení^[18]. Tato reakce je exotermní a provádí se průmyslově kontinuálním způsobem. Jedná se o proces, při kterém probíhá stálý (nepřerušovaný) tok materiálu od operace k operaci^[16].



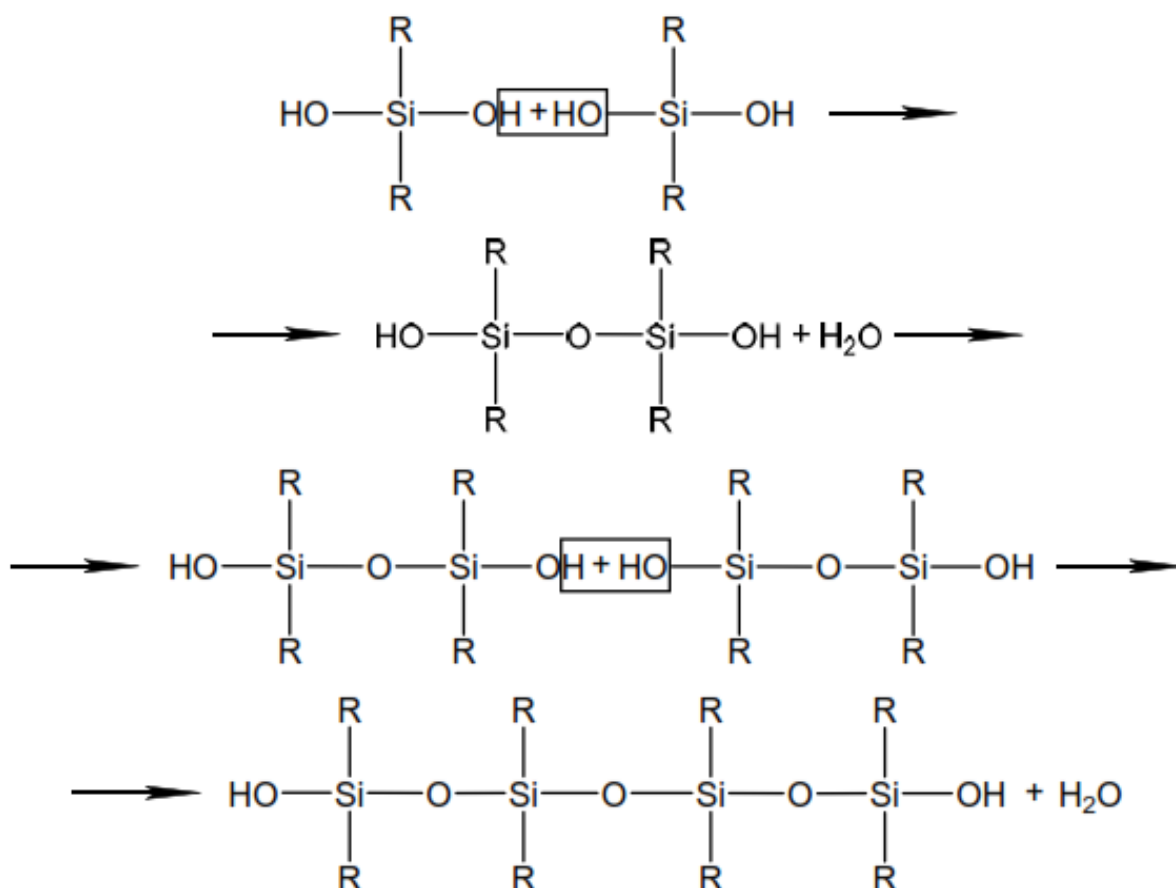
Rovnice 6: Hydrolyza alkylchlorsilanu^[3]

Mezi nejjednodušší alkylsilanoly patří dimethyldisilanol, obsahující dvě hydroxylové skupiny vázané na křemík. Rovnice 7 zobrazuje dialkyldichlorsilan hydrolyzující se na molekulu se dvěma hydroxylovými skupinami.^[3]



Rovnice 7: Vznik dimethyldisilanolu^[3]

Získané alkylsilanoly se díky svým hydroxylovým skupinám stávají velmi reaktivními a podléhají tzv. polykondenzaci, což je reakce, při které dochází k odštěpení vody a vzniku mono- až třífunkčních siloxanů. Schéma 8 zobrazuje spontánní reakci hydroxylových skupin silanolu za vzniku siloxanu. Pokud se jedná o dvoufunkční monomery, tak polykondenzací vznikají lineární makromolekuly.^[16]



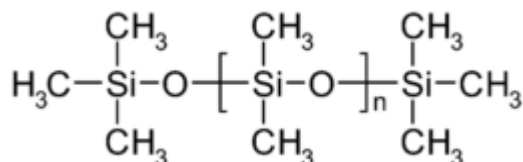
Rovnice 8: Vznik siloxanu^[19]

Pokud různé silanové monomery a jejich směsi jsou hydrolyzovány, lze získat produkty s odlišnými vlastnostmi. Složení získaných produktů závisí zpravidla na podmínkách hydrolyzy, hlavně na pH, teplotě, na přítomnosti rozpouštědla aj. Hydrolyza chlorsilanů v kyselém prostředí probíhá rychleji než v alkalickém prostředí. Rovněž také závisí na velikosti substituentů – čím jsou větší, tím pomaleji hydrolyza probíhá. Pouze silanoly s velkými substituenty lze izolovat. Hydrolyza je prováděna za teplot do 30 °C.^[10]

Kondenzace silanolů probíhá velmi rychle a je katalyzována protonickými i Lewisovými kyselinami. Vznik siloxanových vazeb může být katalyzován i alkáliemi.

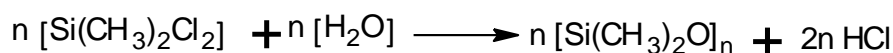
Pokud by organickým zbytkem byla methylová skupina, tak by polymerem byl polydimethylsiloxan (PDMS). Aby se jednalo o polydimethylsiloxany, musí jejich polymerační stupeň obsahovat aspoň 20-50 stavebních jednotek dimethyldichlorsilanu, navzájem kovalentně vázaných.^[20]

Mezi nejznámější patří PDMS, jehož molekulový vzorec je značen jako $((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_n$ (viz obrázek 6)^[3]. Tento polymer je charakterizován jako bezbarvá kapalina s viskozitou od $6,5 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ do $10^4 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ při $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Je nerozpustný ve vodě a má neobvyklou kombinaci vlastností, jako je velmi nízká těkavost a nízké povrchové napětí^[21].



Obrázek 6: Struktura PDMS^[22]

Konkrétní příklad výroby PDMS je dán následujícím schématem, kdy výchozí látka dimethyldichlorsilan hydrolyzuje v přítomnosti přebytku vody (viz rovnice 9). V průběhu polymerace se vyvíjí nebezpečný plynný chlorovodík.^[11]



Rovnice 9: Výroba PDMS^[23]

Silikony mohou být syntetizovány jako makromolekuly s různou délkou siloxanového řetězce, s různým typem a funkčností postranních skupin a možností síťování mezi makromolekulárními řetězci. Tím se získají silikonové materiály, které mohou být aplikovány v odlišných odvětvích.^[23]

3 TYPY SILIKONŮ A JEJICH VLASTNOSTI

Silikony mohou být děleny podle poměru organického substituentu na:

- oleje
- emulze
- pasty a tuky
- maziva
- kaučuky a pryže
- tmely a lepidla
- pryskyřice
- gely

3.1 Silikonové oleje

Silikonové oleje jsou běžně známé jako silikonové roztoky nebo silikony v průmyslu. Chemicky se jedná o polydimethylsiloxany (PDMS) zakončené trimethylsiloxanovou skupinou. Tyto polymery mohou obsahovat i methylfenyl- event. i difenylsiloxyskupiny. Jejich příprava spočívá v reakci čistého dimethyldichlorsilanu se silně okyselenou vodou. Jako terminační složka je přidáván trimethylchlorsilan (viz rovnice 10)^[24]. Množstvím terminační složky je regulována molekulová hmotnost a viskozita^[10].

Svémi vlastnostmi se podobají minerálním olejům nebo více polárním olejům (např. esterové oleje, přírodní tuky nebo oleje)^[25]. Vyznačují se velmi slabými mezimolekulárními silami a nízkou vazebnou energií, která má za následek vynikající mazací vlastnosti s vysokou vodoodpudivostí^[26].

Hlavní rozdíly mezi silikonovými oleji závisí na jejich molekulové hmotnosti, tj. délce lineárních siloxanových řetězců, chemické struktúře postranních skupin a typu koncových skupin polymerních řetězců. Tak každý druh silikonového oleje získá své specifické chemické a fyzikální vlastnosti. Viskozita různých druhů silikonových olejů vyplývá z molekulové hmotnosti polymerů. Pokud dojde k prodloužení délky řetězce polymeru, tak hodnota viskozity vzroste^[27]. Pro silikonové oleje je určeno široké rozmezí viskozity od 0,65 – 1 000 000 cS^[28]. V tabulce č. 2 je uvedena jejich velmi nízká viskozita vzhledem k molekulové hmotnosti^[10].

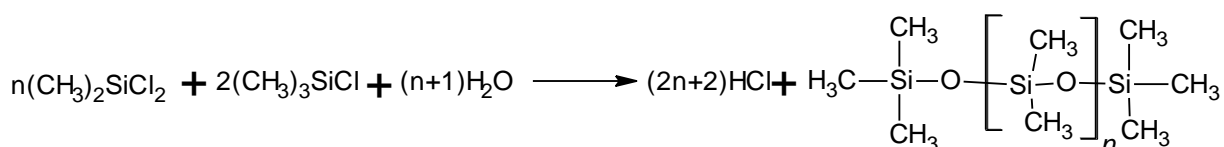
Tabulka 2: Srovnání molekulové hmotnosti a viskozity methylsilikonových olejů^[10]

\bar{M}_n	Kinematická viskozita při 20 °C
	$cm^2 \cdot s^{-1}$
3600	0,6
17000	4,4
21000	6,8
30000	14,4

Mezi další důležité vlastnosti silikonových olejů patří jejich nízká toxicita, nízké povrchové napětí a také, že jsou ve své podstatě inertní vůči jiným substrátům. Na rozdíl od minerálních olejů se jejich viskozita mění velmi málo a to i v širokém rozmezí teplot.^[29]

Silikonové oleje jsou obecně bezbarvé kapaliny bez zápachu, které vykazují vynikající odolnost vůči teplu, chladu a vlhkosti^[30]. Kromě toho se také vyznačují velmi dobrými elektrickými vlastnostmi, jsou tepelně stálé v širokém rozmezí teplot (-70 °C do +200 °C)^[7].

Methylsilikonové (PDMS) oleje odolávají na vzduchu teplotám do 150 až 180 °C. Pokud dojde k překročení této teploty následkem oxidace, nastane síťování řetězců a zvyšování viskozity. Ve vakuu nebo v inertní atmosféře lze tyto oleje trvale používat až do 300 °C. U fenylmethylsilikonových olejů je jejich tepelná odolnost ještě vyšší, na vzduchu snášejí teplotu do 250 °C a v inertní atmosféře dokonce až 400 °C.^[10]



Rovnice 10: Výroba silikonového oleje^[24]

Použití silikonových olejů je poměrně široké. Využívají se jako přenašeče tepla, hydraulické kapaliny, kapalná dielektrika, náplně vysokovakuových čerpadel. Vzhledem k jejich vlastnostem, jako je nesnášenlivost, hydrofobnost i vysoká tepelná odolnost, nacházejí své uplatnění jako separační prostředky při lisování a formování (k vymazávání lisovacích forem na mýdlo, při zpracovávání plastů a kaučuků, ale i pro vymazávání pekařských forem). Hydrofobního chování se využívá k výrobě hydrofobizačních přísad leštidel na automobily, nábytek aj.^[10]

Vysokoviskozní oleje se v podobě 10%ních roztoků v uhlovodících používají jako speciální aditiva nátěrových hmot. Silikonové oleje slouží jako odpěňovače vysoké účinnosti, jiné typy mohou své aplikace nalézt k odpěňování vodných systémů. Hlavní podmínkou účinnosti odpěňovače je jeho nerozpustnost v odpěňovaném médiu. Aby z odpěňovače nevznikl zpěňovač, využívají se oleje s takovým ředidlem, ve kterém se nerozpouštějí na pravý roztok. Významnou roli hrají v oftalmologii jako nitrooční tamponády, kde se hlavně využívá jejich fyziologické inertnosti. Vodoodpujicího efektu silikonových produktů se využívá i v kosmetickém průmyslu, a to při výrobě pleťových krémů.^[10]

3.1.1 Silikonové emulze

Jedná se o methylsilikonové oleje, které se vyrábí ze silikonových olejů, proto mají obdobné vlastnosti. Typicky obsahují vodu, silikonový olej a povrchově aktivní látku. K výrobě se používají přednostně neiontové emulgátory a prstencová dispergační čerpadla.^[18]

Vzhledem k tomu, že siloxanový řetězec není rozpustný ve vodě, musí se pečlivě dbát při výběru povrchově aktivních látek na jeho chemickou povahu a zařízení pro zpracování. Běžně se využívá homogenizátor s využitím mechanické energie, jedná se o zařízení umožňující vznik emulzí za vysokého tlaku (viz obrázek 7). Díky své struktuře patří emulze k flexibilním sloučeninám, také se vyznačují dobrou vodivostí a oxidační odolností vůči vnějším podmínkám.^[22]

Mají využití v mnoha oborech, aplikují se jako separátory ve zředěném stavu při lisování, odlévání a vstřikování součástí z kovů, plastů a pryží. Dále také na leštění a ochranu automobilů. Emulze se silikony se ve velkém měřítku používají v textilním průmyslu, k hydrofobizaci a zlepšení omaku tkanin. Nejvýznamnější z nich jsou často používané polyhydrogenmethylsiloxan a polydimethylsiloxan ve formě emulzí.^[10]



Obrázek 7: Homogenizátor pro výrobu emulzí^[31]

3.1.2 Silikonové pasty a tuky

Silikonové oleje lze převést do pastovitého stavu větším množstvím přídavku jemně disperzní kyseliny křemičité. Připravené silikonové pasty a tuky disponují výbornou odpudivostí vody, čímž je materiál chráněn také před korozi. Stejně jako ostatní materiály ze silikonu i tyto se vyznačují odolností proti vysokým teplotám a separačními účinky. Své uplatnění našly jako maziva v elektrotechnice na mazání elektrických kontaktů nebo kabelových spojů.^[8]

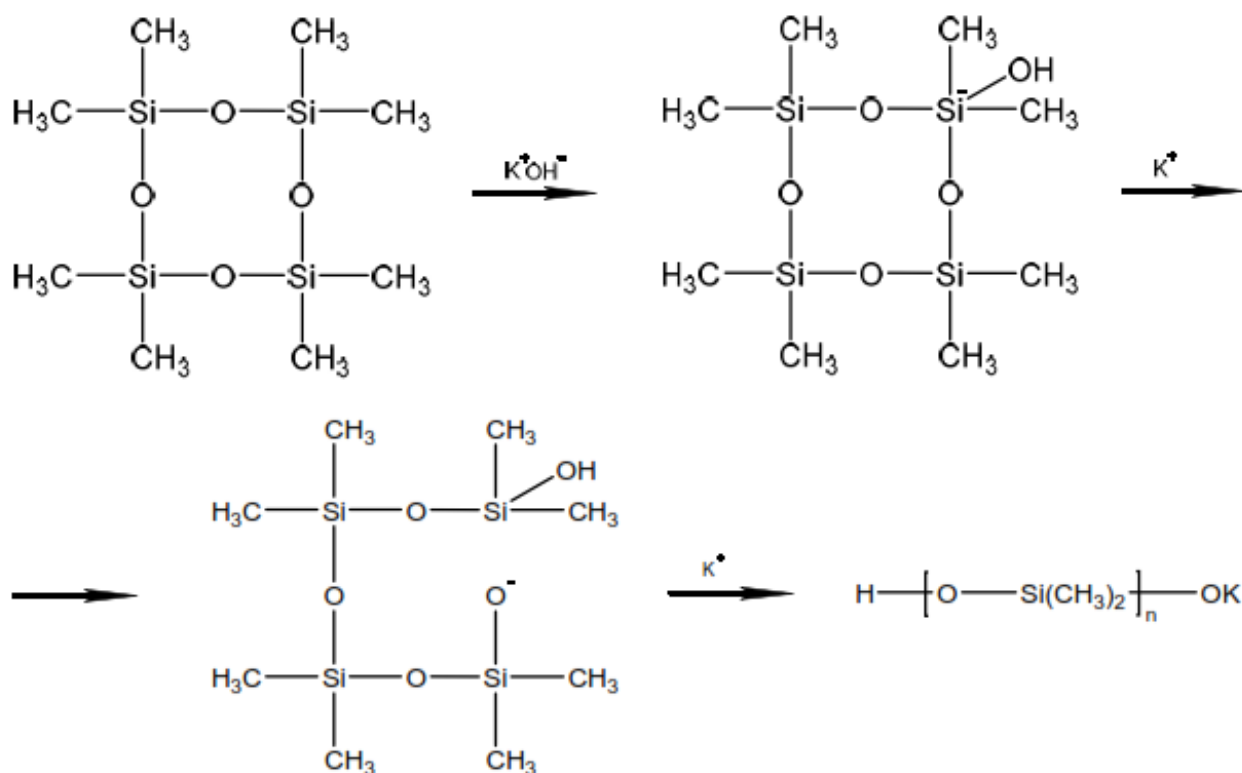
3.1.3 Silikonová maziva

Silikonová maziva jsou tvořena PDMS jako silikonové oleje, další důležitou složkou je však i plnidlo. Jsou považována za chemicky inertní vůči nejběžnějším činidlům a rozpouštědlům^[32]. Jejich příprava je založena na podobných metodách jako při výrobě silikonových olejů. Disponují výbornou odpudivostí vody, mají vynikající mazací a konzervační vlastnosti. Vyznačují se také velmi výbornými dielektrickými vlastnostmi^[13].

Použití nachází v různých odvětvích. Využívají se jako maziva pro dočasné těsnění spojů laboratorních skel. V elektrotechnice se jsou využívány na mazání přepínačů, elektrických kontaktů nebo kabelových spojů.^[13]

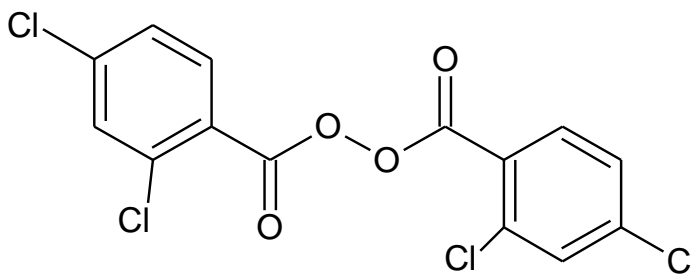
3.2 Silikonové kaučuky

Obecně se jedná o makromolekulární látky, které se v důsledku působení vnější síly stávají deformovatelnými. Po zániku deformačního napětí se navracejí k původním rozměrům a tvarům^[33]. Tato deformace se označuje jako pružná (elastická). Silikonové elastomery se skládají z dlouhých lineárních řetězců^[34]. Mezi silikonové elastomery se řadí kaučuky, jejichž příprava vychází z čistých cyklických siloxanů a to konkrétně z hexamethylcyclotrisiloxanu a oktamethylcyclotetrasiloxanu^[35]. Z těchto cyklických meziproductů se kaučukovité lineární polymery připravují alkalickou nebo kyselou polymerací. K tomu slouží KOH nebo směs síranu hlinitého a kyseliny sírové. Rovnice č. 11 popisuje použití KOH^[10].



Rovnice 11: Příprava lineárního kaučuku pomocí $\text{KOH}^{[10]}$

Tyto silikonové kaučuky jsou rozděleny na typy vulkanizovatelné při teplotách vyšších nebo na typy vulkanizovatelné za běžné normální teploty. To zároveň pod tlakem nebo naprosto bez tlaku. Kaučuky vulkanizovatelné za vyšších teplot využívají k vulkanizaci peroxidy, z nichž je dnes nejrozšířenější bis(2,4-dichlorbenzoyl)peroxid (viz obrázek 8). Tyto kaučuky se vyznačují jako bezbarvé, ještě tekoucí hmoty, rozpustné v benzenu, které jsou zpracovány prohnětením v hnětači nebo mezi studenými válci. Po následné vulkanizaci, která probíhá zpravidla pod tlakem 4 až 8 MPa při 110 °C, pokračuje vícedenní temperování při 150 až 200 °C. Tím jsou získány výrobky ze silikonové pryže.^[10]



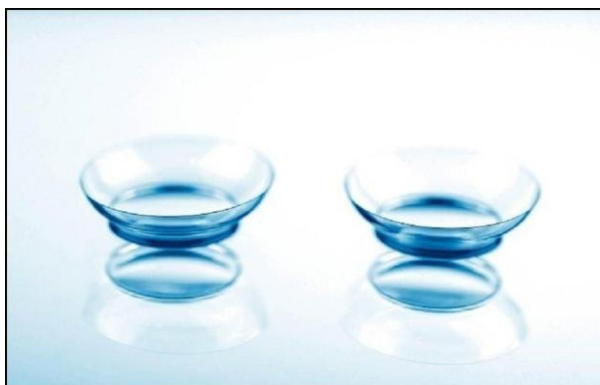
Obrázek 8: Struktura bis(2,4-dichlorobenzoyl)peroxidu^[36]

Při vulkanizaci za normální teploty jsou používány kapalné silikonové kaučuky schopné lití a natírání, zakončené hydroxylovými skupinami. Podle druhu a použití jsou rozlišovány dvousložkové a jednosložkové systémy. V procesu vytvrzování je kladen důraz na přítomnost vody, protože by suché kaučuky nevulkanizovaly. Vulkanizace za normální teploty probíhá velmi pomalu, proto se jako katalyzátor používá dibutylcindilaurát. Během procesu je využíváno i síťující činidlo. Rychlost vytvrzování může být ovlivněna stoupající teplotou a koncentrací vody, síťovadla a katalyzátoru. Pokud by došlo k úplnému vyloučení vody během procesu, vznikají jednosložkové systémy, které reagují teprve ve styku s vlhkostí vzduchu a podkladu.^[10]

Silikonové kaučuky se vyznačují velmi vysokou tažností a ohebností. Jedná se o nerozpustné látky, které jsou vysoce odolné vůči vnějším chemickým vlivům. Obecně lze říct, že vlastnosti elastomerů závisí především na výběru konkrétní pryžové sloučeniny, výrobním procese, tvaru a konstrukci výrobku^[36]. Mezi nejdůležitější vlastnosti kaučuků patří jejich odolnost vůči vysokým a nízkým teplotám, a to od -60 °C do 180 °C. Na horkém vzduchu (180 °C) se jejich elastické vlastnosti téměř nemění a mechanické vlastnosti jsou stejně tak dobré jako za obyčejné teploty. Nejlepších mechanických vlastností se dosahuje u silikonového kaučuku vulkanizovaného za tepla. Silikonové kaučuky odolávají účinkům slunečního záření, radiaci i řadě chemikálií. Za běžných ekologických podmínek vydrží několik desetiletí^[38].

Kaučuk vulkanizovaný za chladu je využíván zejména pro snímání otisků zubů, uměleckých předmětů. Mezi nejvýznamnějšího zástupce se řadí již zmíněný PDMS, vulkanizovaný při 20 °C, který byl aplikován s úspěchem na podešve kosmické obuvi pro chůzi na Měsíci, na rukavice kosmonautů a jako těsnění zvukotechnických zařízení.^[10]

Obecně se kaučuky používají jako těsnící a elektroizolační materiál pro speciální použití. Hlavní roli též hraje jejich biokompatibilita, které se hlavně využívá v medicíně aplikacích při výrobě implantátů nebo umělých srdečních chlopní^[39]. Z opticky čirého silikonového kaučuku se dají vyrábět měkké kontaktní čočky (viz obrázek 9), které musí být vysoce propustné pro kyslík a jejich povrch musí být hydrofilní^[40].



Obrázek 9: Měkké silikonové čočky^[74]

3.2.1 Silikonové tmely a lepidla

Pod pojmem silikonové tmely a lepidla si můžeme představit jednosložkové látky, které se vytvrzují za obvyklých teplot vlivem běžné vlhkosti vzduchu. Silikonové tmely disponují vynikající trvanlivostí a odolností vůči povětrnostním vlivům. Vyznačují se stejnou chemickou povahou jako siloxanové polymery, protože jejich základ tvoří PDMS. Mohou se lišit v trvanlivosti, která závisí v podstatě na tom, jaký katalyzátor a činidlo je použito při procesu vytvrzování. Silikonové tmely a lepidla odolávají působení teplot v širokém teplotním rozsahu. Udává se, že snesou teploty od -60 °C do $+260\text{ °C}$ ^[41]. Mezi jejich další vlastnosti patří výborná přilnavost ke sklu a k řadě kovů. Mají dostatečně elastické vlastnosti i pro lepení tepelně namáhavých konstrukčních materiálů^[43].

3.3 Silikonové pryskyřice

Silikonové pryskyřice se řadí mezi další důležitou kategorii silikonů. Jsou klasifikovány jako polyorganosiloxany obsahující rozvětvené zejména tri- a někdy tetrafunkční siloxanové skupiny. Díky vazbě Si-O, která se vyznačuje velmi vysokou energií, se jedná o stabilní sloučeniny. Obecně mají vysokou tepelnou odolnost, vydrží až 350 °C ^[44]. Oproti organickým pryskyřicím se vyznačují velmi nízkou relativní molekulovou hmotností 2000 až 5000. Disponují výjimečnou odolností vůči povětrnostním vlivům, ultrafialovému záření a také ozonu^[45].

Jsou připravovány na bázi polymethylsiloxanů nebo častěji smíšených polyfenylmethylsiloxanů během procesu vytvrzování. Obecně se jedná o převádění z lineárního do zesíťovaného stavu^[46]. Lze připravit řadu typů s různými vlastnostmi, a to různou kombinací výchozích dvoufunkčních a trojfunkčních methyl- a fenylchlorsilanů

za přítomnosti organických rozpouštědel. Aby došlo ke vzniku zesíťované makromolekuly, musí nejprve dojít k odpaření rozpouštědla a zahřívání na 220 až 240 °C po dobu 1 až 5 hodin. Přídavkem některých kovových solí, např. naftenátu olovnatého lze tuto poměrně dlouhou vypalovací dobu zkrátit^[10].

Čisté methyl- a methylfenylpryskyřice slouží jako suroviny pro laky a pojiva. V elektronickém průmyslu se používají jako izolační látky (lakované dráty) a jako pojiva slídových izolačních hmot. Své uplatnění nacházejí i při výrobě nátěrových hmot, které odolávají zvýšeným teplotám. Silikonové lakové filmy, které jsou charakterizovány vynikajícími separačními vlastnostmi, se používají pro lakování pekařských forem a plechů.^[10]

3.3.1 Silikonové gely

Pomocí adičního mechanismu za použití platinového katalyzátoru jsou syntetizovány silikonové gely, které jsou v podstatě lehce zesíťené silikonové kapaliny (viz obrázek 10). Vlastnosti jsou dány počtem reakcí a délkou řetězce PDMS. Pokud PDMS má nízkou molekulovou hmotnost a hustota reakce je vysoká, vytvoří se tuhý, téměř pevný gel. Pokud je PDMS s vysokou molekulovou hmotností a hustota reakce je nízká, vznikne měkký gel.^[47]

Co se vlastností týče, tyto gely se vyznačují nízkou toxicitou, vynikajícími dielektrickými vlastnostmi a odolností proti UV záření. Jsou tepelně odolné v rozmezí teplot od -45 °C do +150 °C. Díky jejich nízké viskozitě se snadno a rychle dávkuje. Tyto gely mají uplatnění v mnoha oborech, jejich využití bude popsáno blíže v kapitole 4.6.4.^[48]



Obrázek 10: Silikonový gel^[47]

4 POUŽITÍ SILIKONŮ

V dnešní době jsou pro každého z nás silikony brány jako samozřejmost. Setkáváme se s nimi všude kolem nás, jsou součástí léků, kosmetických či zdravotnických prostředků. Také se využívají v elektrotechnice, stavebnictví či chemickém průmyslu. S ohledem na jejich zajímavé vlastnosti jsou hojně využívány v již zmíněných odvětvích.^[49]

4.1 Kosmetika

Díky vyhlazujícím vlastnostem, kterými se silikony vyznačují, jsou silikonové oleje a emulze hojně využívány v kosmetických přípravcích. Existuje mnoho druhů silikonů, v kosmetice je lze poznat podle přípony na -cone, -thicone, -thiconol, -siloxane nebo -silane.^[50]

První zmínka o silikonech jako součásti ochranných kožních krémů pochází z padesátých let, kdy byl poprvé využit PDMS. Od té doby se jejich používání stále zvyšovalo a byly přidávány do antiperspirantů. Jejich používání v pleťové a především vlasové kosmetice má několik důvodů, dodávají vlasům sametovou texturu, vyhlazují povrch, usnadňují aplikaci a rozmazávání a také jsou velmi dobře snášeny pokožkou. Vzhledem k těmto vlastnostem se jich využívá nejen ve vlasové kosmetice, ale i jako součást make-upů a krémů. Příkladem silikonu, nacházejícího se v šamponu 2v1, je dimethicon s vysokou molekulovou hmotností, který se stal velmi účinnou složkou z hlediska povrchového nanášení a změn charakteristik povrchu vlasů. U tohoto typu silikonu bylo pozorováno zlepšení povrchových kinetických vlastností.^[51]

Jako každý přípravek má své výhody i nevýhody. Z ekonomického hlediska se silikony řadí mezi dražší varianty oproti kvalitním přírodním surovinám. Dlouhodobé používání těchto přípravků může vyvolat i alergické reakce. Na druhou stranu lze říct, že za výhodu je považována jejich jemnost, hebkost a lesk, které lze dosáhnout při aplikacích šamponů nebo kondicionérů 2v1.^[50]

4.2 Elektrotechnika

Silikony našly své uplatnění i v elektrotechnickém průmyslu zejména pro svou vysokou elektrickou izolační schopnost. Toho se využívá hlavně v kabelovém průmyslu při výrobě koncovek vodičů nebo kabelových spojek, kde je konkrétně používán zesíťovaný silikonový gel. Protože jsou silikony také chemicky a tepelně odolné, prodlužují životnost tvrdých elektronických výrobků i za extrémních podmínek.^[52]

Obecně se silikony přicházejí do styku každý den, aniž bychom si to uvědomovali. Procesory, LED zařízení a sluchátka jsou také tvořeny ze silikonových materiálů, a to zejména z tepelně vodivých silikonových lepidel. Silikony pro elektroniku nabízejí mnoho forem materiálů, umožňují nám pracovat rychleji a efektivněji s elektronickými zařízeními.^[52]

4.3 Stavebnictví

Ve stavebnictví jsou silikony také důležité, jsou odolné proti povětrnostním vlivům, prodlužují životnost budov a snižují náklady na životní prostředí. Například silikonové těsnicí hmoty mají dlouhou přilnavost, kompatibilitu a pevnost potřebnou pro konstrukční zasklení a aplikace ochranného zasklení. Před čtyřiceti lety byly poprvé aplikovány ve stavebnictví, v dnešní době se nacházejí v různých formách, od pastovitých materiálů až po tekutá lepidla (viz obrázek 11). Díky elastomernímu charakteru a chemické adhezi silikonové vazby jsou silikonové fasádní nátěrové hmoty používány pro ochranu budov proti vniknutí vzduchu, vody nebo větru. Zlepšují také tepelnou a zvukovou izolaci a tím přispívají k velkým úsporám energie.^[53]



Obrázek 11: Univerzální silikonové lepidlo^[54]

4.4 Textilní průmysl

Po celém světě výrobci textilií využívají osvědčenou technologii silikonových povrchových úprav k výrobě látek, oblečení a sportovního zboží určeného pro každodenní použití. Díky silikonovým úpravám povrchů látek získávají módní textilie širokou škálu výhod. Silikony dodávají jemnost, zlepšují pevnost a odolnost proti oděru. Mohou také zlepšit vodoodpudivost nebo snížit absorpci vody. Díky silikonům se oblečení stává stylovějším, pohodlnějším a jednodušším.^[54]

Co se týká silikonových povlaků tkanin, udržují pružnost a stabilitu v širším rozmezí teplot než organické povlaky. Dodávají látkám jedinečnou ochranu proti slunci, větru a vlhkosti, čehož se využívá při výrobě stanů a různých dalších materiálů pro stanování.^[54]

Při zpracování textilií dochází ke vzniku pěny, která snižuje efektivitu výroby. K zabránění vzniku této pěny se využívají silikonové odpěňovače.^[54]

4.5 Potravinářský průmysl

Silikonové pryskyřice mají velmi široké uplatnění i v potravinářském průmyslu díky odolnosti vůči vysokým teplotám a nelepivým, inertním vlastnostem.^[56]

Silikonové výrobky, které přicházejí do kontaktu s potravinami, musí splňovat vysoce kvalitní a bezpečnostní normy. Vzhledem k tomu, že silikon je ohebný, využívá se tohoto ideálního materiálu pro použití v kuchyni, kde se setkáváme denně se silikonovým kuchyňským náčiním, které se pro nás stává velmi snadno použitelným pomocníkem při pečení, vaření nebo konzumaci jídla. Příkladem jsou formy na pečení, kuchyňské rukavice, špachtle, misky na potraviny, ale i dětské lahvičky pro kojence (viz obrázek 12).^[57]



Obrázek 12: Kuchyňské silikonové rukavice^[58]

4.6 Silikony pro medicínální aplikace

Vzhledem k tomu, že silikony disponují svými jedinečnými vlastnostmi, našly široké uplatnění i ve zdravotnictví. Vyznačují se svoji biokompatibilitou a inertností. Biokompatibilita je dána jejich chemickou stabilitou, nízkou povrchovou energií a jejich hydrofobicitou^[15]. Biokompatibilita je schopnost materiálu vyvolávat přijatelnou odezvu hostitele při dané aplikaci nebo také schopnost vzájemné snášenlivosti látek (zejména materiálů) v biologickém prostředí.

4.6.1 Stomatologie

Silikony se často využívají v zubním lékařství, kde jsou využívány jako silikonové otiskovací hmoty, které se dělí podle typu tuhnutí na C-silikony a A-silikony (viz obrázek 13). C-silikony značí starší typ kondenzačních silikonů, jedná se o polydimethylsiloxany s volnými hydroxylovými skupinami a plnivem, kterým může být TiO_2 , ZnO nebo silikát. Kondenzační silikony jsou dodávány ve čtyřech viskozitách jako tmely a krémy, využívají se ve fixní protetice. Postupem času byly C-silikony nahrazeny A-silikony, které jsou oproti nim dražší, ale za to se vyznačují vyšší pevností a jedná se o novější typ.^[58]



Obrázek 13: Silikonové otiskovací hmoty^[60]

4.6.2 Dermatologie

V dermatologii jsou využívány silikonové oleje, které jsou součástí zejména kožních masek a krémů. Využívají je pacienti s dermatologickými problémy, např. lidé trpící vyrážkami nebo různými vředy vyskytujícími se na povrchu kůže. Silikony umožňují chránit pokožku a zároveň ji hojit. Nedoporučuje se, aby mast obsahující silikonový olej přišla do přímého kontaktu s očima.^[60]

4.6.3 Oftalmologie

Oftalmologie je obor medicíny, specializující se na prevenci, diagnostiku a léčbu onemocnění očí a jejich jednotlivých součástí. Vzhledem k tomu, že silikonové oleje jsou netoxické sloučeniny, jsou řazeny mezi velmi důležité nástroje ve vitreoretinální chirurgii. V podstatě jsou používány jako nitrooční tamponáda vzhledem k tomu, že jsou schopné udržovat adhezi mezi sítnicí a retinálním pigmentovým epitelem. První zmínka o využití silikonového oleje v oftalmologii byla v roce 1996, od té doby se jeho aplikování zvýšilo.^[62]

V dnešní době existuje řada lidí, kteří absolvovali operaci očí a mají místo sklivce silikonový olej. Jsou to především lidé po operaci odchlípené sítnice, po operaci sítnice poškozené cukrovkou anebo po operaci vážného očního úrazu.

V tomto případě je silikonový olej vhodný na to, aby byl schopen nahradit odstraněný sklivce a schopen šetrně přitlačit poškozenou sítnici k jejímu podkladu do doby, než se zahojí. Mohou nastat i případy, kdy místo silikonového oleje stačí aplikovat expanzivní plyn, ale o tom rozhoduje operátor na základě nitroočního nálezu a průběhu operace. Zajímavostí je, že expanzivní plyn se samo vstřebává, ale u silikonového oleje to tak není. Jakmile dojde ke zhojení sítnice po několika měsících, olej je zpravidla z oka odstraněn. Ale mohou nastat i závažné případy, kdy olej je v oku trvale ponechán a neodstraňuje se.^[62]

Aplikace se provádí pomocí injekční stříkačky připojené k čerpadlu, které řídí chirurg. Existují 3 chirurgické techniky aplikování silikonového oleje do oka, přičemž nejvíce osvědčenou technikou je tzv. přímá výměna. Na druhou stranu pokud dochází k odstraňování silikonového oleje, zde se uplatňuje výhodnější technika odstraňování a to pomocí tříportového systému.^[63]

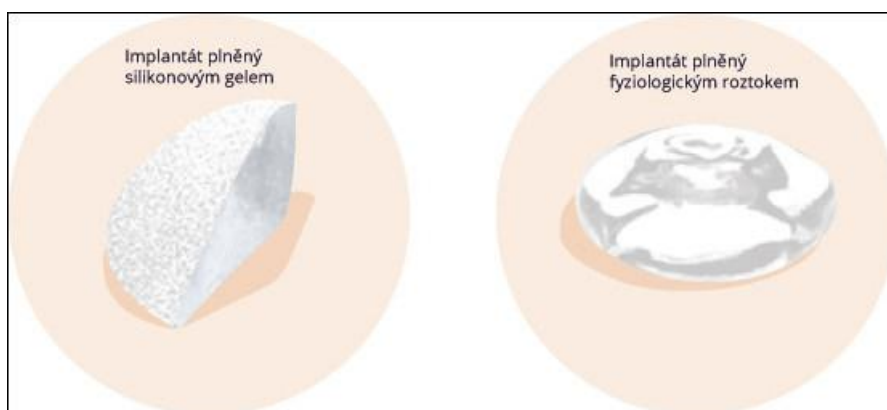
4.6.4 Plastická chirurgie

V dnešní době je řada žen, které uvažují o zvětšení poprsí, tzv. augmentaci, a s tím jsou též spojené silikony, protože právě prsní implantáty jsou tvořeny silikonovými gely^[64]. Plastické operace prsou už nejsou vzácností, protože uplynulo víc jak 50. let od první implantace. Implantace prsů je schválena u žen starších 22 let^[65].

Pojem zvětšení prsou zahrnuje chirurgické umístění silikonového implantátu pod prsní tkáň. Alternativně může být i umístěn pod hrudní svaly za prsy^[66]. Prsní implantáty jsou vyrobeny ze silné silikonové vnější vrstvy a mohou být plněny dvěma typy náplní: silikonovým gelem, anebo fyziologickým roztokem (viz obrázek 14)^[67]. Oba typy mají své výhody i nevýhody, které jsou součástí tabulky č. 3^[68].

Implantáty jsou na trh uváděny v různých velikostech, tloušťkách a tvarů. Existuje pět druhů implantátů plněné silikonovým gelem, které byly schváleny FDA.^[69]

Obecně je známo, že prsní implantáty nejsou celoživotní záležitostí, po uplynutí určité doby je zapotřebí je odstranit nebo nahradit znovu, jinak by mohlo dojít ke komplikacím a nežádoucím účinkům. Mezi nejčastější komplikace patří prasknutí implantátu, zvrásnění, asymetrie, zjizvení, bolest nebo dokonce infekce.^[70]



Obrázek 14: Dva typy náplní implantátů^[67]

Tabulka 3: Výhody a nevýhody implantátů^[68]

Silikonové implantáty	Implantáty plněné fyziologickým roztokem
Vypadají přirozeně. Silikon je daleko více podobný struktuře prsní tkáně, a proto je jeho vzhled přirozený.	Jeho přirozený vzhled je horší.
Ruptura se hůře diagnostikuje.	Ruptura se odhalí hned. Prsní implantát se náhle zmenší.
U objemnějších implantátů je jizva větší.	Jizvy jsou menší i u větších objemů implantátů (naplnění až po implantaci).
Únik obsahu není tak častý.	Častější únik obsahu tekutiny přes chlopně, kterými se plní.
Při pohybu nedochází ke zvukovým fenoménům.	Některé pacientky pozorují něco jako "žbluňkání".
Při úniku gelu vznikají zánětlivé granulomy a mohou být postiženy i uzliny.	Při úniku se solný roztok normálně vstřebá okolními tkáněmi.
	Komplikace zanesení infekce do nitra implantátů při napouštění.

Silikony našly své uplatnění nejen v prsních implantátech, ale i jako zdravotnické prostředky, včetně respiračních zařízení (viz obrázek 15). Používají se i k výrobě protéz nebo silikonových kapslí umístěných pod kůží^[71]. Mezi nejčastěji vyráběné protézy patří silikonové protézy prstů, které nejsou tak známé jako silikonové implantáty, ale jejich význam je velký. Při výrobě je potřeba dbát na velké množství detailů, co se týká barvy pleti, čáry, které se objevují pod každým kloubem a vzoru prstů^[72].

Dále existuje celá řada kosmetických procedur, při kterých se využívá silikonový olej, například při zvětšení rtů, léčba jizev, vyhlazení vrásek.^[41]



Obrázek 15: Kyslíková maska určená pro děti^[73]

ZÁVĚR

V bakalářské práci jsou shrnuty informace o struktuře, vlastnostech, výrobě a použití silikonů. Jedná se o kvalitní polymery s vynikajícími vlastnostmi, které nacházejí širokou škálu uplatnění v mnoha oborech (od medicínálních aplikací až po elektrotechniku).

Mezi vlastnosti silikonů (tj. polyorganosiloxanů) patří velmi dobrá tepelná stabilita, biokompatibilita, odolnost vůči povětrnostním podmínkám a ultrafialovému záření. Mezi výhody je řazena i jejich fyziologická inertnost, která je využívána nejvíce v lékařství. V medicínálních aplikacích jsou hojně využívány jako složka různých výrobků: sond, katétrů, povrchů injekčních jehel a kardiostimulátorů, chirurgických rukavic i obvazů. V oboru plastické chirurgie mají své uplatnění silikony jako chirurgické implantáty (kontaktní čočky, umělé zvětšování ženských prsou, umělé srdeční chlopně aj.)

Výroba silikonů patří k náročnějším procesům, protože zahrnuje několik komplikovanějších kroků. Samotná výroba silikonů je provozována ve víceúčelových zařízeních, které využívají kontinuální výrobní operace. Uváděny jsou nejvíce průmyslově využívané procesy a to přímá syntéza, Grignardova metoda, polymerace a polykondenzace. Z ekologického hlediska se jedná o nejméně toxické polymery, proto jsou vzhledem k životnímu prostředí řazeny k velmi vhodným materiálům. Jen při výrobě těchto látek se musí dbát na speciální bezpečnostní předpisy, protože se pracuje s vysoce agresivními a jedovatými vstupními látkami. Co se týká výroby silikonů v budoucnosti, měly by být připravovány novými ekologickými a bezpečnými technologickými postupy. Zároveň by měl být kladen důraz na volbu méně ekonomicky náročných výchozích látek.

S ohledem na unikátní kombinaci vlastností a variabilitu silikonových materiálů se jejich aplikace bude pravděpodobně nadále rozšiřovat, protože jejich jedinečnost v souhrnu všech vlastností jen tak lehce jiný materiál nebude schopný nahradit.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] TAMBE, N., J. CAO, K. XU & J. A. WILLOUGHBY. Surface design, fabrication and properties of silicone materials for use in tissue engineering and regenerative medicine. *Concise Encyclopedia of High Performance Silicones*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2014. s. 355-369. ISBN 9781118938478.
- [2] KUČERA, M. *Makromolekulární chemie: Synthesa makromolekul*. Brno: VUTIUM, 1999. 157 s. ISBN 80-214-1330-1.
- [3] Silicones. *The Essential Chemical Industry* [online]. CIEC Promoting Science at the University of York. © 2017 [cit. 2017-01-19]. Dostupné z: <http://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/silicones.html>
- [4] ZULEHNER, W., B. NEUER a G. RAU. Silicon. In: ELVERS, B., ed. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th completely rev. Ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2011, s. 573. Vol. 32. ISBN 978-3-527-32943-4.
- [5] COLAS, A. Silicones: Preparation, properties and performance. Corning Dow. Life Sciences, 2005. **8** (30), s. 847-852. ISSN 0771-730X.
- [6] Silicones. *The Free Dictionary by Farlex* [online]. The Gale Group, © 2010 [cit. 2017-05-08]. Dostupné z: <http://encyclopedia2.thefreedictionary.com/Silicones>
- [7] BRYDSON, J. A. *Plastics materials*. 7th ed. Boston: Butterworth-Heinemann, 1999. 818 s. ISBN 0-7506-4132-0.
- [8] BÜCHNER, W., SCHLIEBS, R., G. WINTER a K. H. BÜCHEL. *Průmyslová anorganická chemie*. SNTL, Praha 1991.
- [9] MCGREGOR, K. R. Structure a properties. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 1954, **46**(11), s. 2323-2325. ISSN 1226-086X.

- [10] MLEZIVA, J. a J. ŠŇUPÁREK. *Polymery-výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: SOBOTÁLES, 2000. 537 s. ISBN 80-85920-72-7.
- [11] MEALS, R. N. Silicones. *Annals of the New York Academy of Sciences* [online]. 1965, **125**(1), s. 137-146 [cit. 2017-05-19]. DOI: 10.1111/j.1749-6632.1965.tb45384.x. ISSN 0077-8923. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1749-6632.1965.tb45384.x>
- [12] YILGÖR, E. a I. YILGÖR. Silicone containing copolymers: Synthesis, properties and applications. *Progress in Polymer Science* [online]. 2014, **39**(6), s. 1165-1195 [cit. 2017-04-19]. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.11.003. ISSN 0079-6700. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S007967001300141X>
- [13] BAŽANT, V., V. CHVALOVSKÝ a J. RATHOVSKÝ. *Silikony-organokřemičité sloučeniny, jejich příprava, vlastnosti a použití*. SNTL. Praha 1954.
- [14] FIRTH, J. B. A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry. *Journal of the Society of Chemical Industry* [online]. 1930, **49**(44), s. 908-908 [cit. 2017-05-07]. DOI: 10.1002/jctb.5000494403. ISSN 0368-4075. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jctb.5000494403>
- [15] COLAS, A. a J. CURTIS. *Silicone biomaterials: history and chemistry*. Biomaterials science: an introduction to materials in medicine, 2004, **2**, s. 80-85 [cit. 2017-04-07]. ISSN 0521-6901.
- [16] PEARCE, Ch. A. *Silicon chemistry and applications*. London: The Chemical Society, 1972. ISBN 0-85404-022-6.
- [17] PROKOPOVÁ, I. *Makromolekulární chemie*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2007. ISBN 978-80-7080-662-3.

- [18] O'LENICK, A. J. Silicones—Basic chemistry and selected applications. *Journal of Surfactants and Detergents* [online]. 2000, **3**(2), s. 229-236 [cit. 2017-05-19]. DOI: 10.1007/s11743-000-0130-3. ISSN 1097-3958. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11743-000-0130-3>
- [19] ŠKEŘÍK, J. *Plasty v elektorechnice a elektronice*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1991. 514 s. ISBN 80-030-0657-0.
- [20] COLAS, A. Silicone elastomers in medical applications. In: *Silicone elastomers 2008: Second International Conference, 12th-13th March 2008, Munich, Germany: conference proceedings*. Shawbury, U. K.: Smithers Rapra, 2008, s. 1-18.
- [21] OWEN, M. J. The Surface Activity of Silicones: A Short Review. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* [online]. 1980, **19**(1), s. 97-103 [cit. 2017-05-18]. DOI: 10.1021/i360073a023. ISSN 0196-4321. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/i360073a023>
- [22] SOMASUNDARAN, P., S. C. MEHTA a P. PUROHIT. Silicone emulsions. *Advanced in Colloid and Interface Science* [online]. 2006, **128-130**, s. 103-109 [cit. 2017-03-19]. DOI: 10.1016/j.cis.2006.11.023. ISSN 0001-8686. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0001868606002077>
- [23] Silicones. *PROJECT GUTENBERG SELF-PUBLISHING PRESS* [online]. World Library Foundation, © 2017 [cit. 2017-03-11]. Dostupné z: <http://self.gutenberg.org/articles/Silicones>
- [24] SMITH, J. C. B. Analysis of organo-silicon compounds, with special reference to silanes and siloxanes. A review. *The Analyst* [online]. 1960, **85** (1012), s. 465-474 [cit. 2017-03-19]. DOI: 10.1039/an9608500465. ISSN 0003-2654. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=an9608500465>

- [25] LIU, M., RAGHEB, A., M. BROOK a P. ZELISKO. Preparation and Applications of Silk one Emulsions Using Biopolymers. *Colloidal Biomolecules, Biomaterials, and Biomedical Applications* [online]. 2003, **116**, s. 309-327 [cit. 2017-03-20]. ISSN 0081-9603.
- [26] DIXIT, N. a D. S. KALONIA. Silicone Oil in Biopharmaceutical Containers: Applications and Recent Concerns. *Concise Encyclopedia of High Performance Silicones* [online]. 2014, s. 381 [cit. 2017-03-18]. ISBN 9781118938478.
- [27] BARCA, F., T. CAPOROSI a S. RIZZO. Silicone Oil: Different Physical Properties and Clinical Applications. *BioMed Research International* [online]. 2014, **2014**, s. 1-7 [cit. 2017-03-18]. DOI: 10.1155/2014/502143. ISSN 2314-6133. Dostupné z: <https://www.hindawi.com/journals/bmri/2014/502143/>
- [28] O'LENICK, A. J. Basic silicone chemistry. *Silicone Spectator* [online]. 2009, s. 1-23 [cit. 2017-03-18].
- [29] What is silicones? *SiSiB Silicones®* [online]. PCC group, © 2014. [cit. 2017-03-19]. Dostupné z: http://powerchemcorp.com/silanes/what_is_silicones.html
- [30] SHIN-ETSU SILICONE GLOBAL. *Silicone fluids. Shin-Etsu Silicone* [online]. Shin-Etsu Chemical Co., © 2017 [cit. 2017-03-19]. Dostupné z: <https://www.shinetsusilicone-global.com/products/type/oil/index.shtml>
- [31] Nádrže s míchadly pro míchání kapalin, emulzí, suspenzí. *Homogenizatory.cz* [online]. MIX TECHNOLOGIE s.r.o., © 2017 [cit. 2017-05-26]. Dostupné z: <http://www.homogenizatory.cz/produkty-menu/produkty-nadrze-s-michadly>
- [32] HAIDUC, I. Silicone Grease: A Serendipitous Reagent for the Synthesis of Exotic Molecular and Supramolecular Compounds. *Organometallics* [online]. 2004, **23**(1), s. 3-8 [cit. 2017-04-20]. DOI: 10.1021/om034176w. ISSN 0276-7333. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/om034176w>

- [33] DUCHÁČEK, V. Termoplastické elastomery - moderní polymerní materiály. *Chemické Listy*. 1997, **91** (1), s. 23-29. ISSN 0009-2770.
- [34] MLEZIVA, J. *Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. Přerac. Vyd. Praha: Sobotáles, 2000. 537 s. ISBN 80-859-2072-7.
- [35] SHANKS, R. A. a I. KONG. General purpose elastomers: structure, chemistry, physics and performace. *Advances in Elastomers I* [online]. 2013, **11**, s. 11-45 [cit. 2017-04-09]. DOI: 10.1007/978-3-642-20925-3_2. ISSN 1869-8433. Dostupné z: http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-20925-3_2
- [36] 2,4-dichlorobenzoyl peroxide. *Chemical Book* [online]. ChemicalBook s.r.o., © 2016 [cit. 2017-05-26]. Dostupné z: http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB7250299.htm
- [37] WANG, S., LONG, C., WANG, X., Q. LI a Z. QI. Synthesis and properties of silicone rubber/organomonthmorillonite hybrid nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 1998, **69**(8), s. 1557-1561 [cit. 2017-05-19]. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19980822)69:8<1557::AID-APP10>3.0.CO;2-S. ISSN 1097-4628. Dostupné z: [http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/\(SICI\)10974628\(19980822\)69:8%3C1557::AID-APP10%3E3.0.CO;2-S/full](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)10974628(19980822)69:8%3C1557::AID-APP10%3E3.0.CO;2-S/full)
- [38] Elastomeric materials. *Tut.fi* [online]. Tampere University of Technology, © 2007. [cit. 2017-04-08]. Dostupné z: https://www.tut.fi/ms/muo/vert/6_elastomeric_materials/
- [39] YODA, R. Elastomers for biomedical applications. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition* [online]. 1998, **9**(6), s. 561-626 [cit. 2017-05-19]. DOI: 10.1163/156856298X00046. ISSN 0920-5063. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1163/156856298X0004>
- [40] HRON, P. Hydrophilisation of silicone rubber for medical applications. *Polymer international*. 2003, **52** (9), s. 1531-1539 [cit. 2017-05-09]. ISSN 0959-8103.

- [41] VAN DEN KERCKHOVE, E., STAPPAERTS, K., BOECKX, W., VAN DEN HOF, B., MONSTREY, S., A. VAN DER KELEN a J. DE CUBBER. Silicones in the rehabilitation of burns: a review and overview. *Burns* [online]. 2001, **27**(3), s. 205-214 [cit. 2017-05-18]. DOI: 10.1016/S0305-4179(00)00102-9. ISSN 0305-4179. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0305417900001029>
- [42] DE BUYL, F. Silicone sealants and structural adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives*[online]. 2001, **21**(5), s. 411-422 [cit. 2017-04-19]. DOI: 10.1016/S0143-7496(01)00018-5. ISSN 0143-7496. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0143749601000185>
- [43] GUTOWSKI, W. S., L. RUSSEL a A. CERRA. New tests for adhesion of silicone sealants. *Construction and Building Materials* [online]. 1993, **7**(1), s. 19-25 [cit. 2017-04-20]. ISSN 0950-0618.
- [44] Silicone Resins. *Wacker* [online]. Wacker Chemie AG, © 2017 [cit. 2017-04-13]. Dostupné z: https://www.wacker.com/cms/en/products/product_groups/silicone_resins.jsp
- [45] MAYER, H. The chemistry and properties of silicone resins. *Surface Coatings International* [online]. 1999, **82**(2), s. 77-83 [cit. 2017-04-12]. DOI: 10.1007/BF02692627. ISSN 1356-0751. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF02692627>
- [46] DUCHÁČEK, V. *Polymer: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 3., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2011. 276 s. ISBN 978-80-7080-788-0.
- [47] Silicone gels-structure and properties. *DOW CORNING* [online]. Dow Corning Corporation, © 2017 [cit. 2017-04-20]. Dostupné z: <http://www.dowcorning.com/content/discover/discovertoolbox/forms-gels-structure.aspx>

- [48] PERKINS, K., R. B. DAVEY a K. A. WALLIS. Silicone gel: a new treatment for burn scars and contractures. *Burns* [online]. 1983, **9**(3), s. 201-204 [cit. 2017.05-19]. DOI: 10.1016/0305-4179(83)90039-6. ISSN 0305-4179. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0305417983900396>
- [49] Silicone. *Chemistry Explained* [online]. Advameg, © 2017 [cit. 2017-05-08]. Dostupné z: <http://www.chemistryexplained.com/Ru-Sp/Silicone.html>
- [50] What is Silicone and is it bad for your skin? *Mywomenstuff.com* [online]. My women stuff, © 2017 [cit. 2017-04-21]. Dostupné z: <http://www.mywomenstuff.com/2008/09/what-is-silicone-and-is-it-bad-for-your-skin>
- [51] YAHAGI, K. Silicones as conditioning agents in shampoos. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists* [online]. 1992, **43**(5), s. 275-284 [cit. 2017-05-19]. Dostupné z: <http://journal.scconline.org/abstracts/cc1992/cc043n05/p00275-p00284.html>
- [52] Silicone Electronic Solutions. *DOW CORNING* [online]. Dow Corning Corporation, © 2017 [cit. 2017-04-22]. Dostupné z: <http://www.dowcorning.com/content/discover/discovershowcase/electronics.aspx>
- [53] Silicone for the Construction Industry. *DOW CORNING* [online]. Dow Corning Corporation, © 2017 [cit. 2017-04-22]. Dostupné z: <http://www.dowcorning.com/content/discover/discovershowcase/construction.aspx>
- [54] Tmely a silikony. *Den Braven* [online]. Den Braven Czech and Slovak a.s., © 2017 [cit. 2017-05-26]. Dostupné z: <http://www.denbraven.cz/silikony-elasticke-tmely/0452-univerzalni-silikon-49-cz63.html>
- [55] Silicone for Fabrics – Clothing and Coatings. *DOW CORNING* [online]. Dow Corning Corporation, © 2017 [cit. 2017-04-22]. Dostupné z: <http://www.dowcorning.com/content/discover/discovershowcase/textiles.aspx>
- [56] Food&Beverage. *Silicone Engineering Ltd* [online]. Silicone Engineering, © 2017 [cit. 2017-04-22]. Dostupné z: <http://silicone.co.uk/markets/food-and-drink/>

- [57] Silicones in food. CES-*SILICONES EUROPE* [online]. CES, © 2016 [cit. 2017-04-22]. Dostupné z: <http://www.silicones.eu/silicones-uses/silicones-in-food>
- [58] Plasty. *Doma24.cz* [online]. AZM s.r.o., © 2017 [cit. 2017-05-26]. Dostupné z: <http://www.doma24.cz/azm/eshop/38-1-PLASTY/0/5/1588-Kuchynske-rukavice-silikonove-26-x-14-cm>
- [59] MAZÁNEK, J. a kolektiv. *Zubní lékařství: Propedeutika*. Praha: GRADA Publishing a.s., 2014. 604 s. ISBN 978-80-247-3534-4.
- [60] Silikonové otiskovací hmoty. *WestMedical* [online]. West Medical s.r.o., © 2017 [cit. 2017-05-26]. Dostupné z: <http://eshop.westmedical.cz/otiskovaci-hmoty-pristroje-a-prislusenstvi/c-silikonove-otiskovaci-hmoty/>
- [61] MORROW, G. The use of silicones to protect the skin. *California Medicine* [online]. 1954, **80**(1), s. 21-22 [cit. 2017-04-26]. ISSN 0963-5873.
- [62] BARCA, F., T. CAPOROSSI a S. RIZZO. Silicone Oil: Different Physical Properties and Clinical Applications. *BioMed Research International* [online]. 2014, **2014**, s. 1-7 [cit. 2017-04-26]. DOI: 10.1155/2014/502143. ISSN 2314-6133. Dostupné z: <https://www.hindawi.com/journals/bmri/2014/502143/>
- [63] NARINS, R. S. a K. BEER. Liquid Injectable Silicone: A Review of Its History, Immunology, Technical Considerations, Complications, and Potential. *Plastic and Reconstructive Surgery* [online]. 2006, **118**(3S), s. 77S-84S [cit. 2017-05-19]. DOI: 10.1097/01.prs.0000234919.25096.67. ISSN 0032-1052. Dostupné z: <http://content.wkhealth.com/linkback/openurl?sid=WKPTLP:landingpage&an=00006534-200609011-00012>
- [64] EVANS, J. G. Silicones for medical application. *Plastic and Reconstructive Surgery* [online]. 1975, **56**(4), s. 474 [cit. 2017-05-18].

- [65] MULLISON, E. G. Silicones and Their Uses in Plastic Surgery. *Archives of Otolaryngology - Head and Neck Surgery* [online]. 1965, **81**(3), s. 264-269 [cit. 2017-05-19]. DOI: 10.1001/archotol.1965.00750050273017. ISSN 0886-4470. Dostupné z: <http://archotol.jamanetwork.com/article.aspx?articleid=599175>
- [66] HABAL, M. B. The Biologic Basis for the Clinical Application of the Silicones. *Archives of Surgery* [online]. 1984, **119**(7), s. 843-848 [cit. 2017-05-19]. DOI: 10.1001/archsurg.1984.01390190081019. ISSN 0004-0010. Dostupné z: <http://archsurg.jamanetwork.com/article.aspx?doi=10.1001/archsurg.1984.01390190081019>
- [67] Plastické operace prsou. *GermanMed CLINIC* [online]. German Med Clinic s.r.o., © 2017 [cit. 2017-04-27]. Dostupné z: <http://germanmedclinic.cz/cs/zakroky/plasticke-operace-prsou-zakladni-informace>
- [68] Srovnání prsních implantátů plněných silikonem s implantáty plněnými fyziologickým roztokem. *ESTHETICON* [online]. Estheticon, © 2017 [cit. 2017-04-27]. Dostupné z: <http://www.plasticka-chirurgie.info/novinky/srovnani-prsnich-implantatu>
- [69] Silicone gel-filled breast implants. *U. S. FAD* [online]. U. S. Food & Drug Administration, © 2017 [cit. 2017-04-27]. Dostupné z: <https://www.fda.gov/MedicalDevices/ProductsandMedicalProcedures/ImplantsandProsthetics/BreastImplants/ucm063871.htm>
- [70] DANIELS, A. U. Silicone breast implant materials. *Swiss Medical Weekly* [online]. 2012, **142** (w13614), s. 1-12 [cit. 2017-04-28]. DOI: 10.4414/smw.2012.13614. ISSN 1424-7860. Dostupné z: <http://doi.emh.ch/smw.2012.13614>
- [71] MULLISON, E. G. Silicones as artificial internal tissue and organ substitutes. *Annals of the New York Academy of Sciences* [online]. 1964, **120**(1), s. 540-544 [cit. 2017-05-19]. DOI: 10.1111/j.1749-6632.1964.tb34751.x. ISSN 0077-8923. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1749-6632.1964.tb34751.x>

- [72] Cosmetic Surgery: Silicone use in today's health industry. *HEALTH* [online]. Times Internet, © 2017 [cit. 2017-04-28]. Dostupné z: <http://www.indiatimes.com/health/healthyliving/cosmetic-surgery-silicone-use-in-todays-health-industry-241087.html>
- [73] Kyslíkaté masky. *Zdravotnickýdům.cz* [online]. Zdravotnický dům s.r.o., © 2015 [cit. 2017-04-29]. Dostupné z: <http://zdravotnickydum.cz/277-kyslikove-masky>
- [74] Historie kontaktních čoček od skla až po Wichterleho. *Cocky.cz* [online]. Venturia s.r.o., © 2009 [cit. 2017-05-29]. Dostupné z: <http://www.cocky.cz/clanky/kontaktni-cocky/historie-kontaktnich-cocek>